



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Aditivado
com Aminas Aromáticas**

GABRIELLY DOS SANTOS MACIEL



João Pessoa – PB – Brasil

Julho – 2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Aditivado
com Aminas Aromáticas**

Gabrielly dos Santos Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Neide Queiroz

João Pessoa – PB – Brasil

Julho – 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M 114e Maciel, Gabrielly Dos Santos.

Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Aditivado
com Aminas Aromáticas / Gabrielly Dos Santos Maciel. -
João Pessoa, 2018.

114 f.

Orientação: Neide Queiroz.

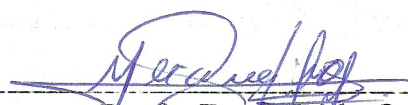
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Biodiesel. 2. Antioxidante. 3. Estabilidade
oxidativa. 4. Aminas aromáticas. I. Queiroz, Neide. II.
Título.

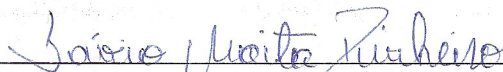
UFPB/CCEN

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel aditivado com Aminas Aromáticas

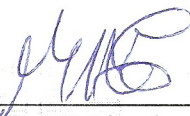
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Gabrielly dos Santos Maciel e aprovada pela banca examinadora em 30 de julho de 2018.



Profa. Dra. Neide Queiroz
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Sávio Moita Pinheiro
Examinador



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora

Dedicatória

In memoriam a minha avó, Severina, pelo exemplo de mulher doce e guerreira, que mesmo desprovida de alfabetismo, criou uma família centrada na moral e bons costumes, incentivando a realizações de sonhos e crendo no poder do Altíssimo. Ao meu denço, meu anjo, meu eterno amor.

Agradecimentos

À Deus, onipresente em minha vida, Senhor que me transforma e me possibilita oportunidades, capacidade e perseverança, e que em Seu infinito amor me impulsiona ao caminho do bem.

À minha mãe, pela mulher de grandezas infindas, que aspira meus objetivos e me conduz a concretizá-los. Ao meu pai por me fazer crer que posso muito mais do que penso, pelo exemplo de homem forte ao mesmo tempo sensível, que me acompanha nas oscilações emocionais. Aos meus irmãos e cunhados pelo encorajamento, disponibilidade e atenção para me ouvir, distrair e me envolver em um amor único. A minha sobrinha que me faz crer em um futuro de bênção e glória.

À minha orientadora, Neide Queiroz, cujo tenho a honra de chama-la de “mãe acadêmica”, por ser meu exemplo de profissional, pela paciência, conhecimento e incentivo. Por compreender meus limites e segurar em minha mão para escrevermos e aprendermos juntas as nuances que a vida nos apresenta. Por saber a hora exata de repreender e ensinar, de escutar e falar. Exemplo não só de profissional, mas de mulher, que batalha por suas metas e se sensibiliza diante dos declives emocionais daqueles a cercam.

À professora Antônia Lúcia, por me acolher desde o início da minha trajetória profissional, por apresentar a minha “mãe acadêmica”, por me fazer acreditar que mesmo quando tudo parece não ter saída é possível encontrar força em nós mesmos para alcançarmos nossos objetivos. Mulher de grande coração, que encontra um sorriso nas situações mais adversas e contagia todos ao seu redor.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, que juntos formamos a família LACOM, por me escutar, compreender e estimular tanto nas questões profissionais como pessoais. Por me confortar com um olhar, me abraçar com um sorriso e me segurar quando tudo parece ruir. Por estar sempre a postos quando preciso e por me ensinar a compreender e saber lidar com as diferenças de temperamento daqueles que convivemos.

Aos meus amigos que me acompanham desde a infância, por me conhecerem melhor do que eu mesma. Por compreenderem minha ausência, pelo compartilhamento de experiências e por deixarem sempre meu copo cheio.

À pós-doutoranda, Maristela, os doutorandos, Alex e Ana Rita, e aos técnicos do LMCA, pelas colaborações referentes as análises de caracterização dos materiais.

Aos amigos, professores e secretário do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, que contribuíram na construção e concretização do conhecimento e crescimento profissional.

“Sua necessidade criará sua capacidade. Qualquer poder é fraco perto da
impossibilidade”

João Carlos Pecci

Título: Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Aditivado com Aminas Aromáticas

Autor: Gabrielly dos Santos Maciel

Orientador: Prof.^a Dr.^a Neide Queiroz

Resumo

A problemática relativa ao tempo de vida útil do biodiesel incentivou este estudo, o qual envolveu a avaliação de aminas aromáticas como aditivo antioxidante no retardamento do processo degradativo do mesmo. Avaliou-se dois métodos acelerados de quantificação da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel oriundas de três fontes, a saber, óleo das sementes de algodão (OA), óleo residual residencial (ORR) e óleo residencial comercial (ORC). Todos os parâmetros físico-químicos estudados referentes as amostras de biodiesel enquadraram-se nos limites estabelecidos pelo regulamento técnico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nº3/2014. Primeiramente foi avaliada amostras do biodiesel metílico do óleo das sementes de algodão (BMA) sem e contendo diferentes concentrações de 3,4-diaminotolueno (DAT) pelos métodos PetroOxy (ASTM D7545) e Rancimat (EN 14112). Os valores de período de indução (PI) mostraram maior efeito protetor na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹, independentemente do método de análise. O valor de 8 h especificado pela ANP, usando o método Rancimat, somente não foi alcançado para a amostra com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg⁻¹. Assim como o acompanhamento da concentração de DAT, a influência da temperatura foi investigada através do método PetroOxy. A extensão do fator de proteção (FP) nas amostras foi dependente da temperatura e o maior efeito protetor de DAT foi verificado na temperatura de 110°C. Um estudo complementar foi realizado com amostras de BMA, biodiesel do óleo residual residencial (BMRR) e comercial (BMRC), sem e com DAT, *N*-fenil-*o*-fenilenodiamina (DNO), *N*-fenil-*p*-fenilenodiamina (DNP) e difenilamina (DIF) na concentração de 5 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat e PetroOxy (90,100,110 e 120 °C). A análise dos resultados obtidos permitiu concluir que as aminas aromáticas alcançaram um efeito protetor satisfatório contra a auto-oxidação do biodiesel, entretanto o FP da amina aromática dependeu da temperatura e do tipo de biodiesel, bem como do método de análise. Porém, de forma geral, as aminas DNO e DNP, as quais são o diferencial do trabalho, mostraram valores de FP superiores as aminas DAT e DIF. Complementarmente, os valores de PI foram acima do regulamentado pela ANP, quando avaliadas pelo método Rancimat, exceto as amostras BMA e BMRR aditivada com DIF e BMRR com DNP.

Palavras-chave: biodiesel • antioxidante • estabilidade oxidativa • aminas aromáticas

Title: Study of oxidative stability of biodiesel using aromatic amines as antioxidant

Author: Gabrielly dos Santos Maciel

Adviser: Prof^a. Dr^a. Neide Queiroz

Abstract

The problem related to the useful life of biodiesel stimulated this study, which involved the evaluation of aromatic amines as antioxidant additive in the retardation of the degradation process of the same. Two accelerated methods of oxidative stability quantification of biodiesel samples from three sources, namely cottonseed oil (OA), residential residual oil (ORR) and commercial residential oil (ORC) were evaluated. All the physico-chemical parameters studied for the biodiesel samples were within the limits established by the technical regulation of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), N° 3/2014. First, samples of the methylated cotton biodiesel (BMA) without and containing different concentrations of 3,4-diaminotoluene (DAT) were evaluated by the PetroOxy (ASTM D7545) and Rancimat (EN 14112) methods. Induction period (PI) values showed a higher protective effect at 5.00 mmol.kg⁻¹, regardless of the method of analysis. The 8 h value specified by the ANP, using the Rancimat method, was not only reached for the DAT sample at the concentration of 1.25 mmol.kg⁻¹. As well as the monitoring of DAT concentration, the influence of temperature was investigated using the PetroOxy method. The extent of protection factor (PF) in the samples was temperature dependent and the highest protective effect of DAT was observed at the temperature of 110 ° C. A complementary study was carried out with samples of BMA, BMRR and commercial (BMRC), without and with DAT, *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine (DNO), *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine (DNP) and diphenylamine (DIF) at the concentration of 5 mmol.kg⁻¹ by the Rancimat and PetroOxy method (90,100,110 and 120 ° C). The analysis of the obtained results allowed to conclude that the aromatic amines reached a satisfactory protective effect against the auto-oxidation of the biodiesel, however the FP of the aromatic amine depended on the temperature and the type of biodiesel, as well as the method of analysis. However, in general, the amines DNO and DNP, which are the work differential, showed higher PF values than the DAT and DIF amines. In addition, PI values were higher than those regulated by the ANP, when evaluated by the Rancimat method, except the BMA and BMRR samples supplemented with DIF and BMRR with DNP.

Keywords: biodiesel • antioxidant • oxidative stability • aromatic amines

Lista de figuras

Figura 1. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel brasileiro no mês de abril/2018.	26
Figura 2. Esquema geral de uma reação de transesterificação de óleos e/ou gorduras via catálise básica ou ácida (Rota A) e de uma reação de esterificação catalisada por ácido (Rota B).	27
Figura 3. Estruturas químicas de alguns ácidos graxos saturados e insaturados encontrados em triacilglicerídeos.	28
Figura 4. Esquema das principais reações ocorridas durante o processo de auto-oxidação do biodiesel.....	32
Figura 5. Estruturas químicas de alguns antioxidantes sintéticos utilizados em biodiesel.....	33
Figura 6. Estruturas químicas de aminas aromáticas usadas como aditivo antioxidante para biodiesel.....	33
Figura 7. Proposta de ação dos antioxidantes no processo degradativo em cadeia de uma matriz lipídica.	35
Figura 8. Esquema de funcionamento de um equipamento Rancimat® e curva típica de condutividade elétrica para determinação do período de indução.....	36
Figura 9. Estabilidade oxidativa de uma matriz lipídica avaliada pelo método PetroOxy.....	37
Figura 10. Etapas de preparação dos óleos.....	39
Figura 11. Estruturas químicas das aminas aromáticas utilizadas como aditivos antioxidantes.	46
Figura 12. Cromatograma do óleo de algodão após reação de transesterificação com metanol.	48
Figura 13. Cromatograma do óleo residual residencial após reação de transesterificação com metanol.	49

Figura 14. Cromatograma do óleo residual comercial após reação de transesterificação com metanol.	49
Figura 15. Espectros de RMN ¹ H das amostras de OA, ORR e ORC.....	51
Figura 16. Espectros de RMN H ¹ das amostras BMA, BMRR e BMRC.	53
Figura 17. Gráfico dos valores do fator de proteção das amostras de BMA contendo DAT em diferentes concentrações e avaliadas pelo método PetroOxy.....	55
Figura 18. Mecanismo proposto para inibição oxidativa do biodiesel pela 3,4-diaminotolueno (DAT).	56
Figura 19. Gráfico das curvas de Ln PI <i>versus</i> 1/T(K ⁻¹) das amostras de biodiesel.....	57
Figura 20. Gráfico PI de amostras de BMA em função da concentração de DAT pelo método Rancimat.....	58
Figura 21. Gráfico do fator de proteção dos antioxidantes DAT, DNO, DNP E DIF na estabilidade oxidativa do BMA em temperaturas variadas.	61
Figura 22. Mecanismo proposto para inibição oxidativa do biodiesel pelas aminas aromáticas secundárias.....	62
Figura 23. Gráfico das curvas de Ln PI <i>versus</i> 1/T(K ⁻¹) do biodiesel sem e com os aditivos DAT, DNO, DNP E DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método PetroOxy.....	63
Figura 24. Gráfico do fator de proteção das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes DAT, DNO, DNP e DIF na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ , pelo método PetroOxy.	65
Figura 25. Fator de proteção das amostras de biodiesel aditivadas com DAT, DNO, DNP e DIF pelo método Rancimat.....	67
Figura 26. Valores de PI para as amostras de biodiesel obtidos pelos métodos PetroOXY e Rancimat. (A) Biodiesel metílico do óleo de algodão; (B) Biodiesel metílico do óleo residual residencial e (C) Biodiesel metílico do óleo residual comercial.	68

Figura 27. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	83
Figura 28. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	83
Figura 29. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	84
Figura 30. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	84
Figura 31. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	85
Figura 32. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	85
Figura 33. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	86
Figura 34. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.....	86
Figura 35. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	87
Figura 36. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	87
Figura 37. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	88
Figura 38. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	88
Figura 39. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	89

Figura 40. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	89
Figura 41. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	90
Figura 42. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	90
Figura 43. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	91
Figura 44. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	91
Figura 45. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	92
Figura 46. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	92
Figura 47. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	93
Figura 48. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	93
Figura 49. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	94
Figura 50. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.....	94
Figura 51. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	95
Figura 52. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	95

Figura 53. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	96
Figura 54. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	96
Figura 55. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	97
Figura 56. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	97
Figura 57. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	98
Figura 58. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.....	98
Figura 59. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	99
Figura 60. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	99
Figura 61. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	100
Figura 62. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	100
Figura 63. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	101
Figura 64. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	101
Figura 65. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	102

Figura 66. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	102
Figura 67. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	103
Figura 68. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg ⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.....	103
Figura 69. Gráfico do período de indução das amostras de BMA pelo método Rancimat. ...	104
Figura 70. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	104
Figura 71. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração 3,75 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	105
Figura 72. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração 2,50 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	105
Figura 73. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração 1,25 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	106
Figura 74. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DNO na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	106
Figura 75. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DNP na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	107
Figura 76. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DIF na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	107
Figura 77. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR pelo método Rancimat..	108
Figura 78. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DAT na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	108
Figura 79. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DNO na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	109

Figura 80. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DNP na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	109
Figura 81. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DIF na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	110
Figura 82. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC pelo método Rancimat.	110
Figura 83. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DAT na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	111
Figura 84. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DNO na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	111
Figura 85. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DNP na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	112
Figura 86. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DIF na concentração 5,00 mmol.kg ⁻¹ pelo método Rancimat.	112
Figura 87. Espectros na região do infravermelho dos antioxidantes: (a) DAT, (b) DNO, (c) DNP e (d) DIF.	114

Lista de tabelas

Tabela 1. Concentração de NaOH e temperatura no processo de neutralização do óleo.	40
Tabela 2. Concentração de aditivos antioxidantes em mmol/kg e em ppm.	46
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos dos óleos.	47
Tabela 4. Composição em ésteres metílicos dos ácidos graxos presente nas amostras de óleo.	50
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel.....	52
Tabela 6. Valores de período de indução das amostras de BMA sem e com DAT pelo método PetroOxy.....	54
Tabela 7. Valores de PI das amostras de BMA sem e com aditivos antioxidantes pelo método PetroOxy.....	60
Tabela 8. Valores de período de indução (PI) dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes pelo método PetroOxy.....	64
Tabela 9. Valores de PI dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes pelo método Rancimat.	66

Lista de abreviaturas e siglas

PNPB	- Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
EN	- Norma Europeia
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
TAG	- Triacilglicerídeo
AGL	- Ácidos graxos livres
B2	- Mistura diesel (98%) e biodiesel (2%)
B10	- Mistura diesel (90%) e biodiesel (10%)
TBHQ	- Terc-butilhidroquinona
BHT	- Butil-hidroxitolueno
BHA	- Butil-hidroxi-anisol
PG	- Propilgalato
PY	- Pirogalol
PI	- Período de indução
OA	- Óleo de semente de algodão
BOA	- Biodiesel do óleo de semente de algodão
BMA	- Biodiesel metílico do óleo de semente de algodão
OR	- Óleo residual
BOR	- Biodiesel do óleo residual
NNDS	- N,N'-Di-sec-butil-p-fenilenodiamina
NNDF	- N, N'-difetil-1,4-fenilenodiamina
DNP	- N-fetil-1,4-fenilenodiamina
DIF	- Difetilamina
ORR	- Óleo residual residencial
ORC	- Óleo residual comercial
IA	- Índice de acidez
AOCS	- <i>American Oil Chemists' Society</i>
IP	- Índice de peróxidos
II	- Índice de iodo
IS	- Índice de saponificação

DAT	-	3,4-diaminotolueno
DNO	-	<i>N</i> -fenil- <i>o</i> -fenilenodiamina
RMN ¹ H	-	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
LMCA	-	Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises
TMS	-	Tetrametilsilício
CG/EM	-	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
FP	-	Fator de proteção
ED	-	Energia de dissociação

Lista de fórmulas e símbolos

CO ₂	-	Dióxido de carbono
CO	-	Monóxido de carbono
NaOH	-	Hidróxido de sódio
KOH	-	Hidróxido de potássio
NaOCH ₃	-	Metóxido de sódio
CH ₂	-	Grupo metileno
R [•]	-	Radical alquila
ROO [•]	-	Radical peroxila
RO [•]	-	Radical alcóxila
ROOH	-	Hidroperóxidos
N ₂	-	Nitrogênio
KI	-	Iodeto de potássio
AH	-	Antioxidante
NO _x	-	Óxidos de nitrogênio
CDCl ₃	-	Clorofórmio deuterado
ν	-	Viscosidade cinemática
E _a	-	Energia de ativação
A	-	Fator de frequência
R	-	Constante dos gases
T	-	Temperatura
v	-	Velocidade da reação
k	-	Constante de velocidade
R ²	-	Coefficiente de correlação linear

Sumário

1. Introdução.....	22
2. Objetivos.....	24
3. Fundamentação teórica.....	25
3.1. Produção do Biodiesel.....	25
3.2. Qualidade do biodiesel – Estabilidade oxidativa.....	30
3.3. Aditivos antioxidantes para biodiesel.....	32
3.4. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa.....	35
4. Experimental.....	39
4.1. Obtenção das amostras de óleo.....	39
4.2. Qualidade dos óleos e caracterização.....	39
4.3. Biodiesel: Síntese e caracterização.....	41
4.4. Avaliação da estabilidade oxidativa.....	45
4.5. Aditivção das amostras de biodiesel com antioxidante.....	45
4.6. Análise por RMN ¹ H das amostras de óleo e de biodiesel.....	46
5. Resultados e discussão.....	47
5.1. Pré-tratamento das amostras de óleo.....	47
5.2. Caracterização físico-química das amostras de óleo.....	47
5.3. Caracterização físico-química das amostras de biodiesel.....	52
5.4. Caracterização dos biodieseis por RMN ¹ H.....	52
5.5. Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico do óleo de algodão (BMA)...	53
5.6. Avaliação das amins aromáticas em diferentes temperaturas.....	59
5.7. Estudo comparativo da eficiência das amins aromáticas em diferentes amostras de biodiesel.....	64
6. Conclusão.....	69
7. Referências bibliográficas.....	72
8. Apêndice.....	83
8.1. Métodos acelerados de estabilidade oxidativa.....	83
8.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	113

1. Introdução

O Brasil introduziu o biodiesel em sua matriz energética em 2004 com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em caráter experimental. A partir de 2008 a comercialização obrigatória da mistura do diesel com 2% do biodiesel (B2) passou a vigorar em todo o país, aumentando no decorrer dos anos, e atualmente todo diesel comercializado no Brasil deverá conter obrigatoriamente 10% de biodiesel (B10)(ANP, 2004, 2016).

Mais de uma década de uso do biodiesel no Brasil trouxe inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental. Pois, além de ser um combustível biodegradável e de alto valor energético, sua queima produzir menores quantidades de CO₂ e de material particulado do que o petrodiesel (Valle *et al.* 2014). Por outro lado, o biodiesel também representou uma grande economia para o País, visto que o uso de diesel misturado ao biodiesel diminui a quantidade de diesel e de petróleo leve importados pelo Brasil.

Dada a importância do biodiesel para o Brasil e para o mundo, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas para garantir que o mesmo seja um combustível de qualidade à altura das tecnologias empregadas no desenvolvimento dos motores a diesel. O biodiesel é obtido a partir da transesterificação dos triacilglicerídeos presentes em óleos e gorduras e tal qual a sua matéria-prima, também é susceptível à degradação oxidativa, principalmente quando comparado ao diesel. Neste contexto, a estabilidade oxidativa do biodiesel tem sido um dos parâmetros técnicos mais avaliados. No Brasil, a Agência Nacional de Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) tem adotado a Norma Europeia EN 14112 para estimar a vida útil do biodiesel.

A medida do período de indução oxidativa é feita por meio do equipamento Rancimat e o resultado é expresso em horas. A ANP por meio do regulamento técnico nº3/2014 da Resolução 45/2014 estabeleceu um valor mínimo de 8 horas para o período de indução do biodiesel. Esta determinação foi feita com base em relatos reais de degradação do biodiesel verificada em um tempo médio de três meses de estocagem.

A auto-oxidação que degrada o biodiesel é uma propriedade intrínseca da composição de ésteres de ácidos graxos. Independente do grau de insaturação dos ésteres, o processo ocorre, uma vez que se trata de uma reação espontânea, se verificando uma maior velocidade destas reações em biodieseis com maior grau de insaturação. No Brasil, o óleo soja é a matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel, embora seja um óleo com elevado teor de ácidos

graxos poli-insaturados e com alta susceptibilidade à oxidação. Uma tendência seguida pela indústria de biodiesel tem sido o uso de aditivos antioxidantes. Porém, a degradação oxidativa deste biocombustível continua sendo um problema a ser solucionado, pois não há um antioxidante universal que prolongue o prazo de validade de todos os tipos de biodiesel. Mesmo com a abundância de antioxidantes disponíveis, é necessário encontrar os mais apropriados ou sua combinação para otimizar a estabilidade do biodiesel durante o armazenamento. Ao selecionar os antioxidantes para um biodiesel específico, é necessário entender a química dos antioxidantes e os principais fatores que influenciam em sua eficácia contra a oxidação dos ésteres alquílicos.

A maioria dos estudos publicados com antioxidantes utiliza compostos fenólicos para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Porém, muitos outros antioxidantes estão disponíveis para testes e, ainda assim, não existe um inibidor único adequado para todos os tipos de biodiesel. O uso de aminas aromáticas como antioxidantes em biodiesel é menos popular, sendo um dos motivos da sua impopularidade a tendência que estas têm em descolorir os substratos à medida que a reação de oxidação avança, entretanto, vêm demonstrando eficiência no retardo à degradação oxidativa de combustíveis (Alberici *et al.*, 2010; Rashed *et al.*, 2016; Joshi *et al.*, 2013).

Aminas aromáticas apresentam diversas aplicabilidades como aditivos antioxidantes industriais, principalmente para a inibição da oxidação de óleos lubrificantes, borrachas e polímeros. As aminas apresentam um par de elétrons-p nas moléculas de nitrogênio e exibem menos afinidade eletrônica com o oxigênio (O₂). Logo, podem atuar como doadores de elétrons em transferências de carga com átomos e radicais contendo oxigênio, resultando na formação de produtos estáveis que auxiliam no controle da estabilidade oxidativa. A menor força da ligação N-H é outro fator que acentua sua maior capacidade em doar átomos de hidrogênio a radicais livres gerados nos processos oxidativos (Hanthorn, 2012).

Desta forma, o desenvolvimento de metodologias eficientes em combater a degradação do biodiesel continua um desafio para os pesquisadores. Considerando que no Brasil o biodiesel é produzido a partir de diferentes matérias-primas, o presente trabalho avaliou o emprego de aminas aromáticas, enfatizando a *N*-fenil-*o*-fenilenodiamina e *N*-fenil-*p*-fenilenodiamina, no controle oxidativo de amostras de biodiesel obtidas a partir do óleo das sementes de algodão, óleo residual residencial e óleo residual comercial através dos métodos acelerados de oxidação Rancimat e PetroOxy.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da estabilidade oxidativa de biodieseis sem e com aditivos antioxidantes aminados pelos métodos acelerados PetroOxy e Rancimat.

Para tal, tem-se por objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar o biodiesel metílico obtido a partir do óleo da semente de algodão, óleo residual residencial e comercial;
- Avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel sem aditivo e com 3,4-diaminotolueno, *N*-fenil-*o*-fenilenodiamina, *N*-fenil-*p*-fenilenodiamina e difenilamina pelos métodos PetroOxy e Rancimat;
- Determinar a concentração de aditivo mais eficaz para elevar a estabilidade a oxidação do biodiesel;
- Compreender o efeito da composição do biodiesel sobre a eficácia dos aditivos antioxidantes;
- Verificar o efeito da temperatura na estabilidade oxidativa do biodiesel aditivado usando método PetroOxy.

3. Fundamentação teórica

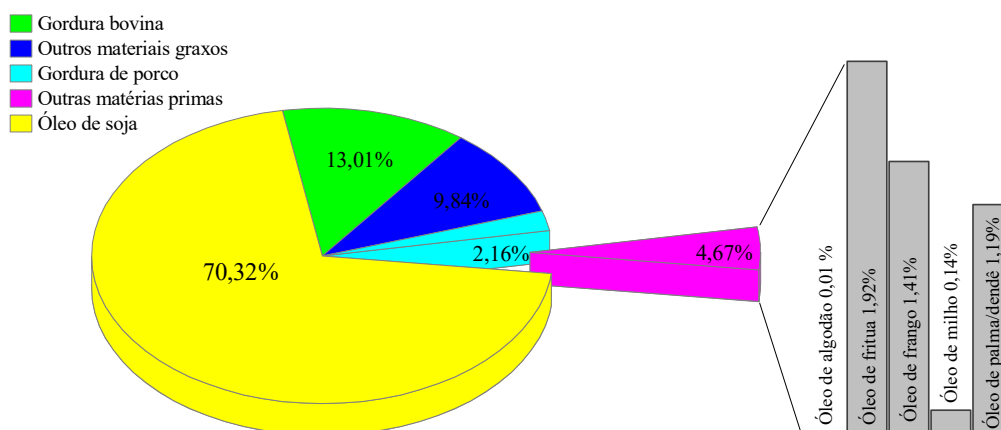
3.1. Produção do Biodiesel

O biodiesel, ésteres alquílicos de ácidos graxos, surgiu como uma alternativa ecologicamente viável para a substituição parcial ou total do diesel fóssil (Osawa *et al.*, 2016), haja vista que tem como vantagens maior lubricidade e menor emissão de poluentes, além de ser uma fonte de sustentabilidade econômica e social (Tavares, 2009).

O mercado brasileiro tem focado a produção de biodiesel usando principalmente o óleo de soja, pois a oleaginosa tem uma logística e ciclo tecnológico desenvolvido para atender à demanda. Os dados da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do mês de abril/2018 mostraram como foi o consumo de cada matéria-prima na produção do biodiesel, Figura 1. Entre as matérias-primas menos disponíveis para a produção do biodiesel brasileiro, merece destaque o óleo de palma/dendê, óleo de algodão e óleo de milho. Cabe ressaltar que os materiais graxos residuais alimentícios, de esgoto e de borras de refinação, devido ao seu apelo ecológico/ambiental, eficiência produtiva e econômica, também vêm ganhando espaço no mercado (Osawa *et al.*, 2016). O óleo residual de fritura, por exemplo, é uma fonte de obtenção de biodiesel, sendo mais viável economicamente frente aos óleos refinados. Porém os produtos oriundos da fritura, como ácidos graxos livres e alguns triacilglicerídeos polimerizados, tendem a afetar a reação de transesterificação e as propriedades do biocombustível. Por esse motivo, os óleos residuais necessitam de um pré-tratamento a fim de se melhorar tanto o rendimento da reação como os parâmetros de qualidade especificados para o biodiesel (Kulkarni *et al.*, 2006). Este pré-tratamento associado ao transporte são os únicos custos adicionais envolvidos na produção dos ésteres alquílicos a partir do óleo residual.

O processo mais utilizado para obter o biodiesel é a reação de transesterificação de matérias graxas (triacilglicerídeos) com metanol ou etanol através da catálise ácida ou básica. A Figura 2 mostra o esquema geral para uma reação de transesterificação catalítica ácida ou básica entre um triacilglicerídeo (TAG) e um álcool (Rota A). Na catálise ácida, além da reação de transesterificação pode ocorrer a reação de esterificação (Rota B), quando o óleo com alto teor de ácidos graxos livres (AGL) é usado para obter o biodiesel. Desta forma, a escolha do método de síntese depende da composição da matéria graxa e da presença de compostos indesejáveis (água, ácidos graxos livres, entre outros) (Valle *et al.*, 2014; Muniz-Wypych *et al.*, 2017).

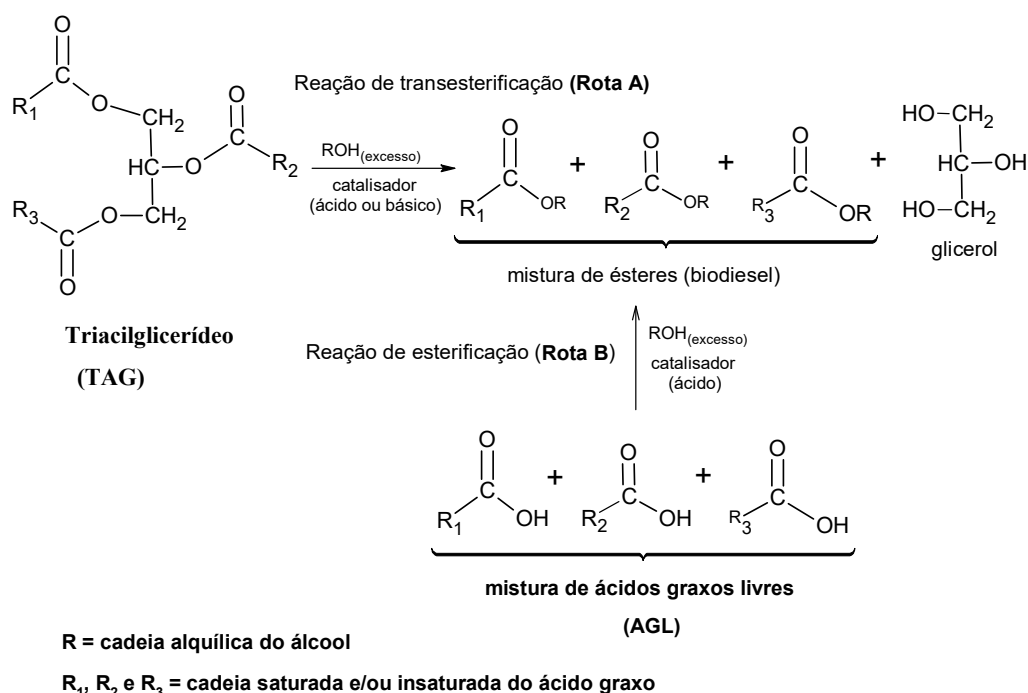
Figura 1. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel brasileiro no mês de abril/2018.



Fonte: Adaptado da ANP, conforme Resolução ANP nº 729/2018 e Resolução ANP nº 30/2013, extraído do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP, última atualização em 22/05/2018 (ANP, 2018).

A razão molar de álcool/óleo e o tamanho da cadeia alquílica do álcool são parâmetros que afetam a reação de transesterificação, assim como o teor de AGL. Uma avaliação do efeito da razão molar álcool/óleo mostrou diferenças no rendimento do produto, no entanto foram mantidas as características físico-químicas do biodiesel. O uso de álcoois diferentes do metanol e etanol na produção de biodiesel traz efeitos benéficos nas propriedades de fluxo a frio. Os ésteres de cadeia maior apresentaram pontos de congelamento menores do que os ésteres metílicos (Dunn, 2009). Mas o fato do etanol e metanol serem mais reativos, baratos e mais disponíveis comercialmente torna-os principais álcoois usados na síntese do biodiesel. Com respeito aos catalisadores básicos, os mais empregados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃). Nos casos em que estes não podem ser usados, emprega-se os catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico e clorídrico, entretanto sua taxa de reação é mais lenta quando comparado à catálise básica (Kulkarni *et al.*, 2006). Alternativamente, a enzima lipase, que pode ser usada como catalisador, tem por vantagem frente as demais, a facilidade de recuperação do produto, a não formação de subproduto, insensibilidade a compostos indesejáveis, as condições moderadas de reação e a reutilização do catalisador.

Figura 2. Esquema geral de uma reação de transesterificação de óleos e/ou gorduras via catálise básica ou ácida (Rota A) e de uma reação de esterificação catalisada por ácido (Rota B).

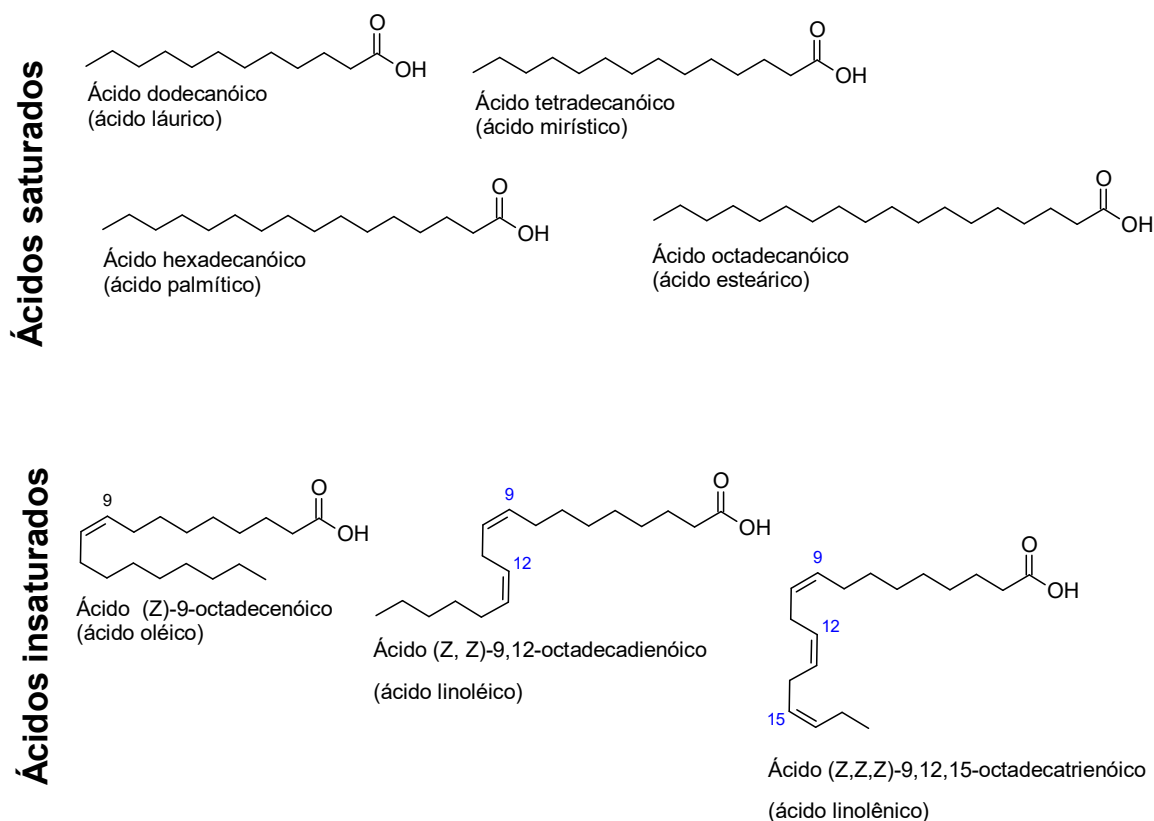


Fonte: A autora.

Como exposto na Figura 2, na estrutura química os grupos R_1 , R_2 e R_3 de um triacilglicerídeo representam as cadeias de ácidos graxos, os quais podem ser iguais ou diferentes. O mais comum é encontrar triacilglicerídeos mistos com dois ou três componentes diferentes. As propriedades físicas e químicas dos triacilglicerídeos estão intrinsecamente relacionadas ao tipo e tamanho da cadeia do ácido graxo. A Figura 3 apresenta as estruturas de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico, mirístico) e insaturados (ácido linoleico, linolênico, oleico) mais comumente encontrados nos TAG, sendo o percentual inerente à matéria-prima (Taravus *et al.*, 2009; Martín *et al.*, 2010; Sarin *et al.*, 2010; Freire *et al.*, 2012).

O perfil de ácido graxo correspondente à matéria-prima na produção de biodiesel influencia as propriedades do biocombustível, uma vez que as cadeias graxas permanecem praticamente inalteradas em relação à matéria-prima após o seu processamento. Desse modo, a variabilidade na composição dos biodieseis segue a de seus óleos e gorduras de origem.

Figura 3. Estruturas químicas de alguns ácidos graxos saturados e insaturados encontrados em triacilglicerídeos.



Fonte: A autora.

3.1.1. Produção de biodiesel usando óleo de algodão e óleos residuais

Uma vez produzido, o biodiesel do óleo de semente de algodão (BOA) seja isolado ou em misturas ao diesel tem demonstrado desempenho satisfatório em motores a diesel convencional, apresentando alto poder calorífico e número de cetano, baixo teor de enxofre e conteúdo aromático (Keskin *et al.*, 2008) comparado ao derivado de petróleo. A redução nas emissões de fumaça e gases de escape, como o monóxido de carbono (CO) e hidrocarboneto total não queimado das blendas de diesel/BOA foi relatada por Nabi *et al.* (2009). No entanto, também foi verificado um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) comparado ao diesel convencional.

De uma maneira geral, a produção do BOA é realizada por catálise homogênea básica, com hidróxido de potássio (KOH) ou de sódio (NaOH) na proporção 1-1,5% (m/m) em relação ao óleo, e razão molar de 6:1 álcool/óleo, obtendo rendimentos superiores a 90% (Galvão *et al.*,

2011; Kale *et al.*, 2014). Entretanto, alterações no tipo e nas proporções do catalisador e do álcool são estudadas no intuito de melhorar o rendimento da reação, bem como, obter melhor qualidade referente as propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa do biodiesel, assim como seu desempenho em misturas ao diesel.

Alhassan *et al.* (2014) e Onukwuli *et al.* (2017) analisaram a influência da concentração de KOH, razão molar de metanol/óleo, temperatura e tempo de reação, sob o rendimento percentual dos ésteres de ácidos graxos (BMA). Estes estudos verificaram altas conversões do óleo utilizando temperaturas amenas ($\leq 55^{\circ}\text{C}$), concentração de catalisador (0,6-0,75% m/m) e tempo de agitação reduzido (15-60 minutos). Outros tipos de catalisadores avaliados na síntese de BMA foram a enzima solubilizada em *tert*-butanol (Royon *et al.*, 2007), asfalto residual de óleo vegetal contendo sítios ácidos (Shu *et al.*, 2009, 2010), óxidos de metais mistos e modificados (Song *et al.*, 2011), nanotubos de carbono de paredes múltiplas sulfonadas (Shankar *et al.*, 2017), entre outros, todos demonstrando alta eficiência catalítica.

Os estudos envolvendo a obtenção de maior conversão do OA indicaram melhoria das propriedades físico-químicas do BOA, como ponto de fulgor, viscosidade, densidade, ponto de névoa e fluidez (Shankar *et al.*, 2017 e Kale *et al.*, 2014). Meios alternativos, tais como, irradiação ultrassônica (Fan *et al.*, 2010) ou de micro-ondas (Thirugnanasambandham *et al.*, 2015) foram empregados para aumentar a velocidade de conversão do OA e simplificar estudos com variações de parâmetros atuantes no rendimento do biodiesel. Contudo, nesses experimentos foi necessário utilizar temperaturas mais elevadas do que às usadas em reações de transesterificação convencional.

O óleo residual (OR) para a produção de biodiesel vem se fazendo favorável, haja vista que o uso de biodiesel aumentou maciçamente. Alguns trabalhos na literatura relatam a eficiência do biocombustível obtido de óleo residual (BOR), seja na melhoria do desempenho de motores a diesel, como nas pesquisas de estabilidade oxidativa de biodiesel e suas misturas biodiesel/diesel (Kulkarni *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2017).

Em sua maioria, processos de pré-tratamento para retirada de partículas sólidas ou diminuição de acidez, são empregados no OR de fritura de alimentos. Chakraborty e Das (2012) ao utilizar o óleo de soja residual na síntese do biodiesel realizaram uma filtração prévia e posterior lavagem com água deionizada quente para remoção de impurezas salinas dissolvidas e sequente secagem com sulfato de sódio. Em outros casos, apenas a utilização do agente

secante, como o sulfato de magnésio, foi suficiente para o tratamento do óleo (Felizardo *et al.*, 2006) ou secagem em estufa a 110°C seguida de filtração (Singh *et al.*, 2016).

Após tratamentos prévios, a maioria dos OR é neutralizado e submetido ao processo de transesterificação com metanol na proporção 1:6-1:8 (óleo: álcool), 0,2–1,0% de catalisador (NaOH ou KOH) em relação a massa do óleo e temperaturas variando de 35°C a 65°C por 1-2 h. Muitos autores relatam altos rendimentos em ésteres metílicos (Felizardo *et al.*, 2006; Rosenhaim, 2009; Kagawa *et al.*, 2013; Ouanji *et al.*, 2016).

Em alguns trabalhos a reação de esterificação é relatada como um processo antecedente à transesterificação, principalmente fazendo uso de catalisadores heterogêneos (Corro *et al.*, 2016; Corro *et al.*, 2017). Cabe ressaltar que o pré-tratamento e as proporções dos parâmetros da síntese de transesterificação do OR, como catalisador, álcool, tempo reacional e temperatura, interferem tanto na conversão dos ésteres como nas suas propriedades físico-químicas (García-Moreno *et al.*, 2014; Ghaderinezhad *et al.*, 2014).

A avaliação de diferentes catalisadores na síntese de BOR, tais como o óxido de cálcio (Agrawal *et al.*, 2012; Boey *et al.*, 2012), bentonitas (Melero *et al.*, 2014) e resinas modificadas (Ma *et al.*, 2017), mostrou rendimentos de ésteres alquílicos acima de 90%, no entanto, exigem altas proporções do catalisador, elevada quantidade de álcool e maior tempo reacional (3 – 5 h). Os catalisadores enzimáticos requereram tempo de reação longo, superior a 11 h (Hama *et al.*, 2013; Mehrasbi *et al.*, 2017; Rakkan *et al.*, 2017). Com respeito ao tempo reacional, este foi diminuindo quando a transesterificação do OR foi assistida por micro-ondas (Gupta *et al.*, 2018; Tangy *et al.*, 2017).

3.2. Qualidade do biodiesel – Estabilidade oxidativa

Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter em sua composição quantidades variadas de ésteres insaturados, o que o torna mais suscetível a reações de oxidação. Estas reações são aceleradas pela exposição ao oxigênio, altas temperaturas, presença de metais, exposição a luz, entre outros fatores inerentes ao armazenamento (Zhou *et al.*, 2017). A oxidação do biodiesel produz uma gama de compostos, como aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos, polímeros, que modificam as propriedades do combustível, comprometendo assim o funcionamento do motor, configurando uma preocupação para as distribuidoras, fornecedores

e usuários (Muniz-Wypych *et al.*, 2017). Desta forma, a estabilidade oxidativa deve ser considerada como um parâmetro essencial no controle da qualidade do biodiesel.

Os hidrogênios alílicos e *bis*-alílicos dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel apresentam sítios altamente reativos na etapa inicial da auto-oxidação e são responsáveis pelo fato de biodieseis com composição rica em ésteres graxos poli-insaturados serem menos estáveis do que os constituídos por ésteres graxos saturados (Zuleta *et al.*, 2012)

O processo de auto-oxidação do biodiesel consiste de uma sequência reacional em três etapas: iniciação, propagação e finalização, conforme exemplificado na Figura 4. A etapa de iniciação é caracterizada pela formação de radicais livres, em que os ésteres de ácidos graxos poli-insaturados são atacados por uma espécie suficientemente reativa capaz de abstrair um átomo de hidrogênio a partir de um grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), formando um radical de carbono. Este radical é estabilizado por ressonância para formar um dieno conjugado.

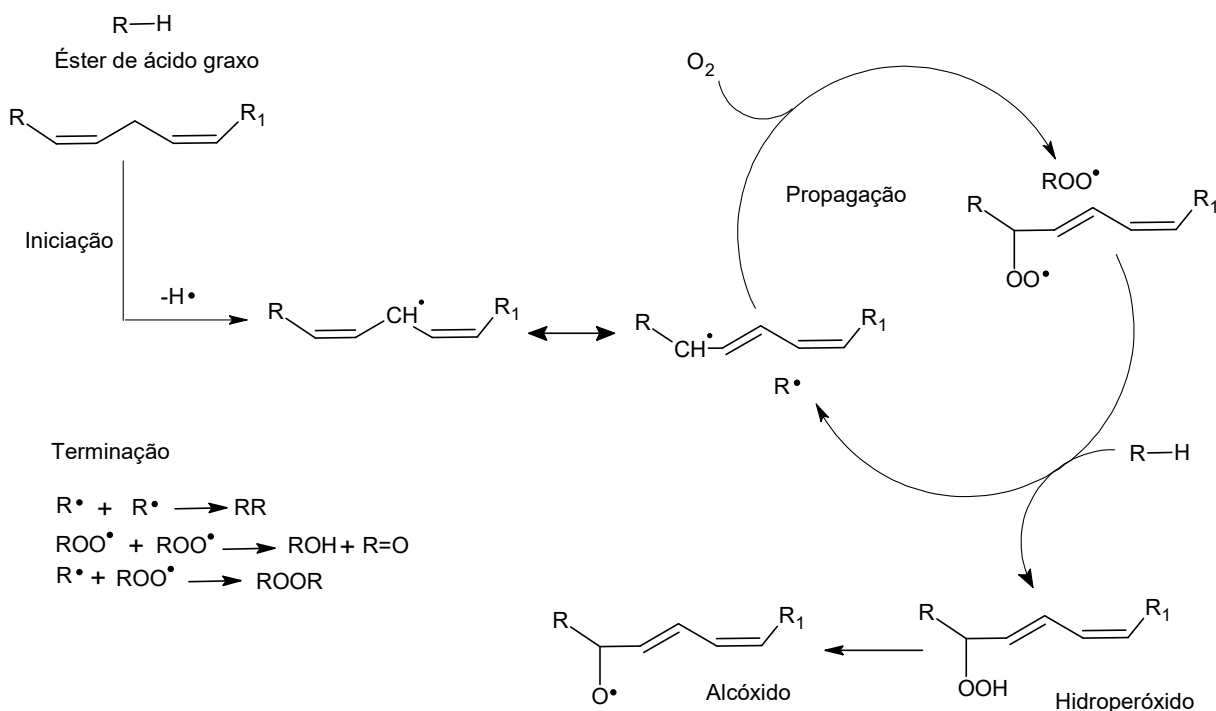
Na etapa de propagação o radical alquila (R^*) formado na etapa de iniciação, em meio aeróbico, combina-se com o oxigênio formando o radical peroxila (ROO^*), o qual pode abstrair um hidrogênio alílico de outra molécula de éster, gerando outro radical alquila e promovendo a etapa de propagação. A reação do ROO^* com o átomo de hidrogênio abstraído gera um hidroperóxido (ROOH). Os peróxidos cíclicos também podem ser formados quando o radical peroxila reage com uma dupla ligação na mesma cadeia de ácido graxo, o que também pode propagar oxidação. Esse é um processo que ocorre em cadeia, e os hidroperóxidos (ROOH) formados nesta etapa constituem os produtos primários da oxidação.

A etapa de terminação origina produtos não radicalares através da combinação dos radicais. Os radicais ROO^* e alcóxila (RO^*) podem sofrer clivagem ou rearranjo formando aldeídos ou produtos secundários de oxidação, respectivamente. Tais produtos são também suscetíveis à oxidação, como por exemplo, os aldeídos, transformando-se em ácidos, que por sua vez, constituem os produtos terciários de oxidação. Além da auto-oxidação, no biodiesel são observados processos de foto-oxidação e a termo-oxidação (Pullen *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de metodologias eficientes em combater a degradação do biodiesel é um desafio para os pesquisadores. Entre os biocombustíveis mais suscetíveis à oxidação encontra-se o biodiesel de soja, algodão e girassol, todos com elevado percentual de ésteres com cadeias insaturadas. Como alternativa para melhorar a estabilidade oxidativa são feitas misturas de biodiesel entre um com maior teor de ésteres de ácidos graxos saturados e monoinsaturados com outro de menor conteúdo desses ésteres (Pullen *et al.*, 2012). No entanto

é o uso de antioxidantes que tem garantido a estabilidade oxidativa ao biodiesel comercial, bem como, cuidados com o armazenamento.

Figura 4. Esquema das principais reações ocorridas durante o processo de auto-oxidação do biodiesel.



Fonte: Adaptado de Waynick (2005).

3.3. Aditivos antioxidantes para biodiesel

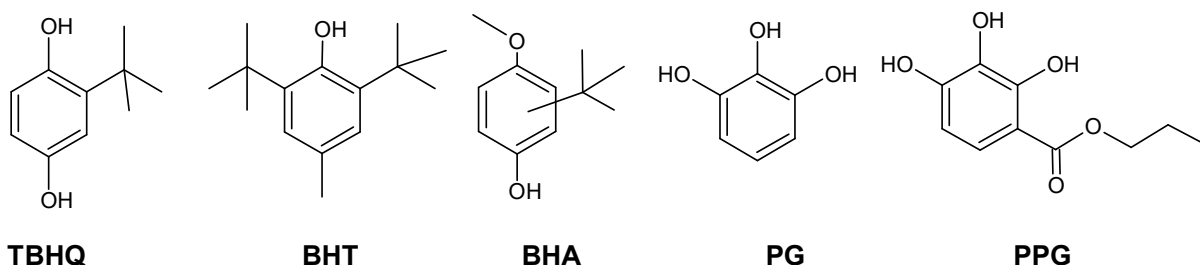
A estabilidade oxidativa é um dos parâmetros de qualidade que prevê a durabilidade em prateleira do biodiesel e deve ser atendida para sua comercialização. Salientando que os aditivos antioxidantes devem ser adicionados imediatamente após a produção de biodiesel, pois sua adição não será útil quando o biodiesel já está em processo de degradação oxidativa.

Os antioxidantes têm melhor ou pior desempenho dependendo do tipo de biodiesel, mas são conhecidos por contribuírem com átomos de hidrogênio, os quais se ligam aos radicais livres oriundos do processo oxidativo dos biodiesel, interrompendo as reações em cadeia da oxidação ou retardando-as (Osawa *et al.*, 2016). Independentemente de ser natural ou sintético, os antioxidantes são classificados como aditivos e desta forma tem seu uso restrito em até 5.000 ppm (v/v) de acordo com Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014 (ANP, 2014).

Alguns requerimentos devem ser ponderados a respeito dos antioxidantes, tais como: baixa toxicidade, baixa volatilidade, boa solubilidade no biodiesel, baixo custo, eficiência em baixa concentração e alta estabilidade térmica e à luz (Embuscado, 2015).

A maioria dos antioxidantes naturais contém polifenóis, e eles agem como antioxidantes fenólicos. Entretanto, devido às possíveis emissões de enxofre, os tiofenóis não são usados para melhorar a estabilidade do biodiesel. Desta forma, os antioxidantes sintéticos são preferíveis aos naturais devido a sua alta eficiência. A Figura 5 mostra os compostos fenólicos mais utilizados, a saber, *tert*-butilhidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxi-anisol (BHA), propilgalato (PG) e pirogalol (PY).

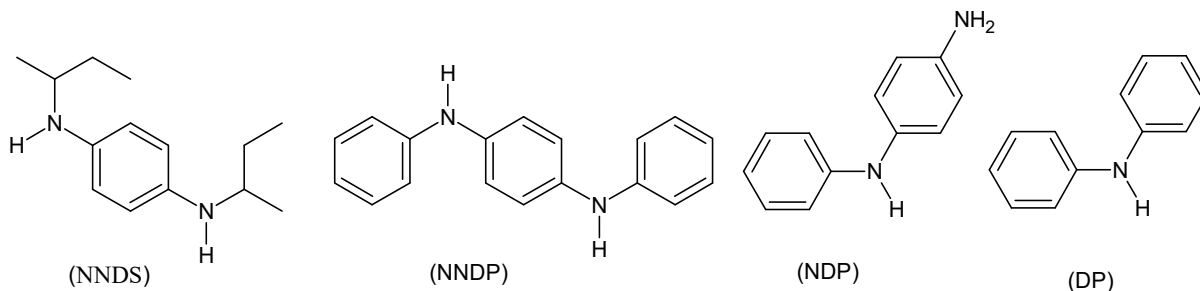
Figura 5. Estruturas químicas de alguns antioxidantes sintéticos utilizados em biodiesel.



Fonte: A autora.

Com relação as aminas aromáticas poucos trabalhos foram realizados avaliando a eficiência destas como antioxidantes para biodiesel. A Figura 9 mostra exemplos de aminas *N,N'*-Di-*sec*-butil-*p*-fenilenodiamina (NNDS), *N,N'*-difetil-1,4-fenilenodiamina (NNDP), *N*-fenil-1,4-fenilenodiamina (NDP) e difenilamina (DP) que tiveram sua capacidade antioxidante avaliada em amostras de biodiesel (Alberici *et al.*, 2010; Rashed *et al.*, 2016; Joshi *et al.*, 2013).

Figura 6. Estruturas químicas de aminas aromáticas usadas como aditivo antioxidante para biodiesel.



Fonte: A autora.

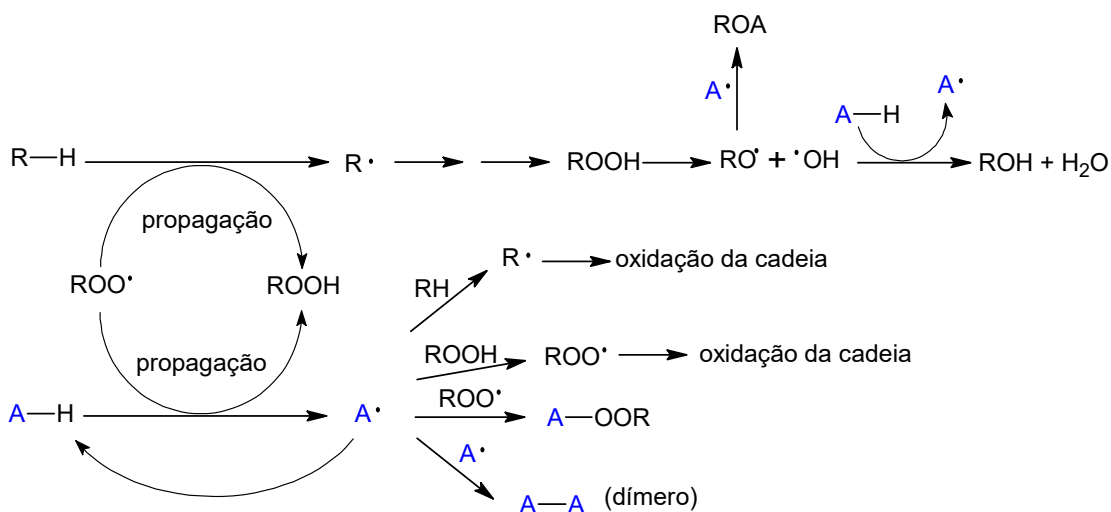
A NNDS comercializada com o nome de *Santoflex* é um dos antioxidantes mais comuns para combustível. Sua eficiência como antioxidante foi avaliada em diferentes concentrações na proteção oxidativa de amostras de biodiesel obtidos a partir dos óleos de canola, soja e girassol (Alberici *et al.*, 2010). Utilizando-se dos valores de períodos de indução adquiridos através do método Rancimat foi verificado uma grande eficácia desta amina. Uma concentração de 0,2 ppm elevou o PI do biodiesel de soja e de canola acima de 6h, mas para o biodiesel de girassol foi necessário adicionar 2,0 ppm para atingir o nível exigido pela ANP em 2010. Atualmente, um valor acima de 8h seria necessário para cumprir essa exigência. Cabe ressaltar que o biodiesel de girassol sem a amina apresentou menor estabilidade oxidativa, e levando em consideração o efeito protetor, a menor concentração do antioxidante elevou a estabilidade a oxidação em 85%. Outro ponto que mereceu destaque nesse estudo foi que todas as amostras aditivadas com 10 ppm do antioxidante apresentaram efeito protetor acima de 350%, o que foi equivalente a duas vezes o PI exigido na legislação vigente de 2018.

Como visto anteriormente a NNDS foi altamente eficaz nos três tipos de biodiesel, mas isso não significa que o seu comportamento em outras matrizes será igual. As aminas aromáticas NNDP e NDP foram avaliadas na blenda biodiesel de óleo de moringa/diesel (2:8, v/v) em diferentes concentrações (Rashed, Masjuki, Kalam, Alabdulkarem, Imdadul, *et al.*, 2016). Os valores de PI das blendas aditivadas, obtidos a partir do método Rancimat, mostraram maior eficiência para NNDP em todas as concentrações avaliadas. Além disso, a estabilidade oxidativa das blendas foi dependente da concentração das aminas, isto é, quanto maior a concentração maior proteção observada. No entanto, ao analisarmos a estrutura das duas aminas fica evidente a importância do terceiro anel aromático, pois, em concentração de matéria (mols) menor, esta foi mais efetiva, provavelmente devido a melhor estabilização do radical antioxidante formado na captura do radical proveniente do éster metílico. Por outro lado, no estudo de Joshi *et al.* (2013) não foi encontrado melhora significativa na estabilidade oxidativa do biodiesel proveniente do óleo de *Jatropha curcas* (pinhão-manso) e suas blendas com diesel com o uso de difenilamina (DP). Analisando os trabalhos relatados anteriormente fica evidente que um grupo amino no anel benzeno contribui para aumentar a eficiência da amina secundária em capturar os radicais.

3.3.1. Mecanismo de ação de um antioxidante primário

A habilidade de aminas aromáticas na doação de hidrogênio é superior aos fenóis já que a ligação N—H não é tão forte como a ligação O—H de fenóis. Tanto os fenóis substituídos quanto as aminas aromáticas são classificados como antioxidantes primários, devido estes atuarem na etapa de propagação do processo de auto-oxidação do biodiesel doando um elétron ou hidrogênio aos radicais livres para neutralizar a reação de oxidação. A Figura 7 mostra como os antioxidantes eliminam e destroem a cadeia de propagação dos radicais peroxila (ROO[•]) e alcóxila (RO[•]) antes destes reagirem para formar os produtos secundários da oxidação de um biodiesel. Também podem reagir com hidroperóxido (ROOH) e interrompem a reação de propagação. O hidroperóxido decompõem-se para formar radicais alcóxila e hidroxila e propagar ainda mais o mecanismo de degradação.

Figura 7. Proposta de ação dos antioxidantes no processo degradativo em cadeia de uma matriz lipídica.



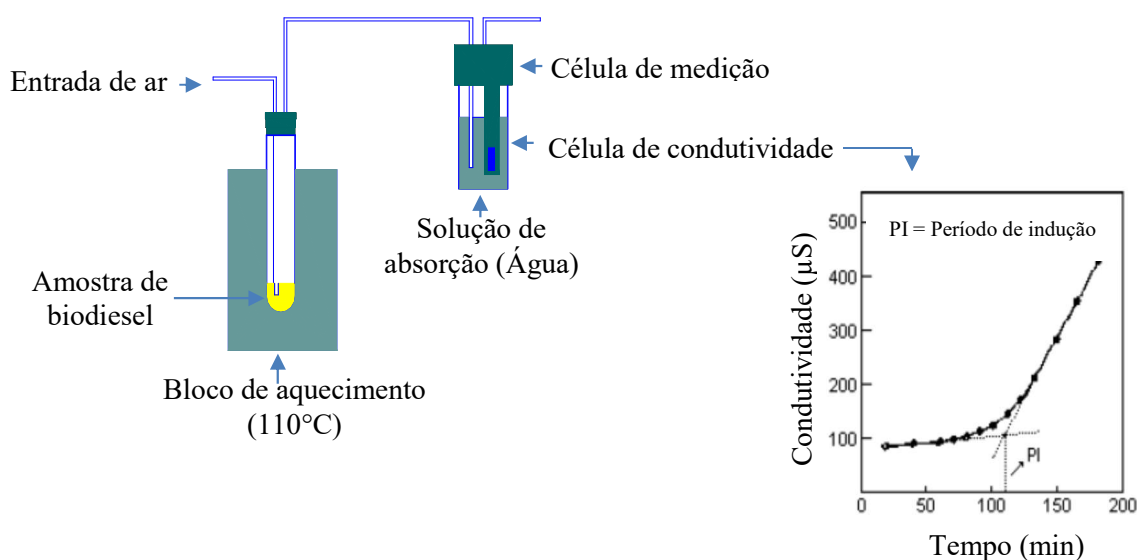
Fonte: Adaptado de Wanasundara e Shaidi (2005).

3.4. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa

Vários métodos têm sido usados para avaliar a extensão da deterioração oxidativa do biodiesel, os quais estão relacionados com a quantidade de produtos de oxidação primários ou secundários. Entre os métodos acelerados utilizados no acompanhamento da eficiência dos aditivos antioxidantes, destacam-se o Rancimat (EN 14112) e PetroOxy (ASTM D7545) (Valle *et al.*, 2014).

O método Rancimat descrito pela norma EN 14112 é preconizado pela ANP e tem como objetivo avaliar o tempo decorrido para alteração da taxa máxima de oxidação, medida através do aumento da condutividade da água deionizada causado pela absorção dos produtos voláteis (ácido acético e fórmico) oriundos da oxidação do biodiesel (Pullen *et al.*, 2012). Com o resultado deste processo determina-se o período de indução (PI), o qual segundo o regulamento técnico da ANP nº 45/2014 deve ser no mínimo de 8 horas. A Figura 8 mostra o esquema de funcionamento de um equipamento Rancimat® e a curva típica de condutividade elétrica para determinação do período de indução (ANP, 2014).

Figura 8. Esquema de funcionamento de um equipamento Rancimat® e curva típica de condutividade elétrica para determinação do período de indução.



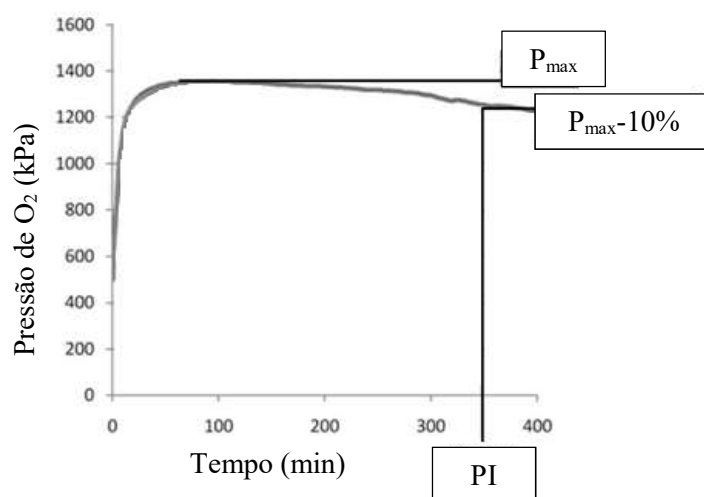
Fonte: Adaptado de Antoniassi (2001).

O PetroOxy, embora não seja um método padrão que limite um valor de PI, configura uma alternativa segura, rápida, reprodutível e de fácil manipulação para a averiguação da estabilidade à oxidação de biocombustíveis. O PI é mensurado através do tempo necessário para obter uma queda de pressão fixa (700 kPa) sob determinada temperatura (Valle *et al.*, 2014). A vantagem deste método é o fornecimento de alta pressão para diminuir a volatilidade da amostra. A cinética macroscópica das curvas de queda de pressão exhibe três fases: indução, aceleração e desaceleração.

No estágio de indução, a pressão diminui lentamente e quase linearmente com o tempo, seguindo a cinética de reação de ordem zero (Zhou *et al.*, 2017). No segundo estágio

(aceleração) há o início do consumo de oxigênio levando a um decaimento lento da pressão caracterizando a ligeira inclinação linear no gráfico. No estágio da desaceleração há o registro do ponto de inflexão da curva devido à queda de pressão a um valor de 10% sob o valor da pressão máxima atingida durante a fase de indução. A Figura 9 mostra o gráfico da pressão de oxigênio e período de indução obtidos pelo método PetroOxy.

Figura 9. Estabilidade oxidativa de uma matriz lipídica avaliada pelo método PetroOxy.



Fonte: Adaptado de Petrotest (2008).

O acompanhamento da eficiência de proteção de antioxidantes também é outra vertente possibilitada pela aplicabilidade dos métodos Rancimat e PetroOxy (Bär *et al.*, 2018; Damasceno *et al.*, 2013; Gil-Lalaguna *et al.*, 2017; Rawat *et al.*, 2018). Com o intuito de melhor entender a correlação entre os métodos PetroOxy e Rancimat, Zhou *et al.* (2017) estudou a influência de cinco antioxidantes sintéticos na estabilidade oxidativa do biodiesel. A estrutura do antioxidante, assim como a sua sensibilidade a temperatura, foram determinantes no seu desempenho no controle oxidativo pelos diferentes métodos. Os antioxidantes BHA e BHT atuaram de forma mais eficiente no método PetroOxy, enquanto o TBHQ prevaleceu no método Rancimat. Nenhuma explicação foi feita a respeito de como o método de estudo influencia a eficácia do antioxidante.

O método PetroOxy ganhou destaque no meio científico devido a sua representatividade do comportamento oxidativo observado em ensaios usando métodos padrão, como o Rancimat (García *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2013). Este fato é evidenciado por Araújo *et*

al. (2009), uma vez que possibilita economia de tempo na avaliação oxidativa das amostras de biodiesel puro e aditivado. Quando em análise, o equipamento PetroOxy mantém a amostra sob pressão e não apresenta (ou retarda) a perda de aditivo antioxidante por evaporação durante o aquecimento, o que pode ocorrer no método Rancimat (Muniz-Wypych *et al.*, 2017).

Valle *et al.* (2014) estudou três métodos acelerados de determinação da estabilidade oxidativa para verificar o efeito da concentração dos antioxidantes em amostras de biodiesel. Como cada método é baseado na medição de diferentes parâmetros, a comparação foi realizada em termos da variação percentual dos respectivos tempos de indução e de oxidação. Houve uma correlação mais alta entre os valores obtidos pelos métodos Rancimat e PetroOxy, do que quando comparados com os resultados obtidos pelo P-DSC.

A correlação entre os métodos acelerados de oxidação, Rancimat e PetroOxy, também foi estudada (Valle *et al.*, 2014), porém há diferenças em seus resultados, não podendo haver uma comparação pois os métodos funcionam de maneira complementar, resultado dos distintos estágios de oxidação (Damasceno *et al.*, 2013). Entretanto, Araújo *et al.* (2011) em seus experimentos com o biodiesel do óleo de mamona, observou uma relação linear entre os dois métodos, verificando uma proporção de período de indução do método Rancimat e PetroOxy, em que 200 minutos equivalem a 20 minutos, respectivamente. Uma correlação empírica entre os dados de ambos os métodos foi desenvolvida por García *et al.* (2017) e Lamba *et al.* (2013), para converter os valores de período de indução pelo método PetroOxy em dados de PI pelo método Rancimat.

4. Experimental

O procedimento experimental foi realizado no Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Todos os solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos das empresas Alphatec, Dinâmica e Sigma Aldrich. Os ensaios referentes as caracterizações físico-químicas e estabilidade oxidativa foram realizados em triplicata para posterior obtenção do desvio padrão.

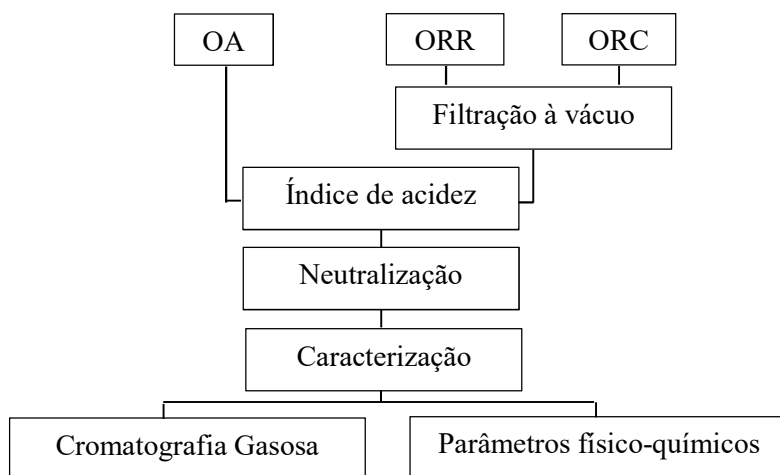
4.1. Obtenção das amostras de óleo

O óleo da semente de algodão (OA), isento de adição de antioxidante, de acordo com o fornecedor, foi obtido da empresa mundo dos óleos, enquanto que os óleos residuais residencial (ORR) e comercial (ORC) foram adquiridos em residências e restaurantes locais da cidade de João Pessoa, respectivamente.

4.2. Qualidade dos óleos e caracterização

A Figura 10 apresenta as etapas de preparação do óleo, as quais envolveram a determinação do índice de acidez, neutralização e caracterização. Para as amostras de óleos residuais foi realizada filtração à vácuo para retirada de partículas sólidas.

Figura 10. Etapas de preparação dos óleos.



Fonte: A autora.

4.2.1. Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) das amostras de óleo foi determinado pelo método Cd 3a-63 da *American Oil Chemists' Society* (AOCS). No qual 2 g da amostra solubilizada em 25 mL de solução éter-álcool (2:1) e na presença do indicador fenolftaleína foram titulados com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L (Lutz, 2008). Os valores referentes a este índice foram calculados a partir da Equação 1:

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{m} \quad (1)$$

Onde:

V = volume (mL) de NaOH a 0,1 mol/L usado na titulação;

f = fator de correção da solução de NaOH;

m = massa (g) da amostra de óleo.

4.2.2. Síntese de neutralização

Antes da realização da síntese do biodiesel, as amostras de óleos com valor de IA maior que 1,0 mg NaOH/g óleo foram submetidos ao processo de neutralização. Inicialmente, uma quantidade em volume proporcional a 10% da massa do óleo de solução de NaOH foi adicionado a amostra em temperatura ambiente. A mistura resultante foi mantida sob agitação vigorosa e após 30 minutos sob agitação lenta foi aquecida até a temperatura especificada para cada óleo com a finalidade de quebrar a emulsão formada, Tabela 1. Em seguida a mistura foi filtrada para a separação das fases (óleo-borra), o óleo obtido foi lavado 3-4 vezes com porções de água fervente em volume proporcional a 10-20% da sua massa e deixando em repouso por 30 minutos após cada lavagem (Moretto & Fett, 1998).

Tabela 1. Concentração de NaOH e temperatura no processo de neutralização do óleo.

Acidez (mg _{NaOH} /g _{óleo})	Solução de NaOH (%)	Temperatura final do óleo (°C)
1,0-1,5	3 - 5	90 – 95
1,5-3,0	5 -10	65-70
Acima de 3,0	12 - 18	50-55

Fonte: Adaptado de Moretto e Fett, 1998.

4.2.3. Perfil de ácidos graxos dos óleos

Para a obtenção da composição de ácidos graxos dos óleos foi utilizada a metodologia descrita por Hartman & Lago (1973) para a esterificação dos mesmos. Atmosfera inerte (N₂) foi utilizada para a retirada de resíduos de hexano dos ésteres obtidos. A proporção para redissolver foi de 2:1, para melhoramento na visualização dos picos.

A quantificação dos ácidos graxos foi obtida por curva de calibração com padrões de ésteres metílicos (Supelco[®] 37 Component FAME Mix), utilizando um equipamento de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa, CGMS-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) (Tavares, 2009), com uma coluna Durabound DB-23 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). A temperatura do injetor e do detector foram fixados em 230 °C e temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C/min), 150 a 200 °C (2 °C/min), 200 a 230 °C (10 °C/min) em um tempo total de corrida de 39 minutos com um split de 100. O gás de arraste foi o gás hélio.

4.3. Biodiesel: Síntese e caracterização

4.3.1. Síntese do biodiesel

Os biodieseis dos OA, ORR e ORC foram sintetizados através de reação de transesterificação via catálise homogênea alcalina e rota metílica. Neste procedimento foi utilizado 1% do catalisador hidróxido de potássio ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{óleo}}$) e razão molar de 6:1 metanol/óleo em reação por 1 hora. O metóxido foi preparado em bécker, sob a temperatura de 40°C para em seguida ser adicionado o óleo, previamente aquecido à mesma temperatura (Dantas, 2006).

Decorrido o tempo reacional o produto ficou em repouso, por 24 h, em um funil de decantação para a separação das fases: ésteres (menos densa) e glicerina (mais densa). A glicerina foi removida e o conteúdo restante foi purificado por via úmida, envolvendo lavagens com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L e água destilada à 50°C. A lavagens foram cessadas após a obtenção de pH neutro e assim iniciado o processo de secagem sob pressão reduzida, banho termostatizado a 80 °C e agitação magnética. O biodiesel obtido foi armazenado em frascos âmbar, sob atmosfera de nitrogênio e refrigeração à 0°C.

4.3.2. Caracterização Físico-Química

4.3.2.1. Teor de ácidos graxos livres

A obtenção do teor de ácidos graxos (AGL) seguiu o método de acordo com a AOCS Ca 5a-40, no qual 5 g da amostra do biodiesel dissolvida em 50 mL de álcool etílico a 95% é aquecida e previamente neutralizada com solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. O cálculo do teor de ácidos graxos livres foi verificado através da Equação (2).

$$AGL = \frac{V \times f \times 28,2}{m} \quad (2)$$

Onde:

V = volume (mL) da solução de NaOH a 0,1 mol/L gasto na titulação;

f = fator da solução de NaOH;

m = massa (g) da amostra de biodiesel.

4.3.2.2. Índice de peróxidos

Para a determinação do índice de peróxidos (IP) foi aplicada a metodologia oficial preconizada pela AOCS Cd 8-53, em que 5,0 g da amostra dissolvidos em 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio 3:2 e 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio (KI) foram retidos ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Posteriormente foi adicionado à mistura reacional, 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução indicadora de amido 1% sendo titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até o desaparecimento da coloração marrom (Lutz, 2008). Foi preparada uma prova em branco sob as mesmas condições e titulada. O cálculo do índice de peróxido foi obtido pela Equação (3).

$$IP = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{m} \quad (3)$$

Onde:

A = volume gasto (mL) de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L na titulação da amostra;

B = volume gasto (mL) de tiosulfato na titulação do branco;

N = normalidade da solução de tiosulfato;

m = massa (g) da amostra.

4.3.2.3. Índice de iodo

O índice de iodo (II) foi obtido seguindo a metodologia da AOCS Cd 1-25 (método de Wijs), no qual 5,0 g da amostra foram dissolvidos em 20 mL de hexano e 25 mL de solução de Wijs sendo a mistura reacional reclusa ao abrigo de luz por 30 minutos. Sequencialmente 20 mL de solução de KI 15 %, 100 mL de água e 2 mL de solução de amido 1% foram adicionados e titulados com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até desaparecimento da coloração azul. Uma determinação em branco foi realizada para cada grupo de amostras. Os valores do II foram calculados através da Equação 4.

$$II = \frac{(B-A) \times f \times 1,27}{m} \quad (4)$$

Onde:

B = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;
A = volume (mL) da titulação da amostra (mL) com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L;
f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L;
m = massa (g) da amostra;
1,27 = centiequivalente do iodo.

4.3.2.4. Índice de Saponificação

Para o índice de saponificação (IS) o método da AOCS 3c-91 foi aplicado utilizando 2,0 g da dissolvido em 20 mL de solução alcoólica de KOH a 4% em ebulição branda sob refluxo por 30 min. Em seguida, 2 gotas de indicador fenolftaleína 1% foram adicionadas à mistura reacional e esta titulada a quente com solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L até o desaparecimento da cor rosa. O IS foi obtido baseado na Equação (5).

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{m} \quad (5)$$

Onde:

V = diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 mol/L gastos nas duas titulações;
f = fator de ácido clorídrico 0,5 mol/L;
m = é a massa (mg) da amostra

4.3.2.5. *Ponto de fluidez*

Para a determinação deste parâmetro a norma ASTM D 97 foi empregada, utilizando o equipamento da marca TANAKA, modelo MPC – 102 L.

4.3.2.6. *Ponto de Névoa*

A norma ASTM D 2500 foi aplicada utilizando o equipamento da marca TANAKA e modelo MPC – 102 L.

4.3.2.7. *Massa específica/densidade*

A determinação da massa específica dos óleo e biodieseis foi realizada no densímetro digital Mettler Toledo (KEM DA500), conforme o método ABNT NBR 14065/2006.

4.3.2.8. *Ponto de entupimento de filtro a frio*

O procedimento para determinar o ponto de entupimento de filtro a frio seguiu o método da ABNT NBR14747, utilizando o equipamento da marca TANAKA Scientific Limited, modelo AFP-102.

4.3.2.9. *Viscosidade cinemática*

A viscosidade cinemática das amostras foi obtida pelo método ASTM D-445 utilizando o equipamento viscosímetro cinemático manual (modelo ME18V da Julabo). No procedimento foi realizada a medição do tempo requerido para que um volume de 10 mL do óleo ou biodiesel escoe, sob gravidade, através de uma região do tubo capilar.

Durante a determinação, o viscosímetro permanece imerso em um banho termostático a 40°C. A partir da constante (K) do tubo capilar e do tempo medido experimentalmente, a viscosidade cinemática pode ser calculada a partir da Equação (6).

$$\vartheta = K \times t \tag{6}$$

Onde:

ϑ = viscosidade cinemática (mm²s⁻¹);
K= constante capilar do viscosímetro (mm²s⁻²);
t= tempo (s).

4.4. Avaliação da estabilidade oxidativa

As amostras de biodiesel com e sem aditivo foram acompanhadas por métodos acelerados oxidativos ou de resistência a oxidação: PetroOxy e Rancimat.

4.4.1. Método PetroOxy

O método descrito pela norma ASTM D7545, realizada em equipamento da marca Petrotest, consiste na obtenção do período de indução oxidativa o qual se refere ao tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio requerida para o teste. A metodologia engloba o uso de 5mL da amostra inserida em uma câmara hermeticamente selada, na qual se injeta gás oxigênio em temperatura ambiente a 700 kPa (Jain *et al.*, 2011).

4.4.2. Método Rancimat

As análises de estabilidade oxidativa pelo método Rancimat foram realizadas em um equipamento da marca Metrohm, modelo 873 Biodiesel Rancimat, em temperatura de 110 °C e fluxo de ar a 10 L.h⁻¹, seguindo a metodologia EN 14112 estabelecida no regulamento técnico ANP N° 3/2014 pela Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014. O método envolve a injeção do gás oxigênio em 3 g da amostra de biodiesel, medindo a condutividade elétrica dos produtos voláteis da degradação depositados na água deionizada do equipamento. O resultado é expresso em horas através do período de indução (Jain *et al.*, 2010).

4.5. Aditivção das amostras de biodiesel com antioxidante

As amostras de biodiesel foram aditivadas em concentrações de 5,00, 3,75, 2,50 e 1,25 mmol.kg⁻¹, baseado no estudo desenvolvido por Vilela (2014). A Tabela 2 apresenta a relação das concentrações de aditivos em mmol/kg e em ppm.

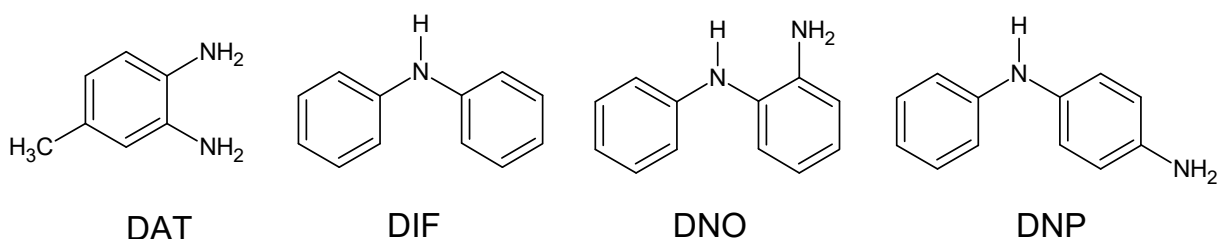
Os aditivos antioxidantes avaliados foram as aminas aromáticas: 3,4-diaminotolueno (DAT) (Vilela, 2014), difenilamina (DIF), *N*-fenil-*o*-fenilenodiamina (DNO) e *N*-fenil-*p*-fenilenodiamina (DNP) cujas estruturas químicas estão expostas na Figura 11.

Tabela 2. Concentração de aditivos antioxidantes em mmol/kg e em ppm.

Concentração (mmol/kg)	DAT	Concentração (ppm)		
		DNO	DNP	DIF
5,00	611	921	921	846
3,75	458	-	-	-
2,50	305	-	-	-
1,25	153	-	-	-

Fonte: A autora.

Figura 11. Estruturas químicas das aminas aromáticas utilizadas como aditivos antioxidantes.



Fonte: A autora.

4.6. Análise por RMN ¹H das amostras de óleo e de biodiesel

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) das amostras foram obtidos em espectrômetro da Bruker (400 MHz), disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA) da Universidade Federal da Paraíba. Foram dissolvidos 30 mg de amostra (óleo ou biodiesel) em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) contendo o padrão interno de referência tetrametilsilício (TMS). O tratamento dos espectros foi realizado no software MestreNova.

5. Resultados e discussão

5.1. Pré-tratamento das amostras de óleo

Os valores de índice de acidez (IA) mostraram que as amostras de óleos (OA, ORR e ORC) apresentaram ácidos graxos livres (AGL) acima do valor indicado para obtenção do biodiesel (Crabbe *et al*, 2001). Mais especificamente, 1,69 mg KOH/g (OA), 3,86 mg KOH/g (ORR) e 5,17 mg KOH/g (ORC). O valor desejado de IA é abaixo de 1,0 mgKOH/g, pois dessa maneira é possível diminuir a reação de saponificação e assim alcançar rendimentos satisfatórios de biodiesel (Freedman *et al*, 1984).

A avaliação do parâmetro IA possibilitou determinar a concentração de base e a temperatura do óleo desejáveis para a neutralização do AGL. As seguintes condições foram utilizadas para as amostras de OA (NaOH 7%; 65°C), ORR (NaOH 12%; 50°C) e ORC (NaOH 15%; 50°C). Após a realização da neutralização, os rendimentos para OA, ORC e ORC foram de 84%, 87% e 64%, respectivamente.

5.2. Caracterização físico-química das amostras de óleo

As amostras de óleo submetidas a neutralização foram novamente avaliadas quanto ao IA, e em relação aos parâmetros de qualidade, dispostos na Tabela 3. Os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos estavam dentro dos limites adequados para a realização da síntese do biodiesel.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos dos óleos.

Parâmetros de qualidade	Unidade	OA	ORR	ORC
Índice de acidez	mg _{KOH} /g	0,95 ±0,35	0,26 ±0,04	0,49 ±0,00
Índice de peróxidos	meq/1000g	81,29 ±1,44	14,02 ±2,79	4,01 ±0,00
Índice de iodo	g _{iodo} /100g	128,62 ±4,90	132,98 ±0,87	66,77 ±0,52
Índice de ácidos graxos livres	%	3,48 ±0,23	2,82 ±0,23	16,89 ±0,47
Índice de saponificação	mg _{KOH} /g	167,85 ±9,71	221,32 ±2,33	253,06 ±4,47
Ponto de Fluidez	°C	-7	-7	11
Ponto de névoa	°C	23	6	13
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	5	5	5
Viscosidade cinemática à 40°C	mm ² /s	48,44 ±0,09	33,96 ±0,08	46,27 ±0,02
Massa específica à 20°C	kg/m ³	0,93 ±0,00	0,92 ±0,00	0,92 ±0,00

5.2.1. Perfil de ésteres de ácidos graxos

Através da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM) foi possível determinar a composição em ácidos graxos referente as amostras de óleo. As Figuras 12, 13 e 14 mostram os cromatogramas com a identificação dos constituintes majoritários do OA, ORR e ORC, respectivamente, após reação de esterificação com metanol.

Figura 12. Cromatograma do óleo de algodão após reação de esterificação com metanol.

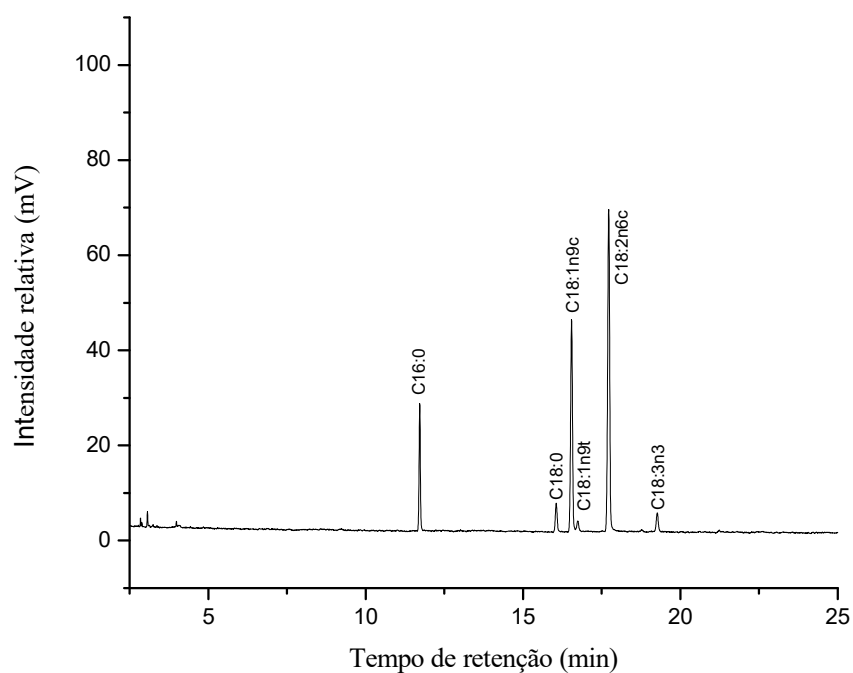


Figura 13. Cromatograma do óleo residual residencial após reação de esterificação com metanol.

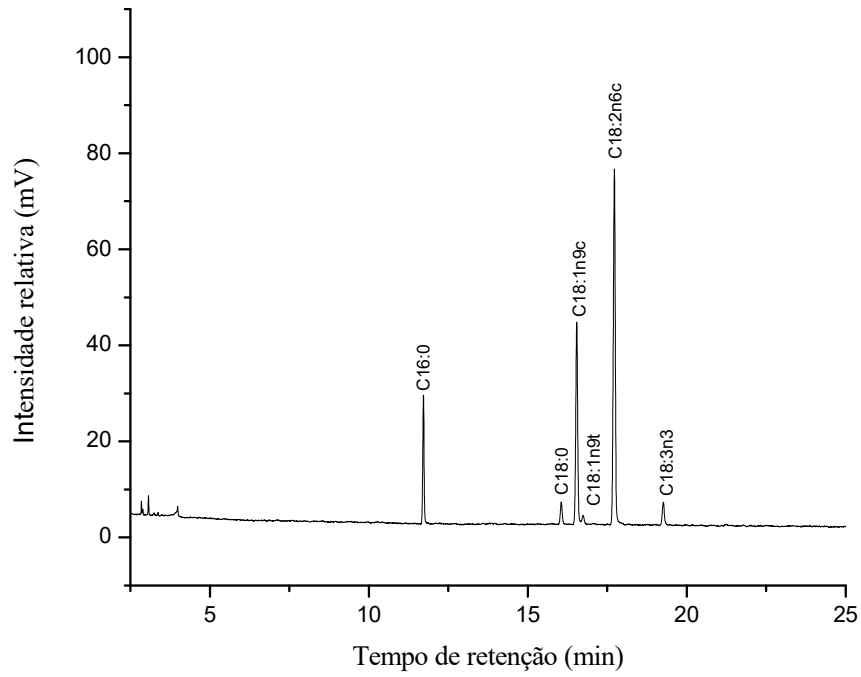
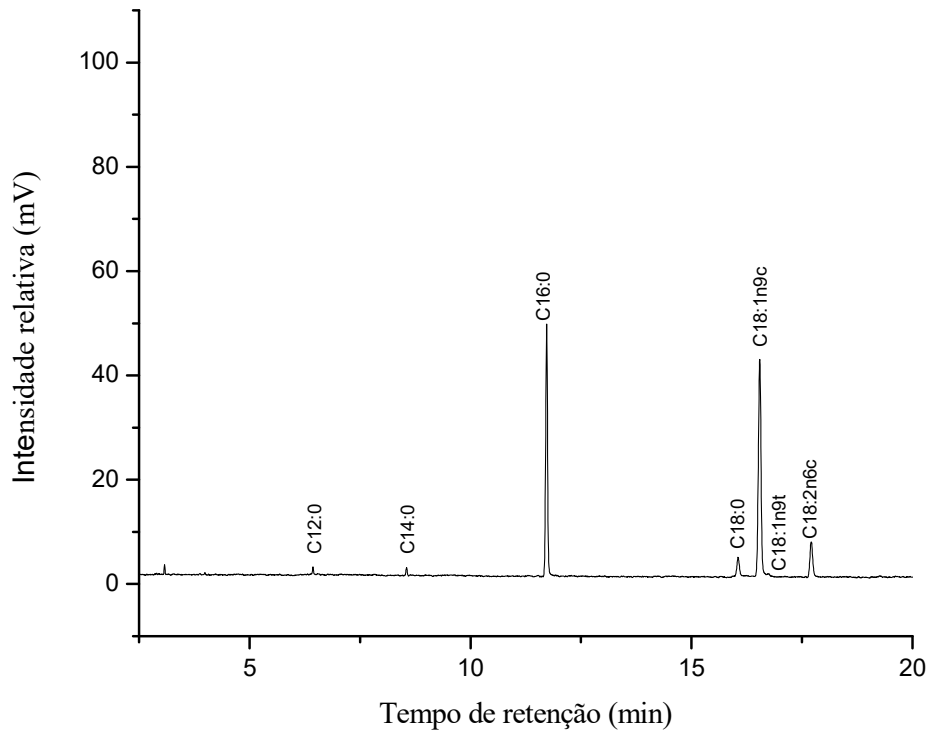


Figura 14. Cromatograma do óleo residual comercial após reação de esterificação com metanol.



Na Tabela 4 estão dispostos os percentuais da composição dos ésteres de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo. O conteúdo de ésteres de ácidos graxos insaturados foi maior nas amostras OA e ORR do que ORC, com predominância para C18:2n6c, enquanto que no ORC o componente majoritário foi C18:1n9c. Com relação aos ésteres saturados houve uma concordância em todos os óleos, compreende principalmente do hexadecanoato de metila (C16:0). A avaliação das percentagens destes ésteres na composição dos óleos é essencial para a compreensão da estabilidade oxidativa dos mesmos, assim como para o entendimento a respeito da qualidade do biocombustível a ser produzido.

Tabela 4. Composição em ésteres metílicos dos ácidos graxos presente nas amostras de óleo.

Éster metílico do ácido graxo	Símbolo	%		
		OA	ORR	ORC
Ác. Dodecanóico	C12:0	0,00	0,00	1,32
Ác. Tetradecanóico	C14:0	0,00	0,00	2,07
Ác. Hexadecanóico	C16:0	11,87	11,75	36,76
Ác. Octodecanóico	C18:0	4,62	3,55	5,63
Ác. (E)-octadec-9-enoico	C18:1n9t	2,13	1,47	1,56
Ác. (Z)-octadec-9-enóico	C18:1n9c	25,51	24,22	42,78
Ác. (Z,Z)-9,12-octadecadienoico	C18:2n6c	51,34	54,06	9,88
Ác. (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienóico	C18:3n3	4,53	4,95	0,00

A quantidade de ésteres graxos insaturados do OA foi superior ao relatado na literatura, sendo este fato decorrente da menor porcentagem do hexadecanoato de metila (11,87%) comparado aos 24-25% descrito por Criswell *et al.* (2003), Souza *et al.* (2007) e Shankar *et al.* (2017). Em relação aos óleos residuais, o conteúdo de ésteres insaturados encontrado no ORR foi próximo aos valores de 82-86% obtidos por Felizardo *et al.* (2006), Yaakob *et al.* (2013) e Ouanji *et al.* (2016). No entanto, houve uma discrepância no percentual de ésteres de ácidos graxos saturados identificado no ORC com o relatado por Maddikeri *et al.* (2012), atribuída ao teor de hexadecanoato de metila no ORC cerca de 44% maior que no óleo residual descrito.

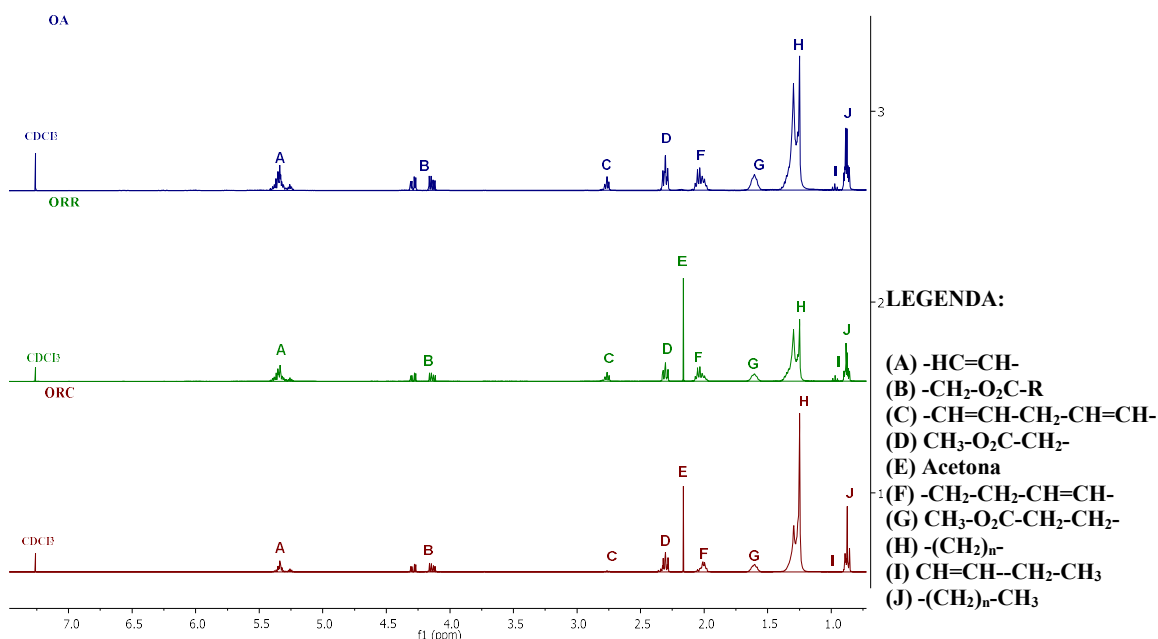
A comparação dos teores de ésteres nas amostras de óleo residual, obtidos neste trabalho com os da literatura, mostrou que a composição das amostras é dependente do local de

coleta dos óleos. No entanto, é necessária a avaliação da logística e de custos de produção do biodiesel a partir de óleos residuais.

5.2.2. Caracterização dos óleos por RMN-¹H

Os espectros de ressonância nuclear magnética de hidrogênio (RMN H¹) de OA, ORR e ORC estão expostos a Figura 15, os quais apresentam os sinais característicos de triacilglicerídios. O multipletto em torno de 5,34 ppm correspondem aos hidrogênios dos carbonos da ligação dupla C=C dos triacilglicerídios enquanto que no intervalo δ 4,0 a 4,45 ppm tem-se dubleto de dubletos característicos dos hidrogênios dos grupos CH₂ do glicerol. Os hidrogênios dos grupos metilênicos (-CH₂-) nos carbonos α-carbonila são observados em torno de 2,31 ppm, já em 2,00 ppm tem-se os hidrogênios metilênicos -CH₂-C= vizinhos aos carbonos da cadeia linear, cujos sinais dos hidrogênios de -CH₂- apresenta deslocamento químico de 1,25 ppm. O tripleto em trono de 0,88 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo -CH₃ terminais das cadeias de triacilglicerídios (Tavares, 2009).

Figura 15. Espectros de RMN ¹H das amostras de OA, ORR e ORC.



5.3. Caracterização físico-química das amostras de biodiesel

Os rendimentos (m/m) obtidos para as amostras de biodiesel foram de 95%, 96% e 98%, respectivamente, para o BMA (biodiesel metílico do óleo de algodão), BMRR (biodiesel metílico do óleo residual residencial) e BMRC (biodiesel metílico do óleo residual comercial). Os dados obtidos da caracterização física e química das amostras de biodieseis estão expostos na Tabela 5. Todos os valores estão em conformidade aos limites especificados no regulamento técnico ANP N° 3/2014 pela Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014.

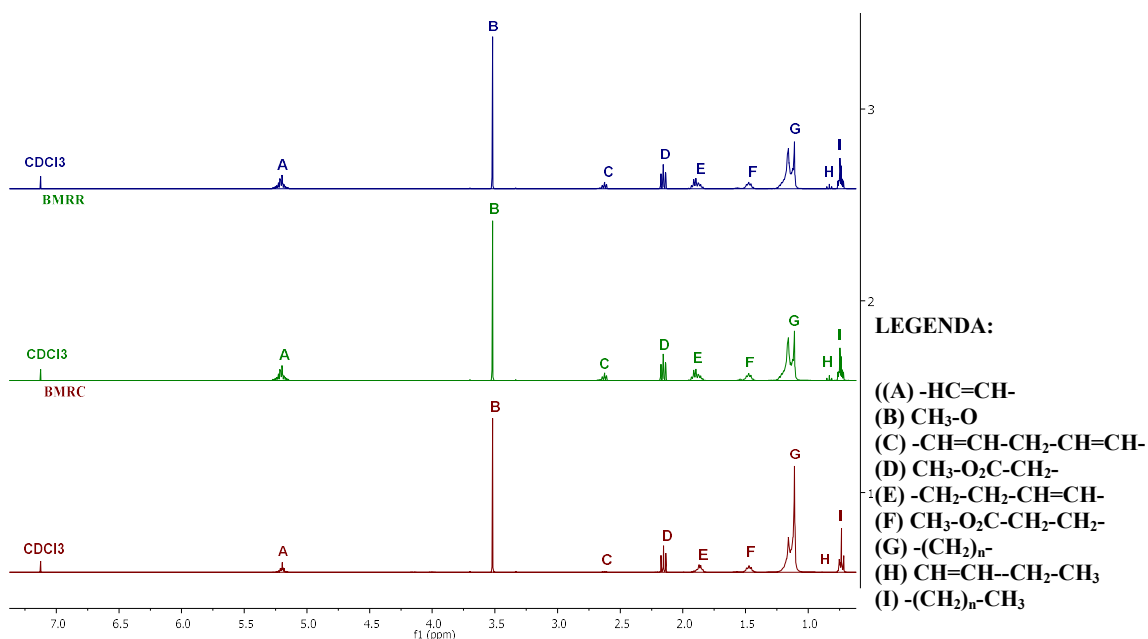
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel.

Parâmetros de qualidade	Unidade	BMA	BMRR	BMRC
Índice de acidez	mg _{KOH} /g	0,50 ±0,21	0,41 ±0,01	0,31 ±0,04
Índice de peróxidos	meq/1000g	22,08 ±0,35	5,51 ±0,70	2,00 ±0,00
Índice de iodo	gI ₂ /100g	131,67 ±0,83	129,96 ±0,88	64,63 ±0,56
Índice de ácidos graxos livres	%	1,49 ±0,24	1,66 ±0,47	5,96 ±0,93
Índice de saponificação	mg _{KOH} /g	120,25 ±2,62	196,68 ±4,13	245,32 ±3,12
Ponto de fluidez	°C	-2	-3	9
Ponto de névoa	°C	0	-1	9
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-4	-4	5
Viscosidade cinemática à 40°C	mm ² /s	4,89 ±0,03	4,31 ±0,01	5,46 ±0,01
Massa específica à 20°C	kg/m ³	0,89 ±0,00	0,88 ±0,00	0,85 ±0,05

5.4. Caracterização dos biodieseis por RMN ¹H

Nos espectros de RMN ¹H do BMA, BMRR e BMRC, Figura 16, verificou-se a ausência dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo CH₂ do glicerol, característico no intervalo δ 4,0 a 4,45 ppm, fato que indica a conversão dos triacilglicerídios em ésteres metílicos. O tripleto em 3,52 ppm corresponde aos hidrogênios metilênicos do grupo -OCH₃ evidenciando a formação dos ésteres metílicos da reação de transesterificação (Tavares, 2009).

Figura 16. Espectros de RMN H^1 das amostras BMA, BMRR e BMRC.



5.5. Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico do óleo de algodão (BMA)

5.5.1. Método PetroOxy: efeito da temperatura e concentração de DAT

Baseado em trabalhos prévios do grupo de pesquisa (Vilela, 2014), o aditivo DAT foi selecionado para estudos do efeito da sua concentração na estabilidade oxidativa do BMA sob influência da variação da temperatura de ensaio. A Tabela 6 mostra os resultados referentes aos valores de período de indução obtidos nas temperaturas de 90 °C, 100 °C, 110 °C e 120 °C para as amostras de BMA sem e com DAT nas concentrações de 1,25; 2,50; 3,75 e 5,00 mmol.kg⁻¹.

Tabela 6. Valores de período de indução das amostras de BMA sem e com DAT pelo método PetroOxy.

Antioxidante*	Período de indução (horas)			
	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
BMA	5,10 ±0,19	3,16 ±0,03	0,62 ±0,02	0,45 ±0,03
BMA/DAT1	7,72 ±0,09	3,75 ±0,31	1,69 ±0,04	0,87 ±0,05
BMA/DAT2	8,48 ±0,13	3,79 ±0,48	1,81 ±0,06	0,94 ±0,01
BMA/DAT3	9,23 ±0,06	4,84 ±0,15	2,08 ±0,04	1,08 ±0,06
BMA/DAT5	9,66 ±0,26	5,02 ±0,14	2,38 ±0,05	1,26 ±0,03

*Concentração em mmol.kg⁻¹: 1,25 (DAT1); 2,50 (DAT2); 3,75 (DAT3) e 5,00 (DAT5)

A partir da análise dos dados observou-se variações nos valores de PI com a mudança de temperatura e da concentração do aditivo DAT. A aumento da temperatura influenciou na eficiência do antioxidante, pois a 110 °C foi observado um maior fator de proteção (FP) entre as amostras contendo a mesma concentração de DAT.

O parâmetro FP usado como indicativo da eficiência dos antioxidantes foi obtido através da Equação 7.

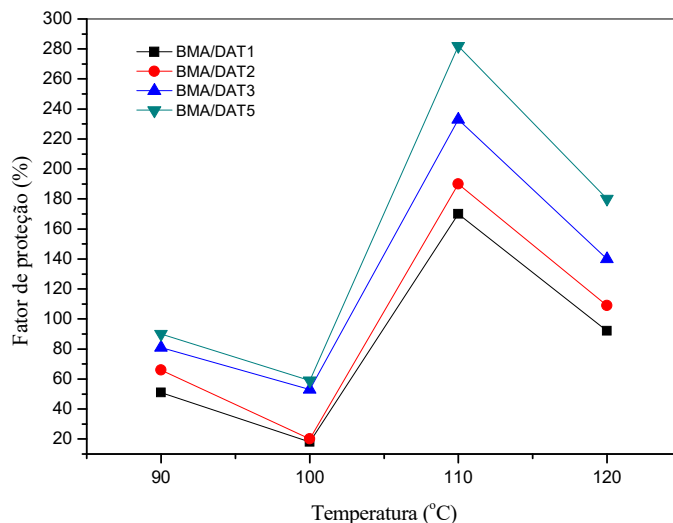
$$\% \text{ fator de proteção} = \frac{PI_{BA} - PI_{BP}}{PI_{BP}} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

PI = período de indução
BP = biodiesel sem aditivo
BA = biodiesel aditivado

O efeito comparativo da eficácia de DAT como antioxidante pode ser verificada no gráfico representado na Figura 17. Quanto maior o valor de PF, maior é a eficácia antioxidante do aditivo.

Figura 17. Gráfico dos valores do fator de proteção das amostras de BMA contendo DAT em diferentes concentrações e avaliadas pelo método PetroOxy.



Concentração em mmol.kg^{-1} : 1,25 (DAT1); 2,50 (DAT2); 3,75 (DAT3) e 5,00 (DAT5)

O maior efeito protetor de DAT foi verificado na temperatura de 110°C e na maior concentração de 5 mmol.kg^{-1} (DAT5), indicando melhor interação do antioxidante com as moléculas de éster nessa temperatura, ou seja, proporciona uma maior colisão entre as moléculas. Esta tendência crescente para o DAT foi também relatada por Vilela (2014), porém seus fatores foram muito inferiores aos FP observados no presente trabalho. Na menor concentração, 1,25 mmol/kg , o FP foi de 21%, enquanto que neste estudo alcançou-se um valor de 170%, sendo superior até mesmo as adituações realizadas com os antioxidantes BHT, TBHQ e BHA na concentração de 5,00 mmol/kg (Vilela, 2014).

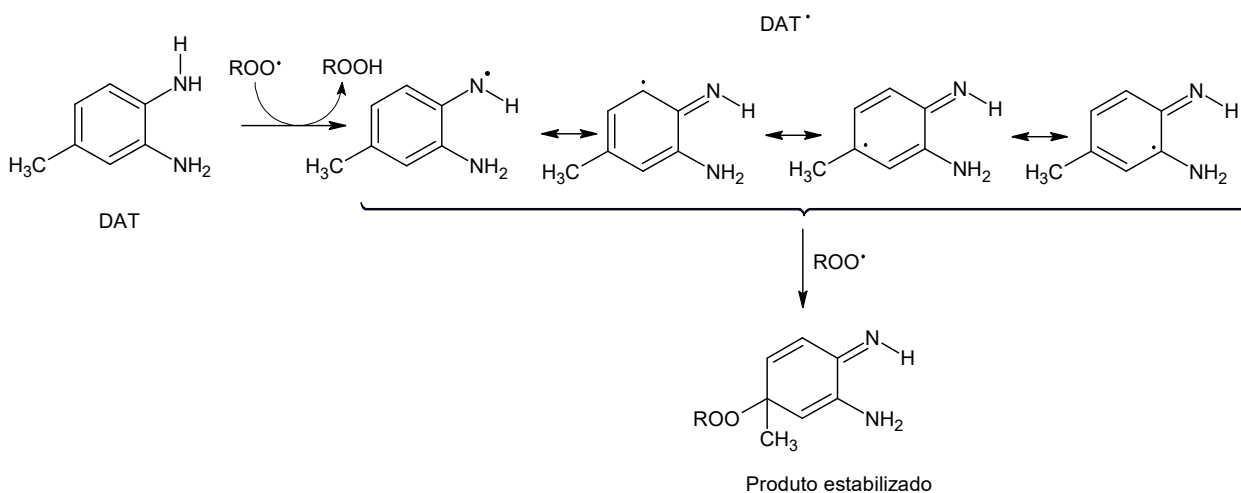
Entretanto, diferença nos valores de FP com a variação da temperatura não mostrou uma tendência crescente ou decrescente. O que pode ser formulado com base nestes resultados é a formação muito rápida de radicais derivados dos ésteres (R^{\bullet}) na temperatura de 120 °C, e como o antioxidante primário não atua nesta etapa da reação em cadeia, o FP observado foi menor que em 110°C. Nas temperaturas de 90 °C e 100 °C a formação R^{\bullet} deve ser mais lenta, entretanto, os valores de FP também foram menores que em 110°C. Nestes casos é provável que as moléculas de DAT possuem menor energia cinética para permear as matrizes lipídicas e

capturar os radicais peroxila (ROO^\bullet) formados na etapa de propagação, diminuindo assim a sua eficiência.

A baixa estabilidade oxidativa do éster de C18:3n3 presente no BMA favorece a formação de radicais livres na etapa de iniciação do processo de degradação do biodiesel e aumenta rapidamente o consumo de oxigênio, caracterizando assim um menor valor de PI em temperatura mais alta. Ou seja, dois fatores que interferem a qualidade do biodiesel foram aplicados.

Cabe ressaltar que a queda de 10% do oxigênio no método PetroOxy representa a etapa relativa às reações de formação de peróxidos, ou seja, a etapa de propagação da reação em cadeia. Desta forma, as propostas mecanísticas de atuação de aminas aromáticas foram elaboradas em torno das atividades de antioxidantes primários para o biodiesel. O radical do antioxidante (DAT^\bullet) formado após doar um hidrogênio para o radical peroxila (ROO^\bullet) é estabilizado pela deslocalização do elétron como mostrado na Figura 18. Este reage novamente com ROO^\bullet para formar produtos estáveis para a terminação da reação em cadeia.

Figura 18. Mecanismo proposto para inibição oxidativa do biodiesel pela 3,4-diaminotolueno (DAT).



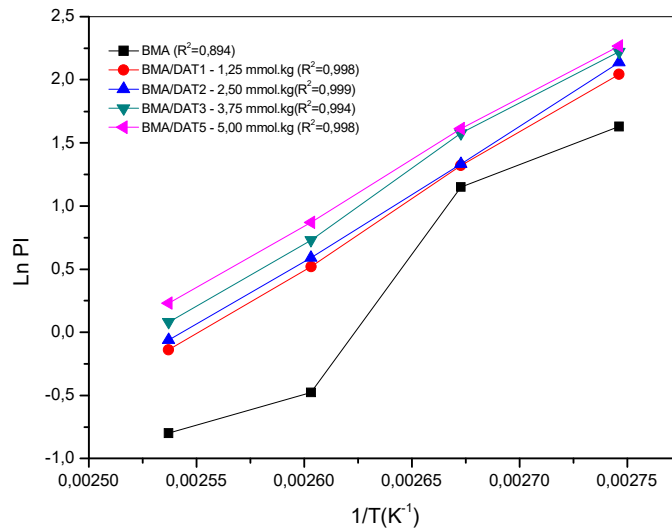
O estudo da cinética das reações permitiu compreender melhor a relação da temperatura com o período de indução do biodiesel, predizendo a energia de ativação (E_a) conforme a Equação (8) obtida a partir da equação de Arrhenius. Foi considerado a lei de velocidade (v) de ordem zero, concentração em massa constante e comportamento ascendente da reta. O fator de frequência (A) corresponde a frequência de colisões e a probabilidade com

que as colisões são orientadas, enquanto que a energia de ativação corresponde a energia mínima necessária para a reação, sendo obtida pela inclinação da reta. A constante dos gases (R) equivale a $0,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, a constante de velocidade (k) é constante e a temperatura é expressa em Kelvin.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \rightarrow k \propto v \propto \frac{1}{\text{tempo}} \rightarrow \ln\left(\frac{1}{PI}\right) = -\ln(PI) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + A \quad (8)$$

A Figura 19 expõe os valores ajustados do logaritmo natural de PI, determinado por PetroOxy em função do inverso da temperatura (K^{-1}), com os quais foram utilizados como método indireto para a determinação dos parâmetros cinéticos.

Figura 19. Gráfico das curvas de $\ln PI$ versus $1/T(\text{K}^{-1})$ das amostras de biodiesel.



A energia de ativação aparente (E_a) obtida a partir da inclinação da reta (E_a/R) pode ser usada para verificar a influência da temperatura em uma reação. A energia de ativação equivale à barreira de energia que necessita ser superada para que uma reação química possa acontecer. Valores elevados de E_a indicam que uma pequena mudança de temperatura é necessária para induzir uma certa mudança na taxa de oxidação. Ou seja, energia de ativação alta é mais sensíveis à temperatura (maior angulação na reta), enquanto que E_a menor é menos sensíveis à temperatura (Zhou *et al*, 2016).

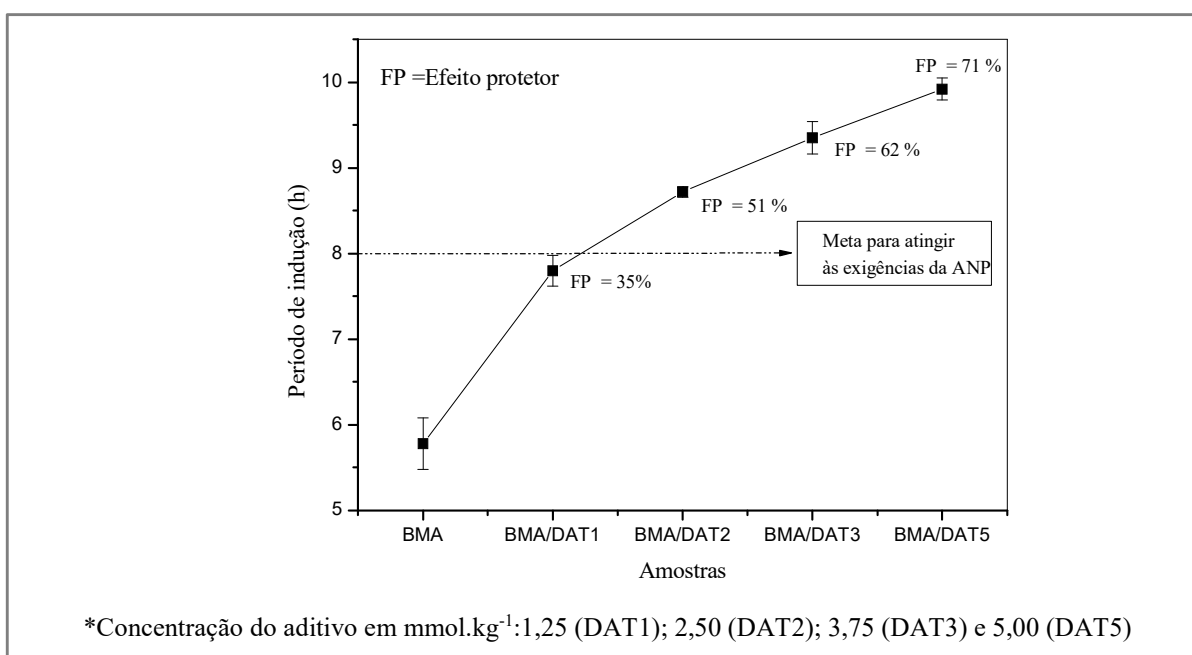
Os valores de E_a obtidos em $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ foram 33,42 (BMA), 26,92 (BMA/DAT1), 26,81 (BMA/DAT2), 26,39 (BMA/DAT3) e 24,73 (BMA/DAT5). Portanto, o aumento da concentração levou a uma diminuição na energia de ativação para a oxidação do biodiesel,

seguindo a tendência oposta do que era esperado: concentrações mais altas geralmente correspondem a acréscimos na E_a . Contudo, este comportamento também foi relatado por Zhou *et al* (2016), que constatou a diminuição da energia de ativação com o aumento da concentração em amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes terc-butilhidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), pirogalol (PY) e propil galato (PG), sendo menos sensíveis a variação de temperatura. A ordem decrescente de energia de ativação das amostras de biodiesel aditivada é: DAT1>DAT2>DAT3>DAT5, entretanto nenhuma aditivação alcançou valor de E_a superior ao biodiesel puro, o que indica a maior sensibilidade do biodiesel sem aditivo a variação de temperatura, o que também foi constatado Zhou *et al* (2016) para as amostras de biodiesel com os antioxidantes: PY, BHA e BHT.

5.5.2. Método Rancimat: Efeito da concentração de DAT

A Figura 20 mostra os resultados referentes aos períodos de indução obtidos pelo método Rancimat para as amostras de BMA sem e com o aditivo DAT. O estudo da concentração do aditivo por este método se fez necessário para efeito comparativo com o valor preconizado pela ANP, e desta forma contribuir com dados sobre a influência da concentração do antioxidante no retardo da degradação oxidativa do biodiesel.

Figura 20. Gráfico PI de amostras de BMA em função da concentração de DAT pelo método Rancimat.



Os resultados mostraram que em todas concentrações averiguadas, houve um aumento no PI do BMA, porém a menor delas, $1,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$, não atingiu o especificado pela ANP para o método. A concentração de $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ apresentou um fator de proteção de 71% sendo a melhor proporção aplicada para a maior resistência a oxidação. Em média a diferença do PI entre as amostras aditivadas foi de 0,7 h, demonstrando a importância no aumento da concentração na eficácia do controle oxidativo. Como já mencionado, o método Rancimat avalia os produtos secundários da oxidação à 110°C , detectados por condutividade e estimados através da resposta em PI. Os desvios observados inserem-se abaixo de 0,2h, apresentando reprodutibilidade e coerência de resultados.

A relação quantidade/eficiência de aditivo antioxidante (DAT) no BMA mostrou uma tendência crescente no valor de PI com o aumento da concentração, este fato também foi observado por Vilela (2014) como o mesmo antioxidante no biodiesel metílico do óleo de soja. Porém apenas o DAT na maior concentração atendeu à exigência de 8 h recomendada pela ANP, enquanto que neste estudo todas as concentrações, com exceção de $1,25 \text{ mmol/kg}$, atingiu o PI padrão. O antioxidante DAT tanto este estudo como no de Vilela (2014) mostrou fatores proteção superiores ao BHA em todas as concentrações. Entretanto, a eficiência de 71% na concentração de $5,00 \text{ mmol/kg}$ (611 ppm) com o antioxidante DAT ainda foi baixa quando comparada aos antioxidantes BHA (64%) e BHT (51%) na concentração de 100 ppm no estudo realizado por Zhou et al. (2016) em outro tipo de matriz esterificada. Portanto, a concentração de 5 mmol/kg para o antioxidante DAT, apresenta a melhor tendência no controle oxidativo do biodiesel, sendo necessário a sua averiguação em outros tipos de ésteres alquílicos.

5.6. Avaliação das aminas aromáticas em diferentes temperaturas

Em razão da maior concentração de DAT ter sido mais eficaz no controle da estabilidade oxidativa do BMA, esta quantidade foi usada para avaliar as demais aminas aromáticas. A Tabela 7 mostra os valores de PI obtidos para as amostras de BMA sem e com aditivo (DAT, DNO, DNP e DIF) pelo método PetroOxy no intervalo de temperatura de 90°C a 120°C . Considerando o desvio padrão, não foi verificada diferença nos valores de PI das amostras aditivadas com DNO e DNP, entretanto divergiram significativamente quando comparados com os PI das amostras aditivadas com DAT e DIF. Em todas as temperaturas os dados evidenciaram maior eficiência para DNO e DNP. Contudo, todos os antioxidantes

mostraram aumento no valor de PI, isto é, um efeito protetor contra a degradação de BMA. Para melhor compreensão dos resultados, o efeito protetivo dos antioxidantes foi calculado e expresso como fator de proteção (FP), conforme mostrado na Figura 21.

Tabela 7. Valores de PI das amostras de BMA sem e com aditivos antioxidantes pelo método PetroOxy.

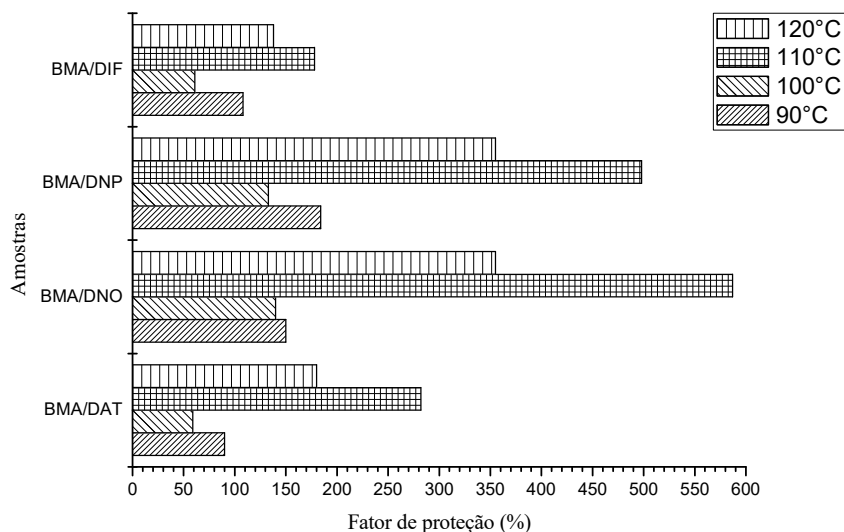
Antioxidante*	Período de indução (h)			
	Temperatura (°C)			
	90	100	110	120
BMA	5,10 ± 0,19	3,16 ± 0,03	0,62 ± 0,02	0,45 ± 0,03
BMA/DAT5	9,66 ± 0,26	5,02 ± 0,14	2,38 ± 0,05	1,26 ± 0,06
BMA/DNO5	12,76 ± 1,23	7,59 ± 0,40	4,28 ± 0,33	2,05 ± 0,04
BMA/DNP5	14,46 ± 0,80	7,36 ± 0,51	3,73 ± 0,37	2,05 ± 0,07
BMA/DIF5	10,59 ± 0,09	5,10 ± 0,07	1,73 ± 0,08	1,07 ± 0,06

*Concentração: 5,00 mmol.kg⁻¹ (DAT5, DNO5, DNP5 e DIF5)

Os resultados mostraram que a temperatura foi um parâmetro influenciador no desempenho dos antioxidantes no processo de degradação do BMA quando avaliado pelo método PetroOxy. Esta observação está em conformidade com os resultados de FP descritos anteriormente para as amostras de BMA aditivada com DAT em diferentes concentrações. Ou seja, o ensaio na temperatura de 110 °C proporcionou uma melhora no desempenho de todos os antioxidantes como pode visto por seus valores de fator de proteção, Figura 21.

Observando os valores do período de indução na temperatura de 110°C, tem-se que todos os aditivos antioxidantes apresentaram fatores de proteção superiores a 170%, mostrando maior eficiência comparado aos FP dos antioxidantes DAT, DIF, BHA, TBHQ e BHT, estudados por Vilela (2014). Este maior desempenho também foi evidente para as amostras aditivadas com DNO quando em comparação aos FP relatados por Zhou *et al.* (2017) com os antioxidantes BHA (551%) e TBHQ (317%).

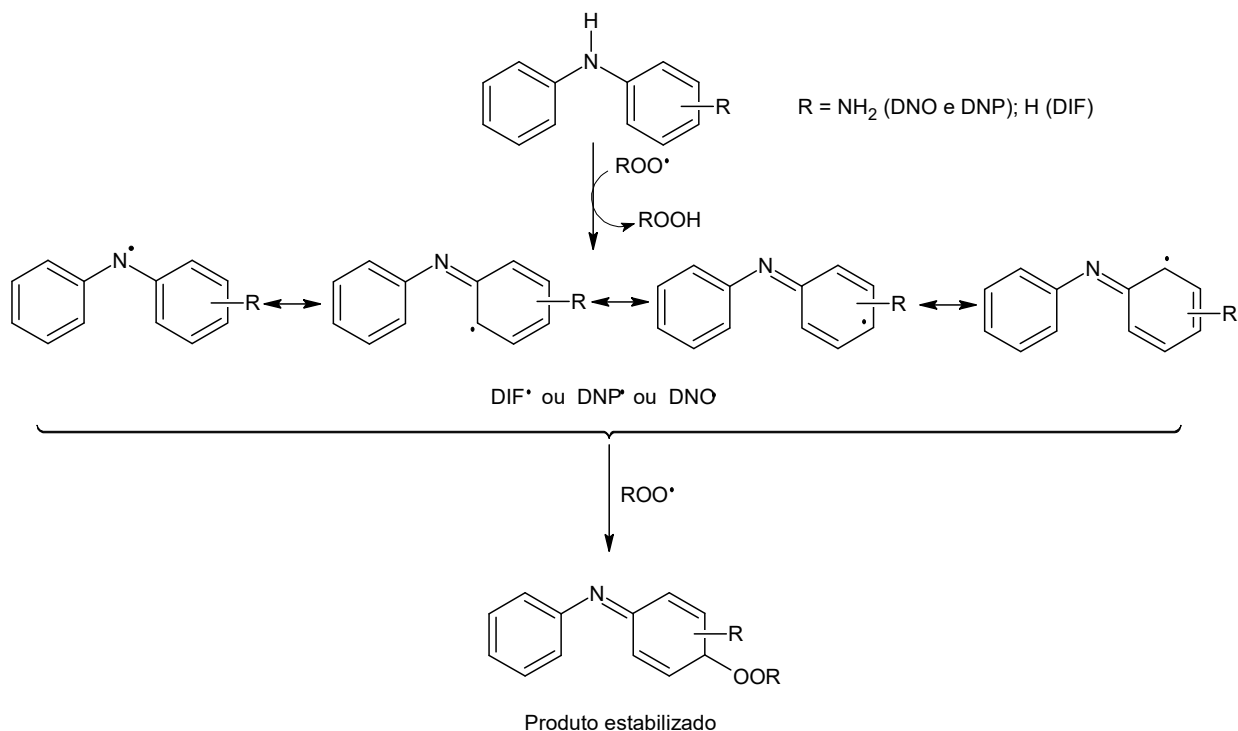
Figura 21. Gráfico do fator de proteção dos antioxidantes DAT, DNO, DNP E DIF na estabilidade oxidativa do BMA em temperaturas variadas.



As aminas aromáticas apresentam atividade antioxidante devido à baixa energia de dissociação (ED) da ligação N–H, possibilitando a doação do átomo de hidrogênio. A introdução de um grupo doador de elétrons diminui a energia de ligação N–H em aminas secundárias e favorece a sua atuação como antioxidante (Bujak *et al.*, 2016; Lucarini *et al.*, 2010; Rashed *et al.*, 2016; Varatharajan *et al.*, 2013). Este fato sugere uma analogia para justificar a melhor eficácia de DAT em relação a DIF, apesar de DAT ser uma amina aromática primária, o grupo metila e amino presente na sua estrutura química podem ter contribuído para a liberação do hidrogênio da ligação NH₂. Deve-se ressaltar que a atividade antioxidante não depende apenas do ED, outros fatores também têm algum impacto nos valores de PI. Portanto, os substituintes doadores de elétrons, tais como alquila e NH₂ nas posições *orto* e/ou *para* do anel aromático das aminas, são desejáveis na estrutura do antioxidante.

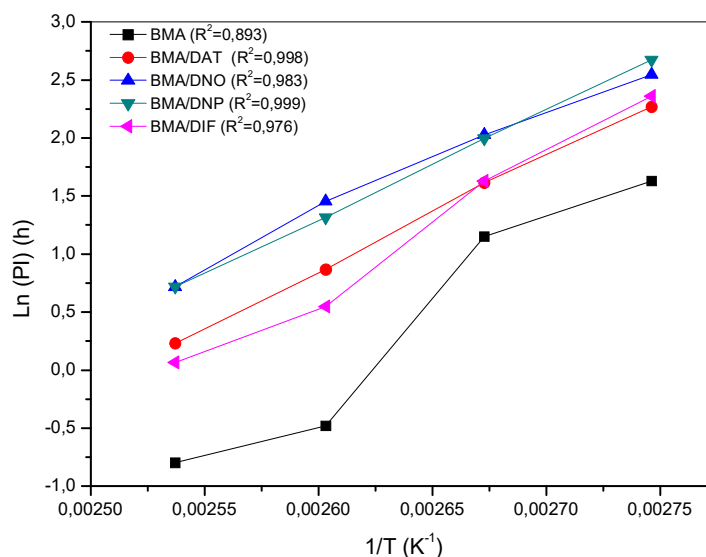
As Figuras 22 mostra o mecanismo proposto para a atuação das aminas aromáticas secundárias como antioxidante para o biodiesel. As estruturas químicas de DNO e DNP favorecem a extração de átomos de hidrogênio da ligação N–H pelos radicais livres primários (ROO[•]) gerados no processo oxidativo. O radical antioxidante formado pode ser estabilizado pela deslocalização do elétron e pelo efeito indutivo doador de elétron do grupo NH₂ ausente em DIF.

Figura 22. Mecanismo proposto para inibição oxidativa do biodiesel pelas aminas aromáticas secundárias.



Os parâmetros cinéticos também auxiliaram na avaliação da influência da temperatura sob as amostras de biodiesel puro e aditivado, sendo obtidos a partir da equação da reta $\ln \text{PI}$ em função do inverso da temperatura (K^{-1}), Figura 23. O coeficiente de correlação linear (R^2) para cada amostra aditivada demonstrou valores superiores a 0,97, o que significa que mais de 97% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão linear. Porém para a amostra de biodiesel puro apresentou coeficiente 0,893, não obtendo portanto um bom ajuste a equação. De acordo com as inclinações das retas, a E_a de $33,40 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para a curva do biodiesel puro foi a mais alta, ou seja, maior sensibilidade a temperatura. O BMA aditivado com o antioxidante DNO apresentou a menor E_a , com valor de $21,22 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, seguido das amostras de BMA/DNP5 ($23,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), BMA/DAT5 ($24,73 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e BMA/DIF5 ($29,06 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Figura 23. Gráfico das curvas de $\ln PI$ versus $1/T(K^{-1})$ do biodiesel sem e com os aditivos DAT, DNO, DNP E DIF na concentração de $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método PetroOxy.



Todas as amostras de biodiesel aditivadas diminuíram a dependência da temperatura em relação a oxidação. No geral a ordem decrescente de energia de ativação para a oxidação do biodiesel foi: DIF>DAT>DNP>DNO. Dentre estes aditivos, o DNO mostrou a diminuição mais acentuada de energia de ativação com o aumento da temperatura, indicando sua menor dependência da temperatura em relação à oxidação em comparação as amostras de biodiesel aditivadas com DNP, DAT e DIF, uma vez que estes últimos apresentaram maior suscetibilidade à degradação oxidativa a uma temperatura mais alta. A oxidação do biodiesel aditivado com DIF e DAT foi mais sensível à temperatura do que com DNP e DNO, ou seja, o aumento da temperatura teve efeito mais pronunciado na oxidação do biodiesel tratado com DIF e DAT do que com o DNP e DNO.

Embora as amostras aditivadas com DNO e DNP tenham apresentado maiores eficiências protetivas em todas as temperaturas, os seus menores valores de energia de ativação em comparação as amostras de BMA aditivadas com DIF e DAT indicaram que estas últimas foram mais sensíveis á degradação oxidativa em temperaturas mais altas que as primeiras amostras. Entretanto nenhuma aditivação demonstrou valores de E_a superior ao biodiesel puro, ou seja, a aditivação levou a uma diminuição na energia de ativação para a oxidação do biodiesel. Portanto, a ordem de energia de ativação (BMA>DIF>DAT>DNP>DNO) contradiz a ordem de eficiência protetiva (DNO>DNP>DAT>DIF>BMA) o que também foi observado

no estudo de Zhou *et al.* (2016), em que as amostras de biodiesel com os aditivos butilhidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e pirogalol (PY) apresentaram E_a menor que o biodiesel puro mesmo sendo eficientes no controle oxidativo, indicando sua menor sensibilidade a variação de temperatura.

5.7. Estudo comparativo da eficiência das aminas aromáticas em diferentes amostras de biodiesel

Com base nos resultados de estabilidade oxidativa do BMA aditivado com aminas aromáticas, outras amostras de biodiesel (BMRR e BMRC) foram testadas quanto à estabilidade oxidativa pelos métodos PetroOxy e Rancimat na concentração mais efetiva e temperatura de 110 °C.

5.7.1. Método PetroOxy

A Tabela 8 mostra os valores de PI para as amostras de biodiesel sem e com as aminas aromáticas (DAT, DNP, DNO e DIF) na concentração de 5 mmol.kg⁻¹ obtidos pelo método PetroOxy.

Tabela 8. Valores de período de indução (PI) dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes pelo método PetroOxy.

Antioxidante*	PI (h) das amostras de biodiesel		
	BMA	BMRR	BMRC
-	0,62 ±0,02	2,95 ±0,14	13,30 ± 1,09
DAT5	2,38 ±0,05	4,15 ±0,06	13,60 ± 1,53
DNO5	4,28 ±0,33	3,39 ±0,14	13,27 ± 1,32
DNP5	3,73 ±0,37	3,22 ±0,02	12,09 ± 0,42
DIF5	1,73 ±0,08	2,84 ±0,17	12,09 ± 0,25

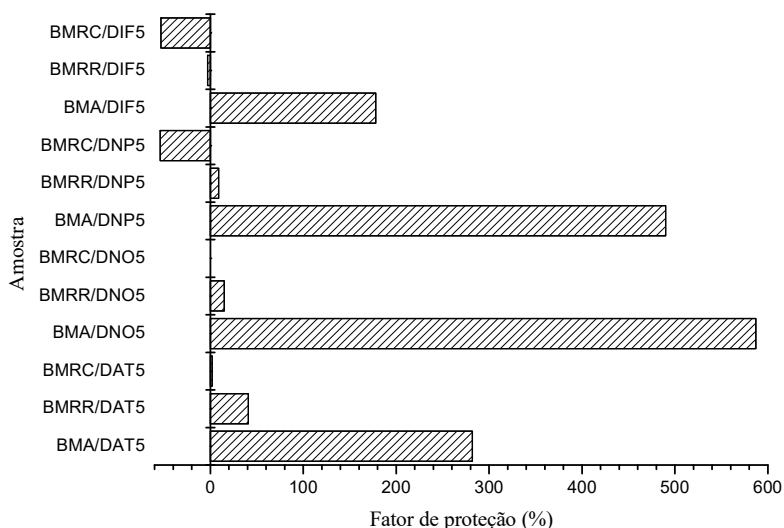
*Concentração: 5 mmol.kg⁻¹ (DAT5, DNO5, DNP5 e DIF5)

A maior estabilidade à oxidação do BMRC provavelmente se deve ao perfil de ésteres de ácidos graxos do ORC, o qual mostrou porcentagem de ésteres saturados maior que OA e ORR. Embora ORR também seja um óleo residual, houve predominância para os ésteres

insaturados, semelhante ao OA, indicando ser oriundo de óleos comerciais de baixa estabilidade oxidativa, tais como soja e girassol. As amostras de BMA e BMRR apresentaram composição similar em relação aos ésteres, no entanto, foi verificada menor estabilidade para BMA, evidenciando que os fatores exerceram efeito sobre a estabilidade do biodiesel, neste caso, o teor de água não avaliado pode ter contribuído para esta diferença.

No que se refere a atuação das aminas como aditivos antioxidantes nos três tipos de biodiesel, a maior eficiência de todos os aditivos foi na amostra de BMA. Os valores de FP evidenciam que a composição do biodiesel influencia na atividade antioxidante. A tendência protetiva das aminas aromáticas nas amostras de biodiesel foram BMA > BMRR > BMRC, a qual pode ser melhor observada na Figura 24.

Figura 24. Gráfico do fator de proteção das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes DAT, DNO, DNP e DIF na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹, pelo método PetroOxy.



As amostras de BMA aditivadas com o DNO (587%) na concentração de 921 ppm apresentaram fator de proteção maior que o observado por Zhou *et al.* (2017) com o antioxidante BHA (551%) e TBHQ (317%) na concentração de 1000 ppm. O antioxidante DNP (490%) também mostrou-se mais eficiente que o TBHQ (Zhou et al., 2017), indicando que o substituinte NH₂ assim como a sua posição foram determinantes para a elevação da proteção do BMA, uma vez que o antioxidante DIF apresentou FP de 178%. Porém nas matrizes

esterificadas dos óleos residuais estas amins formam pouco ou não foram eficazes no controle da estabilidade oxidativa, causando até mesmo efeito desestabilizador.

Os fatores de proteção de todas as amins aromáticas no BMA foram superiores aos relatados por Vilela (2014) com o antioxidante DAT (68%), DIF (0,9%), BHA (81%), TBHQ (16%) e BHT (118%) na concentração de 5 mmol/kg no biodiesel metílico do óleo de semente de algodão. Portanto, os antioxidantes DNO e DNP, os quais são o diferencial do presente trabalho, demonstram alta eficiência como aditivos oxidantes no BMA, o qual possui alto teor de ésteres de ácidos graxos insaturados. Embora este teor seja semelhante ao BMRR, as interações com os aditivos são alteradas, indicando que diferenças pequenas nas porcentagens dos ésteres são determinantes para a maior ou menor eficácia do antioxidante sob o controle oxidativo do biodiesel. Este fato também é evidente nas amostras de BMRC, as quais indicaram que estes aditivos não contribuíram para a elevação do PI.

5.7.2. Método Rancimat

A Tabela 9 mostra os valores de PI das amostras de biodiesel sem e com aditivo (DAT, DNO, DNP e DIF) obtidos através do método Rancimat.

Tabela 9. Valores de PI dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes pelo método Rancimat.

Antioxidante*	PI (h) das amostras de biodiesel		
	BMA	BMRR	BMRC
-	5,78 ± 0,30	6,47 ± 0,19	11,64 ± 0,54
DAT5	10,07 ± 0,09	9,51 ± 0,07	21,86 ± 0,06
DNO5	13,33 ± 0,22	9,45 ± 0,07	21,62 ± 0,22
DNP5	9,76 ± 0,07	6,97 ± 0,43	22,65 ± 0,33
DIF5	5,69 ± 0,46	4,86 ± 0,11	11,18 ± 0,12

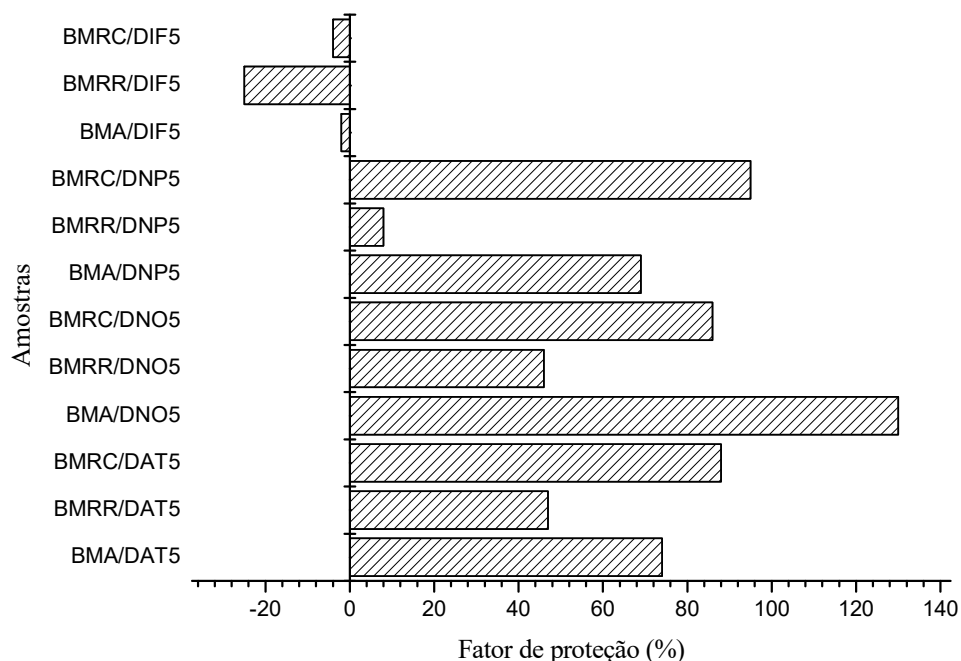
*Concentração: 5 mmol.kg⁻¹

Os valores de PI obtidos pelo método padrão permitiram reforçar que a utilização de antioxidantes como aditivos é imprescindível para melhorar a estabilidade oxidativa o biodiesel. Tal fato foi evidenciado para as amostras do BMA e do BMRR, os quais são constituídos de ésteres graxos insaturados, oriundos principalmente do ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienóico e em menor proporção do (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienóico, um dos ácidos mais susceptíveis à oxidação, não alcançaram o limite de 8 h estabelecido pela ANP. No

entanto, após adição de DAT, DNP e DNO houve aumento do PI acima do exigido, exceto para amostra BMRR/DNP5. Diferentemente, a amostra de BMRC, composta principalmente de oleato de metila (éster monoinsaturado) e hexadecanoato de metila (éster saturado), apresentou valor de PI acima de 8 h, o que torna desnecessária a adição de antioxidante. Entretanto, neste trabalho se fez uso de aditivos para efeito de comparação do efeito protetor das aminas em diferentes amostras de biodiesel. Por exemplo, foi constatado que DIF não teve efeito protetor em nenhuma amostra de biodiesel. Assim como a composição do biodiesel, as diferenças de estabilidade oxidativa observadas entre as amostras também podem ser explicadas pelas estruturas químicas dos antioxidantes.

Na Figura 25 pode-se observar os fatores de proteção das aminas aromáticas nas amostras de biodiesel. Os valores de FP demonstraram que a ação de DNO como antioxidante foi mais pronunciada no BMA, similarmente ao resultado obtido pelo método PetroOxy.

Figura 25. Fator de proteção das amostras de biodiesel aditivadas com DAT, DNO, DNP e DIF pelo método Rancimat.



O fator de proteção do biodiesel metílico do óleo das sementes de algodão aditivado com o antioxidante DNO na concentração de 921 ppm, foi maior do que o observado por Zhou *et al.* (2017) em amostras de biodiesel aditivado com o antioxidante BHA (121%) e semelhante

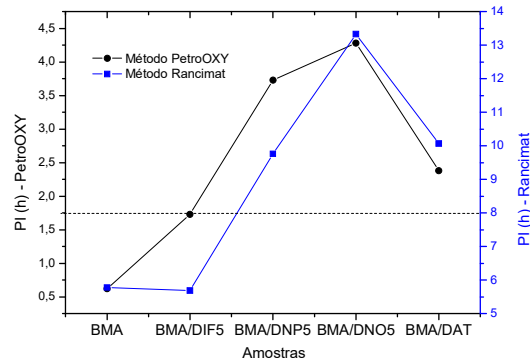
com o BHT (136%) na concentração de 250 ppm. Entretanto, em comparação ao estudo realizado por Saluja *et al.* (2016), a eficiência deste antioxidante (DNO) é evidenciada frente ao BHT (88%) e BHA (94%) na concentração de 1000 ppm e próxima ao TBHQ (170%) relatado por Avinash *et al.* (2018).

Todas as adituições com as aminas no BMA e BMRC, com exceção da DIF, apresentaram fatores de proteção maior que o observado por Osawa *et al.* (2016) como os antioxidantes BHA (69%), BHT (47%) e TBHQ (25%) na concentração de 1000 ppm. A vantagem destas aminas também foi observada por Vilela (2014) no biodiesel metílico do óleo de soja, alcançando proteção de 73% (DAT), semelhante ao fator observado no BMA/DAT na Figura 25. Vilela (2014) evidenciou uma proteção de apenas 5% em adituições com o antioxidante DIF, sendo condizente com os resultados observados no presente trabalho.

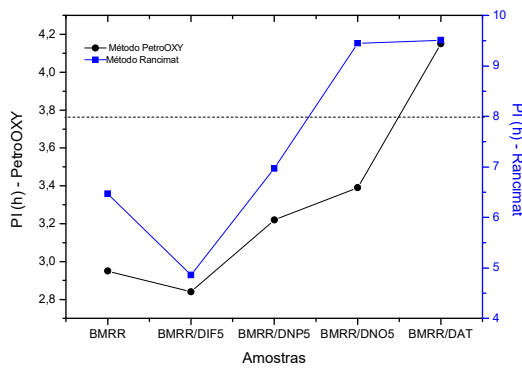
O período de indução para o BMRR (6,47 h), na Tabela 9, foi semelhante ao observado no biodiesel estudado por Saluja *et al.* (2016). Foi possível verificar que os antioxidantes DAT (9,51 h) e DNO (9,45 h) no BMRR obtiveram PI pouco maior que o relatado para os antioxidantes BHA e BHT (9,1 h). Portanto, tem-se que as aminas aromáticas são promissoras no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel comparado aos antioxidantes comerciais utilizados pela indústria, como o BHA, BHT e TBHQ.

Em relação à tendência dos métodos PetroOxy e Rancimat foi observado que não se pode estabelecer uma correlação linear entre os resultados, no entanto sugerem que os mesmos são complementares nas informações. A Figura 26 mostra os valores de PI obtidos nos dois métodos para dos biodieseis sem e com os aditivados em estudo na concentração de 5 mmol/kg.

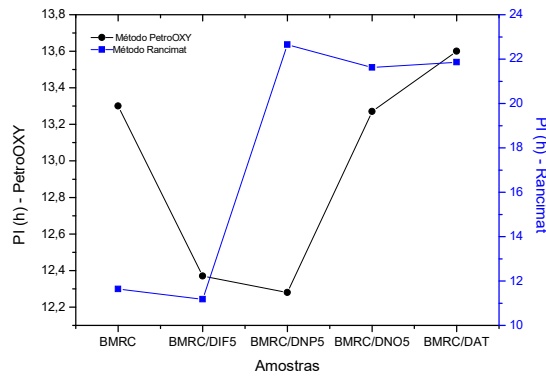
Figura 26. Valores de PI para as amostras de biodiesel obtidos pelos métodos PetroOXY e Rancimat na temperatura de 110°C. (A) Biodiesel metílico do óleo de algodão; (B) Biodiesel metílico do óleo residual residencial e (C) Biodiesel metílico do óleo residual comercial.



A



B



C

De acordo com a Figura 26 (A), tanto no método Rancimat como no método PetroOxy, o aditivo DNO foi o de melhor desempenho, enquanto que o DIF apresentou os menores valores por ambos os métodos no BMA, indicando que embora os métodos sejam diferentes há uma constante no desempenho do DNO e DIF, enquanto os demais aditivos se comportam de maneira variante. A ordem decrescente do período de indução das amostras de biodiesel com

aditivos pelo o método PetroOxy e Rancimat é, respectivamente: DNO>DNP>DAT>DIF e DNO>DAT>DNP>DIF.

Na Figura 26 (B), tem-se que o antioxidante DAT se destacou no biodiesel metílico do óleo residual residencial através dos dois métodos estudados, seguido pelo DNO, DNP e DIF. Ou seja, esses métodos indicam valores distintos de período de indução mas corroboram quanto a ordem de eficiência do antioxidante nesta matriz esterificada.

O BMRC naturalmente é estável ao processo oxidativo porém é possível verificar o desempenho dos aditivos em sua matriz, obtendo comportamentos distintos pelos métodos em estudo. Os dados do período de indução das amostras de BMRC pelos métodos PetroOxy e Rancimat, Figura 26 (C), não indicam correlação de eficiência dos antioxidantes pois pelo método PetroOxy os aditivos apresentaram pouca interferência no PI em que a ordem decrescente é DAT>DNO>DNP e DIF, sendo os valores semelhantes ao BMRC puro. Entretanto pelo método Rancimat, o qual analisa os produtos secundários da oxidação, os antioxidante desempenharam-se de maneira mais pronunciada, indicando a seguinte ordem de eficiência: DNP>DAT>DNO>DIF, em que todas obtiveram valores superiores ao BMRC sem aditivo.

6. Conclusão

No monitoramento da triagem da melhor concentração de antioxidante no controle oxidativo do BMA foi observado alteração significativa nos valores de PI obtidos pelos métodos acelerados adotados, indicando que DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ é mais eficiente. A influência da temperatura na eficácia do antioxidante não mostrou uma correlação linear, no entanto, a temperatura de 110 °C foi a acarretou elevação nos valores dos fatores de proteção quando avaliados pelo método PetroOxy. Desta forma, dois critérios que caracterizam a eficácia de um antioxidante puderam ser aplicados para as demais aminas aromáticas (DIF, DNO e DNP).

A estabilidade oxidativa do biodiesel, assim como a interação dos aditivos antioxidantes, foram influenciados pela composição dos ésteres de ácidos graxos. Os resultados cromatográficos para as amostras de óleo confirmam a predominância dos ácidos (Z,Z)-9,12-octadecadienoico e (Z)-octadec-9-enóico nas amostras de OA e ORR, e dos ácidos (Z)-octadec-9-enóico e hexadecanóico para o ORC. Verificou-se que o teor do ácido (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoico, um dos ácidos mais susceptíveis à oxidação, é maior no OA e ORR, explicando a menor estabilidade à oxidação das amostras BMA e BMRR quando comparado ao BMRC.

No que diz respeito às aminas aromáticas, estas alcançaram um efeito protetor contra a auto-oxidação das amostras de biodiesel. Os valores de PI acima do valor regulamentado pela ANP, ou seja, acima de 8 h quando avaliadas pelo método Rancimat, só não foram atingidas para as amostras BMA e BMRR aditivada com DIF e o BMRR com a DNP. Portanto, a extensão do fator de proteção verificado para as amostras de biodiesel dependeu do tipo da amina aromática e do tipo de éster de ácido graxo.

Em relação a tendência dos métodos PetroOxy e Rancimat não foi possível estabelecer uma correlação com os valores dos dados obtidos nos experimentos, mas foram complementares nas informações entre si, uma vez que demonstraram o aditivo DNO como melhor antioxidante no BMA e o DAT no BMRR e BMRC.

Entre as aminas de destaque deste trabalho (DNO e DNP), a *N*-fenil-*o*-fenilenodiamino nas matrizes esterificadas dos óleos residuais, considerando os desvios padrões, assemelhou-se aos valores de FP da DAT. Portanto, diante da eficiência protetiva desta amina, esta pode ser um considerável aditivo antioxidante para biodiesel.

7. Referências bibliográficas

Agencia Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. (2014). Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014.

Agrawal, S., Singh, B., & Sharma, Y. C. (2012). Exoskeleton of a mollusk (*pila globosa*) as a heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel using used frying oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(37), 11875–11880. <https://doi.org/10.1021/ie202404r>

Alberici, R. M., Simas, R. C., Abdelnur, P. V., Eberlin, M. N., De Souza, V., De Sá, G. F., & Daroda, R. J. (2010). A highly effective antioxidant and artificial marker for biodiesel. *Energy and Fuels*, *24*(12), 6522–6526. <https://doi.org/10.1021/ef100968b>

Alhassan, Y., Kumar, N., Bugaje, I. M., Pali, H. S., & Kathkar, P. (2014). Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: Effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters. *Energy Conversion and Management*, *84*, 640–648. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.080>

ANP-Agencia Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. (2004). Resolução ANP N° 36, DE 24.11.2004 - DOU 9.12.2004, 4.

ANP-Agencia Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. (2016). Resolução N. 30 de 23.06.2016, 7.

ANP, A. N. do P. G. N. e B. (2018). Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.

Antoniassi, R. (2001). Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. *B. CEPPA*, *19*, 353–380.

Araújo, S. V., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C. S., & Cavalcante, C. L. (2009). A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. *Fuel Processing Technology*, *90*(10), 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.009>

Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C. S., & Cavalcante, C. L. (2011). FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology*, *92*(5), 1152–1155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.026>

Avinash, A., Sasikumar, P., & Murugesan, A. (2018). Understanding the interaction among the barriers of biodiesel production from waste cooking oil in India - An interpretive structural modeling approach. *Renewable Energy*, *127*, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.079>

Bär, F., Hopf, H., Knorr, M., & Krahl, J. (2018). Synthesis, characterization and antioxidant properties of 2,4,6-tris-isopropylbenzoic acid hydrazide in biodiesel. *Fuel*, *215*, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.096>

Boey, P. L., Ganesan, S., Maniam, G. P., & Khairuddean, M. (2012). Catalysts derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil. *Catalysis Today*, *190*(1), 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.027>

Bujak, I. T., Chatgililoglu, C., Ferreri, C., Valgimigli, L., Amorati, R., & Mihaljević, B. (2016). The effect of aromatic amines and phenols in the thiyl-induced reactions of polyunsaturated fatty acids. *Radiation Physics and Chemistry*, *124*, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.11.018>

Chakraborty, R., & Das, S. K. (2012). Optimization of biodiesel synthesis from waste frying soybean oil using fish scale-supported Ni catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(25), 8404–8414. <https://doi.org/10.1021/ie2030745>

Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*, *47*, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>

Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., Cebada, S., & Fierro, J. L. G. (2017). Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. *Applied Catalysis B: Environmental*, *203*, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.005>

- Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., & Ishizaki, A. (2001). Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*, 37, 65–71. Retrieved from www.elsevier.com/locate/procbio
- Criswell, E., Agarwal, Dinesh K, Phundan Singh, Mukta Chakrabarty, A. J. S. and S G. G., Remains, C., Crop, S., & Carolina, S. (2003). COTTONSEED OIL QUALITY , UTILIZATION AND PROCESSING Central Institute for Cotton Research. *CICR Technical Bulletin No25, 1165*, 1–16. <https://doi.org/10.1097/00000433-198206000-00020>
- Damasceno, S. S., Santos, N. A., Santos, I. M. G., Souza, A. L. A. G., Souza, A. L. A. G., & Queiroz, N. (2013). Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. *Fuel*, 107, 641–646. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.045>
- Dantas, M. B. (2006). *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)*. Dissertação de mestrado, Departamento de Química da UFPB.
- Dunn, R. O. (2009). Cold-Flow Properties of Soybean Oil Fatty Acid Monoalkyl Ester Admixtures. *Energy and Fuels*, 23(8), 4082–4091. <https://doi.org/10.1021/ef9002582>
- Embuscado, M. (2015). *Herbs and spices as antioxidants for food preservation*. (F. Shahidi, Ed.). Cambridge: Handbook of antioxidants for food preservation. Woodhead Publishing Series in Food Science.
- Fan, X. H., Chen, F., & Wang, X. (2010). Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from crude cottonseed oil using response surface methodology. *Journal of Oleo Science*, 59(5), 235–241.
- Felizardo, P., Neiva Correia, M. J., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., & Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26(5), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>
- Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, B. (1984). Variables affecting the yield of fatty esters from transesterification vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(10), 1638–1643. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/BF02541649>

Freire, L. M. S., Filho, J. R. C., Moura, C. V. R., Soledade, L. E. B., Stragevitch, L., Cordeiro, Â. M. T. M., ... Souza, A. G. (2012). Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. *Fuel*, *95*, 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.014>

Galvão, L. P. F. C., Santos, A. G. D., Gondim, A. D., Barbosa, M. N., Araujo, A. S., Di Souza, L., & Junior, V. J. F. (2011). Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *106*(2), 625–629. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1411-2>

García-Moreno, P. J., Khanum, M., Guadix, A., & Guadix, E. M. (2014). Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renewable Energy*, *68*, 618–624. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.014>

García, M., Botella, L., Gil-Lalaguna, N., Arauzo, J., Gonzalo, A., & Sánchez, J. L. (2017). Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil. *Fuel Processing Technology*, *156*, 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.001>

Ghaderinezhad, F., Kariminia, H.-R., & Yaghmaei, S. (2014). Production of Biodiesel from Waste Frying Oil Using Whole Cell Biocatalysts: Optimization of Effective Factors. *Waste and Biomass Valorization*, *5*(6), 947–954. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9314-7>

Gil-Lalaguna, N., Bautista, A., Gonzalo, A., Sánchez, J. L., & Arauzo, J. (2017). Obtaining biodiesel antioxidant additives by hydrothermal treatment of lignocellulosic bio-oil. *Fuel Processing Technology*, *166*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.020>

Gupta, A. R., & Rathod, V. K. (2018). Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave: Optimization and kinetic studies. *Renewable Energy*, *121*, 757–767. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.027>

Hama, S., Yoshida, A., Tamadani, N., Noda, H., & Kondo, A. (2013). Enzymatic production of biodiesel from waste cooking oil in a packed-bed reactor: An engineering approach to separation of hydrophilic impurities. *Bioresource Technology*, *135*, 417–421.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.059>

Hanthorn, J. J. (2012). *Synthesis, thermodynamic and kinetic studies of novel diarylamine antioxidants*. Queen's University.

Hartman, L., & Lago, L. C. (1973). Rapid preparation of fatty acids methyl esters. *Laboratory Practice*, 22, 475–476.

Jain, S., & Sharma, M. P. (2010). Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1937-1947. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.04.011>

Jain, S., & Sharma, M. P. (2011). Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 667-678. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.022>

Joshi, G., Lamba, B. Y., Rawat, D. S., Mallick, S., & Murthy, K. S. R. (2013). Evaluation of additive effects on oxidation stability of *jatropha curcas* biodiesel blends with conventional diesel sold at retail outlets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7586–7592. <https://doi.org/10.1021/ie400801h>

Kagawa, S., Takezono, K., Suh, S., & Kudoh, Y. (2013). Production possibility frontier analysis of biodiesel from waste cooking oil. *Energy Policy*, 55, 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.12.016>

Kale, P. R., Kulkarni, A. D., & Nandi, S. (2014). Synthesis of biodiesel from low-cost vegetable oil and prediction of the fuel properties of a biodiesel-diesel mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(51), 19654–19659. <https://doi.org/10.1021/ie5011146>

Keskin, A., Gürü, M., Altiparmak, D., & Aydin, K. (2008). Using of cotton oil soapstock biodiesel-diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy*, 33(4), 553–557. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.03.025>

Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(9), 2901–2913. <https://doi.org/10.1021/ie0510526>

- Lamba, B. Y., Joshi, G., Tiwari, A. K., Rawat, D. S., & Mallick, S. (2013). Effect of antioxidants on physico-chemical properties of EURO-III HSD (high speed diesel) and Jatropha biodiesel blends. *Energy*, *60*, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.005>
- Lucarini, M., & Pedulli, G. F. (2010). Free radical intermediates in the inhibition of the autoxidation reaction. *Chemical Society Reviews*, *39*(6), 2106–2119. <https://doi.org/10.1039/b901838g>
- Lutz, A. (2008). Óleos E Gorduras. *Métodos Físicos-Químicos Para Análise de Alimentos*, 589–625. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ma, Y., Wang, Q., Sun, X., Wu, C., & Gao, Z. (2017). Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst. *Renewable Energy*, *107*, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.007>
- Maddikeri, G. L., Pandit, A. B., & Gogate, P. R. (2012). Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(45), 14610–14628. <https://doi.org/10.1021/ie301675j>
- Martín, C., Moure, A., Martín, G., Carrillo, E., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2010). Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. *Biomass and Bioenergy*, *34*(4), 533–538. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.019>
- Mehrasbi, M. R., Mohammadi, J., Peyda, M., & Mohammadi, M. (2017). Covalent immobilization of *Candida antarctica* lipase on core-shell magnetic nanoparticles for production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable Energy*, *101*, 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.022>
- Melero, J. A., Bautista, L. F., Iglesias, J., Morales, G., & Sánchez-Vázquez, R. (2014). Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *145*, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.050>

Moretto, E., & Fett, R. (1998). *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela.

Muniz-Wypych, A. S., da Costa, M. M., Oliveira, A. R. S., Neu, P. M., Schober, S., Mittelbach, M., César-Oliveira, M. A. F. (2017). Phenolic compounds obtained from alkyl oleates as additives to improve the oxidative stability of methyl rapeseed biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(11), 1–7. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700179>

Nabi, M. N., Rahman, M. M., & Akhter, M. S. (2009). Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. *Applied Thermal Engineering*, 29(11–12), 2265–2270. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.11.009>

Onukwuli, D. O., Emembolu, L. N., Ude, C. N., Aliozo, S. O., & Menkiti, M. C. (2017). Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>

Osawa, W. O., Sahoo, P. K., Onyari, J. M., & Mulaa, F. J. (2016). Effects of antioxidants on oxidation and storage stability of Croton megalocarpus biodiesel. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 7(1), 85–91. <https://doi.org/10.1007/s40095-015-0191-z>

Ouanji, F., Nachid, M., Kacimi, M., Liotta, L. F., Puleo, F., & Ziyad, M. (2016). Small scale biodiesel synthesis from waste frying oil and crude methanol in Morocco. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(9), 1178–1185. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.02.008>

Petrotest, A. company of A. (2008). PetroOXY- Fully automated oxidation stability tester according to ASTM D7525, ASTM D7545, EN 16091.

Pullen, J., & Saeed, K. (2012). An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5924–5950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>

- Rakkan, T., Suwanno, S., Paichid, N., Yunu, T., Klomklao, S., & Sangkharak, K. (2017). Optimized synthesis method for transesterification of residual oil from palm oil mill effluent and lipase from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) hepatopancreas to environmentally friendly biodiesel. *Fuel*, 209(August), 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.115>
- Rashed, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Imdadul, H. K., Rashedul, H. K., Habibullah, M. (2016). A comprehensive study on the improvement of oxidation stability and NO_x emission levels by antioxidant addition to biodiesel blends in a light-duty diesel engine. *RSC Advances*, 6(27), 22436–22446. <https://doi.org/10.1039/C5RA26271B>
- Rashed, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Rahman, M. M., Imdadul, H. K., & Rashedul, H. K. (2016). Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of Moringa olifera biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. *Renewable Energy*, 94, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.043>
- Rawat, D. S., Joshi, G., Pandey, J. K., Lamba, B. Y., & Kumar, P. (2018). Algal biodiesel stabilization with lower concentration of 1:3 ratios of binary antioxidants – Key factors to achieve the best synergy for maximum stabilization. *Fuel*, 214 (October 2017), 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.056>
- Rosenhaim, R. (2009). *Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de óleo de fritura usado*. Tese de doutorado, Departamento de Química da UFPB.
- Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., & Locatelli, S. (2007). Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, 98(3), 648–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.021>
- Saluja, R. K., Kumar, V., & Sham, R. (2016). Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 166–181. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>

- Sarin, A., Arora, R., Singh, N. P., Sarin, R., Malhotra, R. K., & Sarin, S. (2010). Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Effects on the cold filter plugging point. *Energy and Fuels*, *24*(3), 1996–2001. <https://doi.org/10.1021/ef901131m>
- Shankar, A. A., Pentapati, P. R., & Prasad, R. K. (2017). Biodiesel synthesis from cottonseed oil using homogeneous alkali catalyst and using heterogeneous multi walled carbon nanotubes: Characterization and blending studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, *26*(1), 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.001>
- Shu, Q., Nawaz, Z., Gao, J., Liao, Y., Zhang, Q., Wang, D., & Wang, J. (2010). Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based solid acid catalyst: Reaction and separation. *Bioresource Technology*, *101*(14), 5374–5384. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.050>
- Shu, Q., Zhang, Q., Xu, G., Nawaz, Z., Wang, D., & Wang, J. (2009). Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. *Fuel Processing Technology*, *90*(7–8), 1002–1008. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.007>
- Silva, E. S., Conceição, M. M., Cavalcanti, E. H. S., Fernandes, V. J., Medeiros, A. C. D., & Souza, A. G. (2013). Analysis of thermal and oxidative stability of biodiesel from *Jatropha curcas* L. and beef tallow. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *113*(2), 437–442. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2697-4>
- Singh, V., Bux, F., & Sharma, Y. C. (2016). A low cost one pot synthesis of biodiesel from waste frying oil (WFO) using a novel material, β -potassium dizirconate (β -K₂Zr₂O₅). *Applied Energy*, *172*, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.135>
- Song, R., Tong, D., Tang, J., & Hu, C. (2011). Effect of Composition on the Structure and Catalytic Properties of KF/Mg–La Solid Base Catalysts for Biodiesel Synthesis via Transesterification of Cottonseed Oil. *Energy & Fuels*, *25*(6), 2679–2686. <https://doi.org/10.1021/ef200378j>
- Souza, A. G., Danta, H. J., Silva, M. C. D., Santos, I. M. G., Fernandes, V. J., Sinfrônio, F. S. M., Novák, C. (2007). Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *90*(3), 945–949. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8199-5>

- Tangy, A., Pulidindi, I. N., Perkas, N., & Gedanken, A. (2017). Continuous flow through a microwave oven for the large-scale production of biodiesel from waste cooking oil. *Bioresource Technology*, 224, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.068>
- Taravus, S., Temur, H., & Yartasi, A. (2009). Alkali-catalyzed biodiesel production from mixtures of sunflower oil and beef tallow. *Energy and Fuels*, 23(8), 4112–4115. <https://doi.org/10.1021/ef900211n>
- Tavares, M. L. de A. (2009). *Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (Helianthus annuus)*. UFPB.
- Thirugnanasambandham, K., & Sivakumar, V. (2015). Investigation on Biodiesel Production from Cotton Seed Oil Using Microwave Irradiated Transesterification Process. *Environmental Science & Technology*, 34(4), 1229–1235. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Valle, M. L., Leonardo, R. S., & Dweck, J. (2014). Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116(1), 113–118. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3706-6>
- Varatharajan, K., & Cheralathan, M. (2013). Effect of aromatic amine antioxidants on NOx emissions from a soybean biodiesel powered diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 106, 526–532. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.023>
- Vilela, R. F. (2014). *Avaliação de aminas aromáticas como antioxidantes para biodiesel*. Dissertação de mestrado, departamento de Química da UFPB.
- Wanasundara, P., & Shaidi, F. (2005). *Antioxidants: Science, Technology, and Applications in Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. (F. Shahidi, Ed.) (6th ed.). Copyright © 2005 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.
- Waynick, J. A. (2005). Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products (CRC Project No. AVFL-2b), (August), 1–51.
- Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>

Zhou, J., Xiong, Y., & Liu, X. (2017). Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel*, *188*, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.026>

Zhou, J., Xiong, Y., & Shi, Y. (2016). Antioxidant Consumption Kinetics and Shelf-Life Prediction for Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat Method. *Energy and Fuels*, *30*(12), 10534–10542. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02199>

Zuleta, E. C., Baena, L., Rios, L. A., & Calderón, J. A. (2012). The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *23*(12), 2159–2175. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012001200004>

8. Apêndice

8.1. Métodos acelerados de estabilidade oxidativa

Figura 27. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

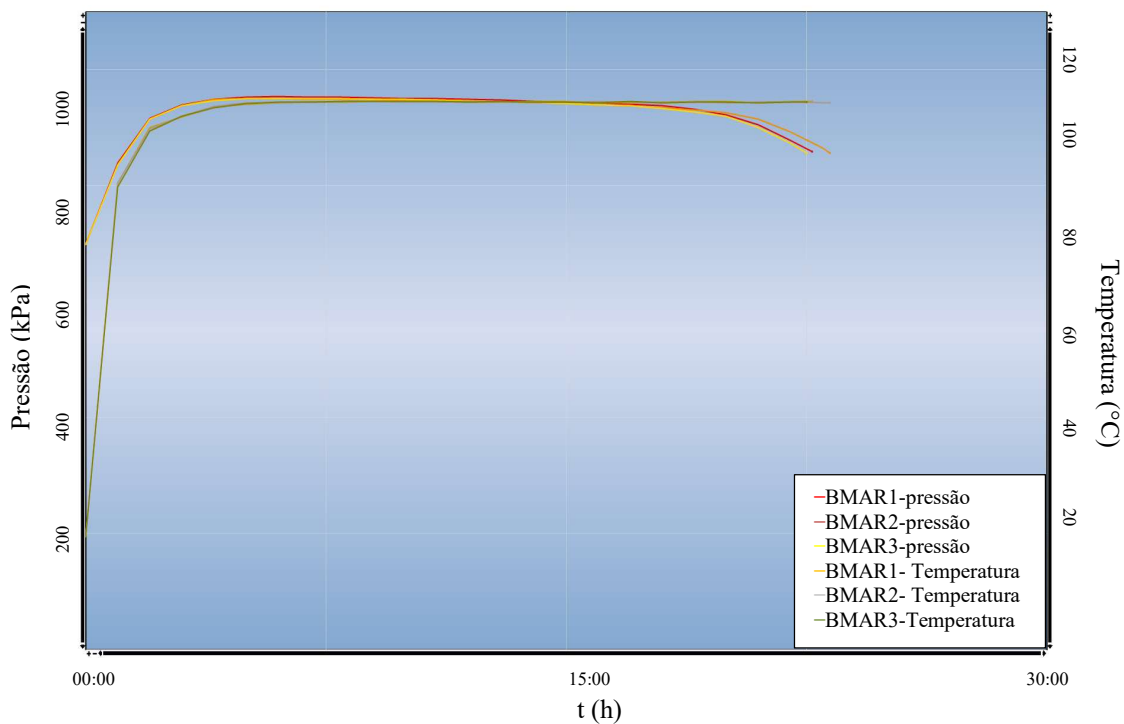


Figura 28. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

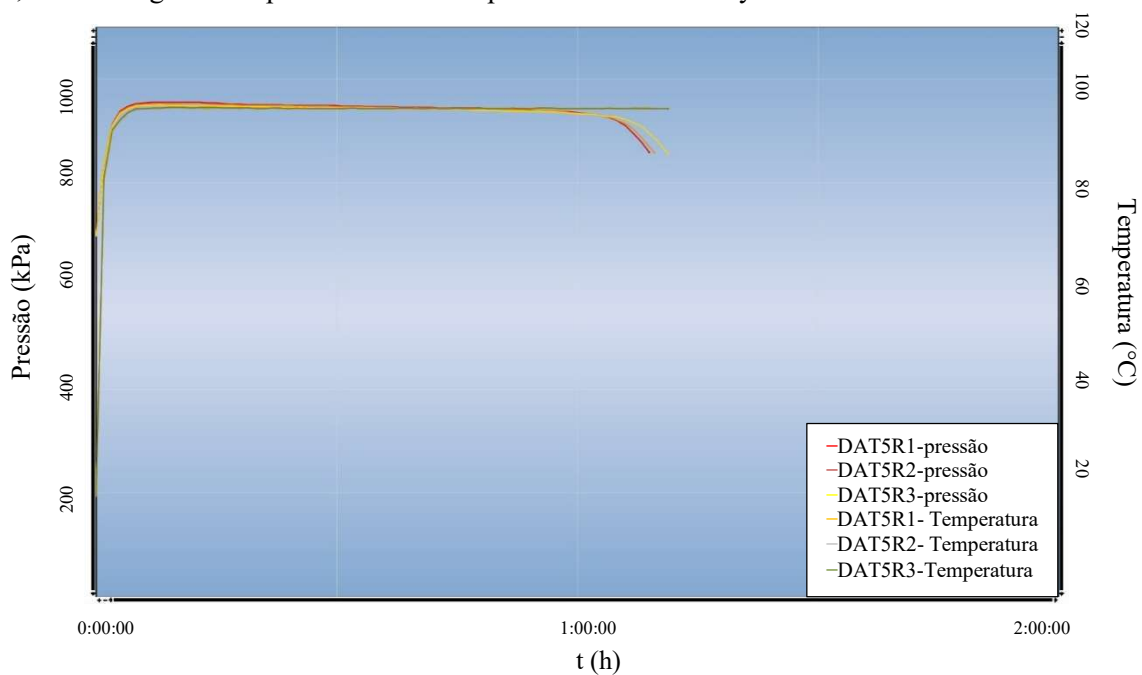


Figura 29. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

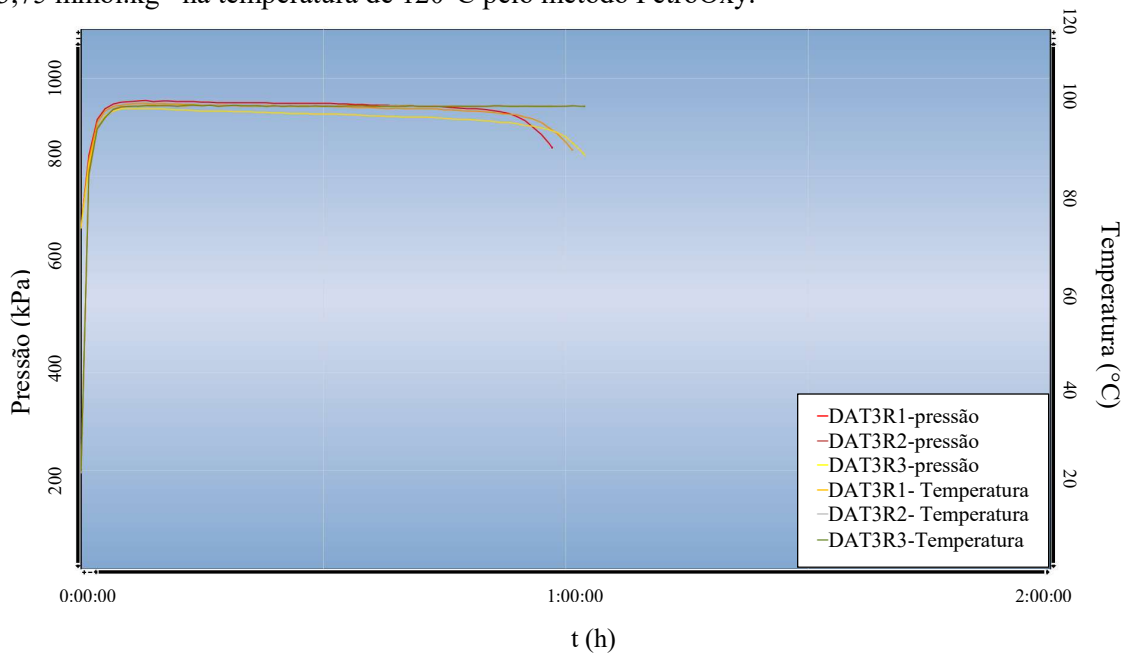


Figura 30. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

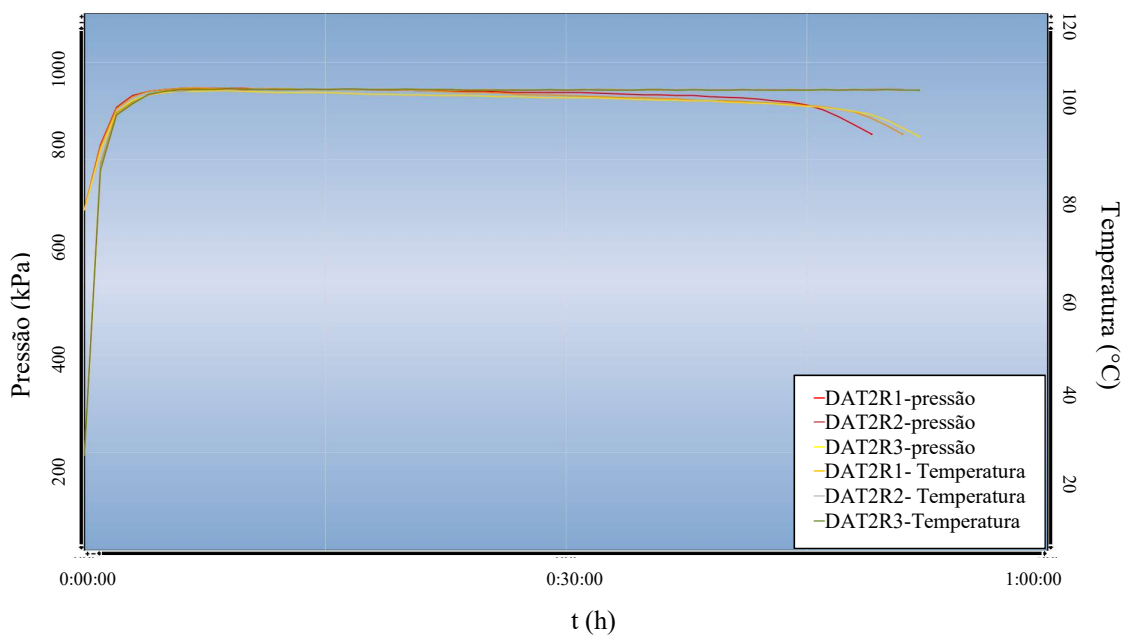


Figura 31. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de $1,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

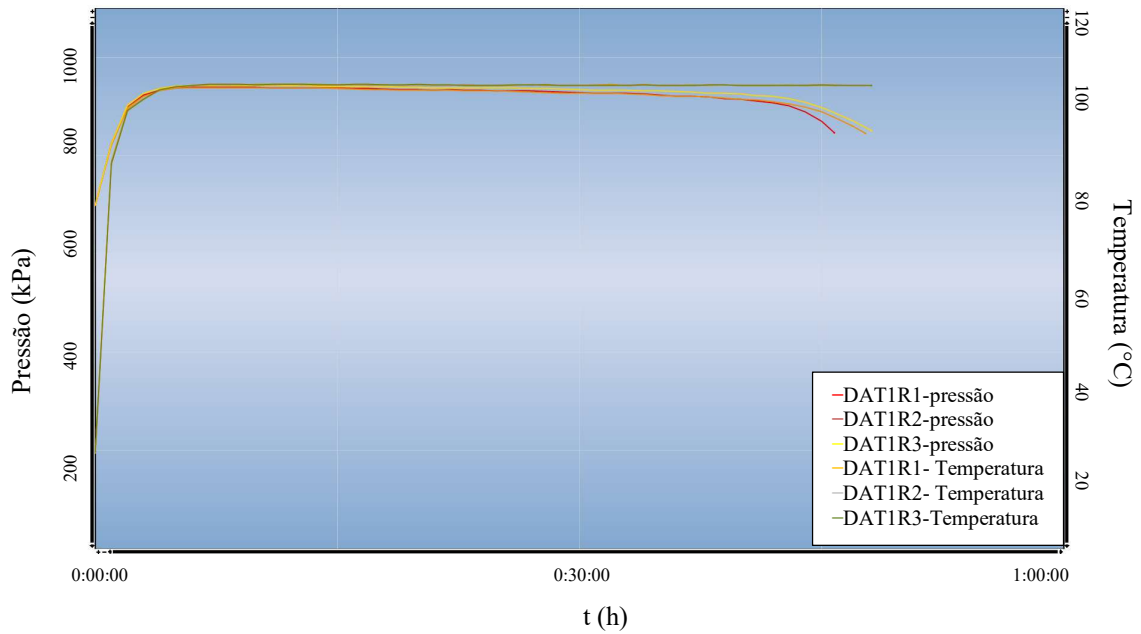


Figura 32. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

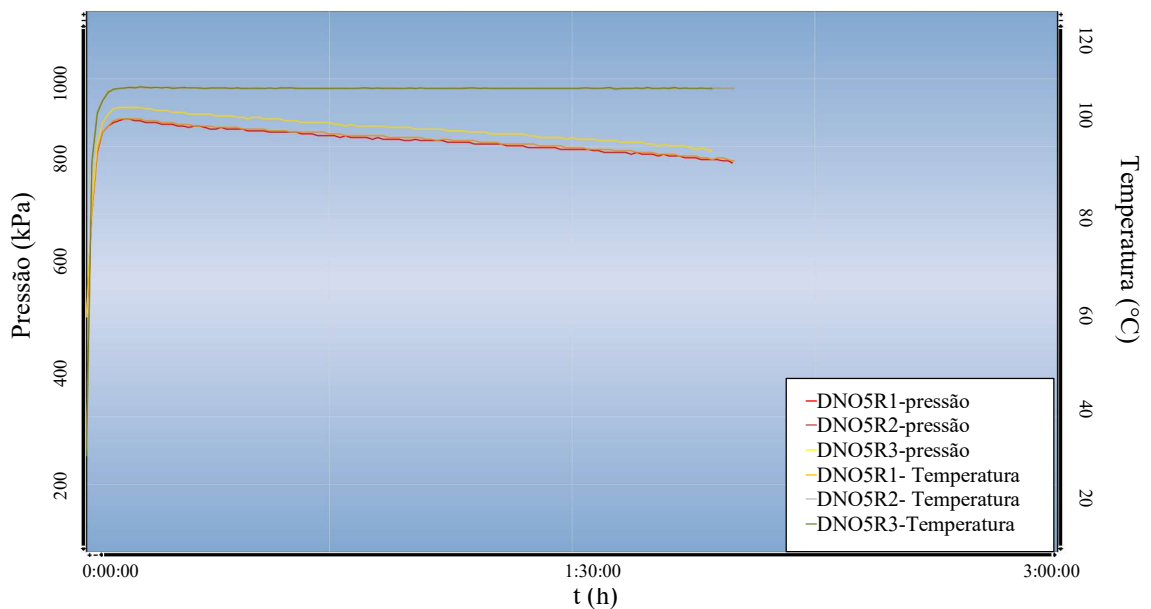


Figura 33. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

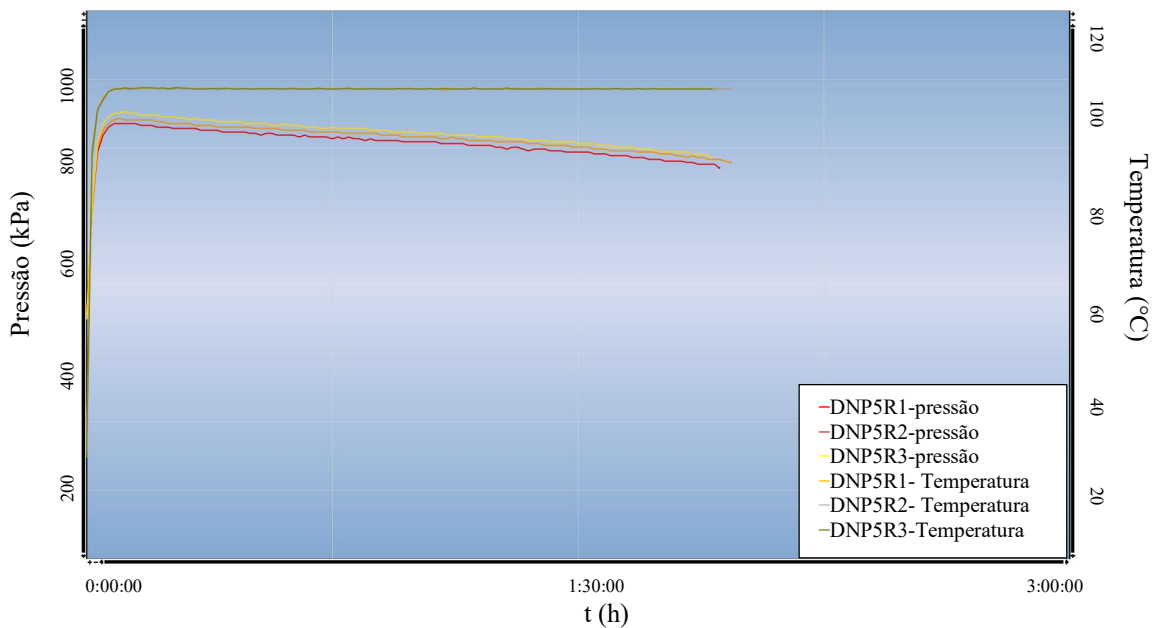


Figura 34. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 120°C pelo método PetroOxy.

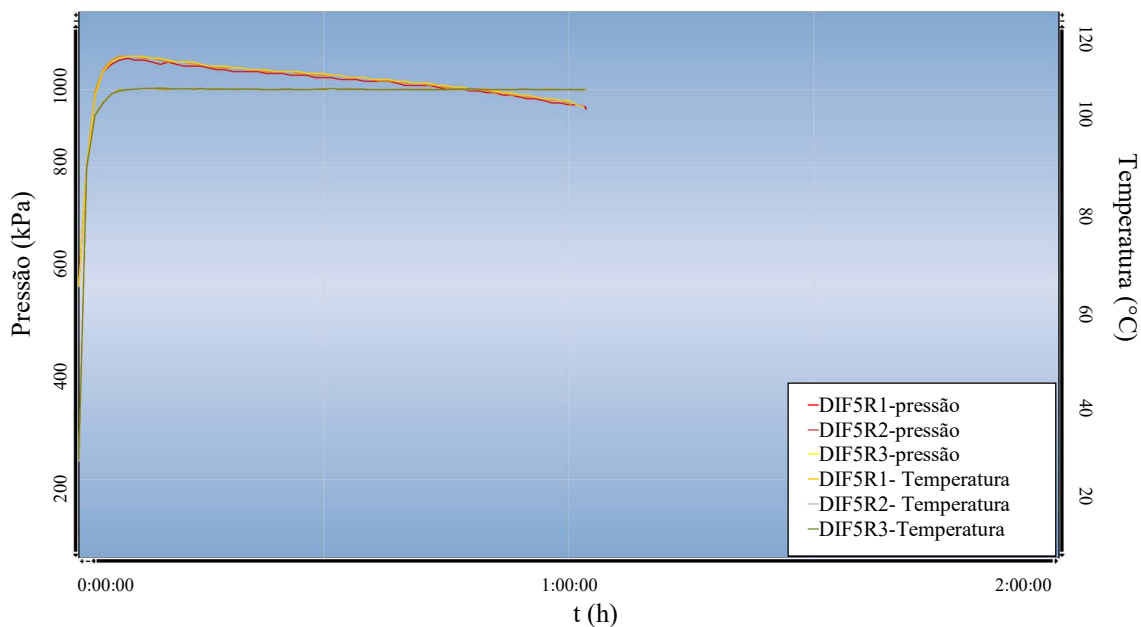


Figura 35. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

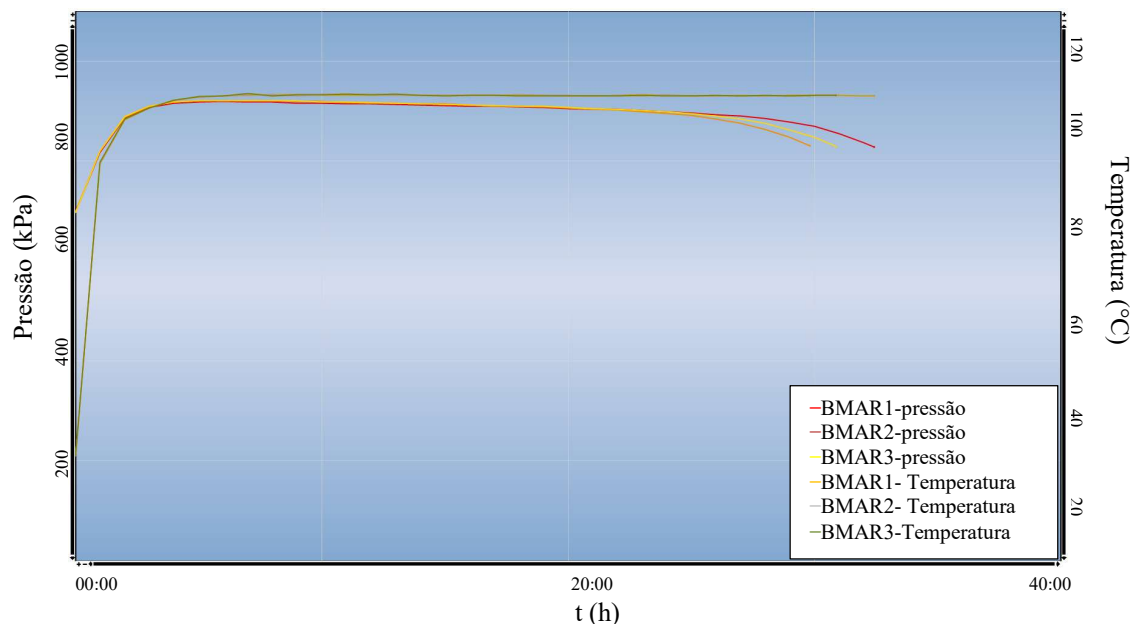


Figura 36. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

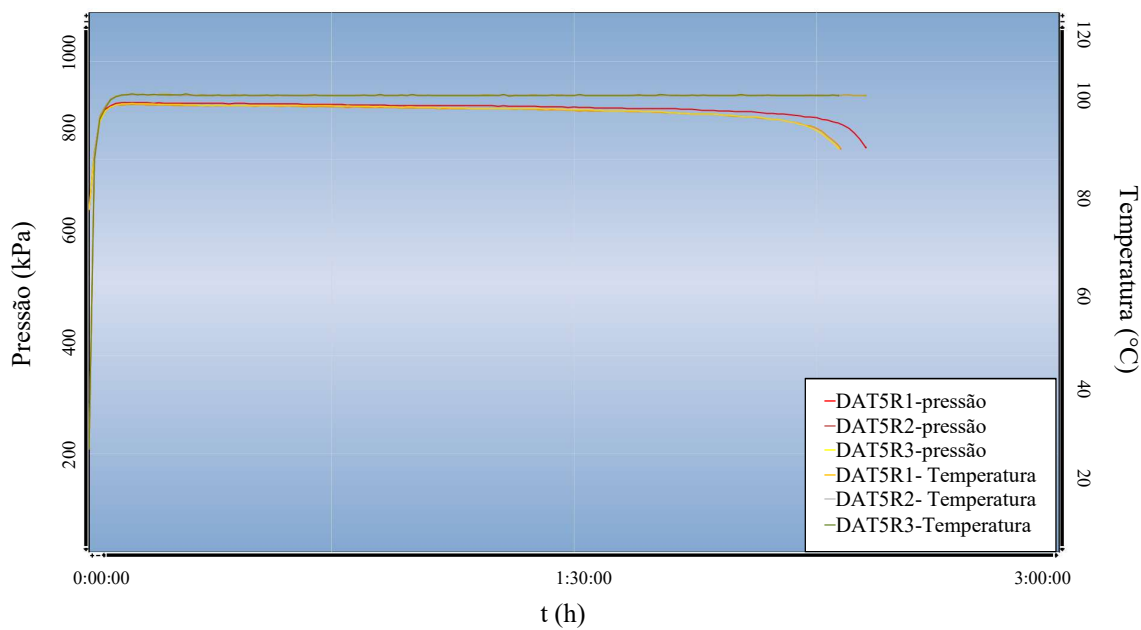


Figura 37. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

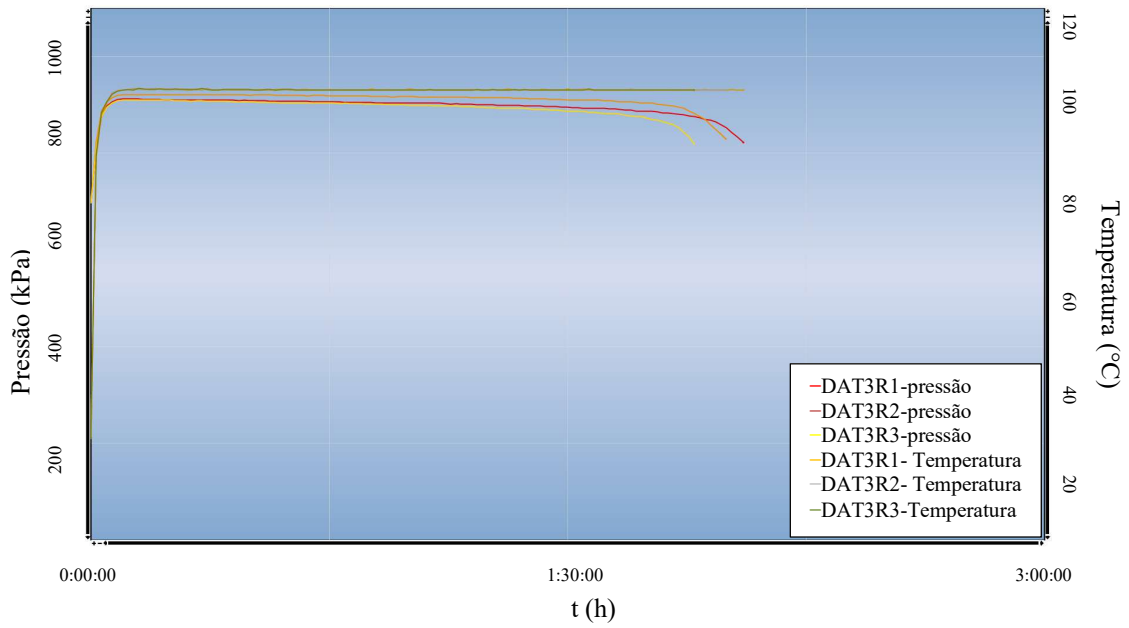


Figura 38. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

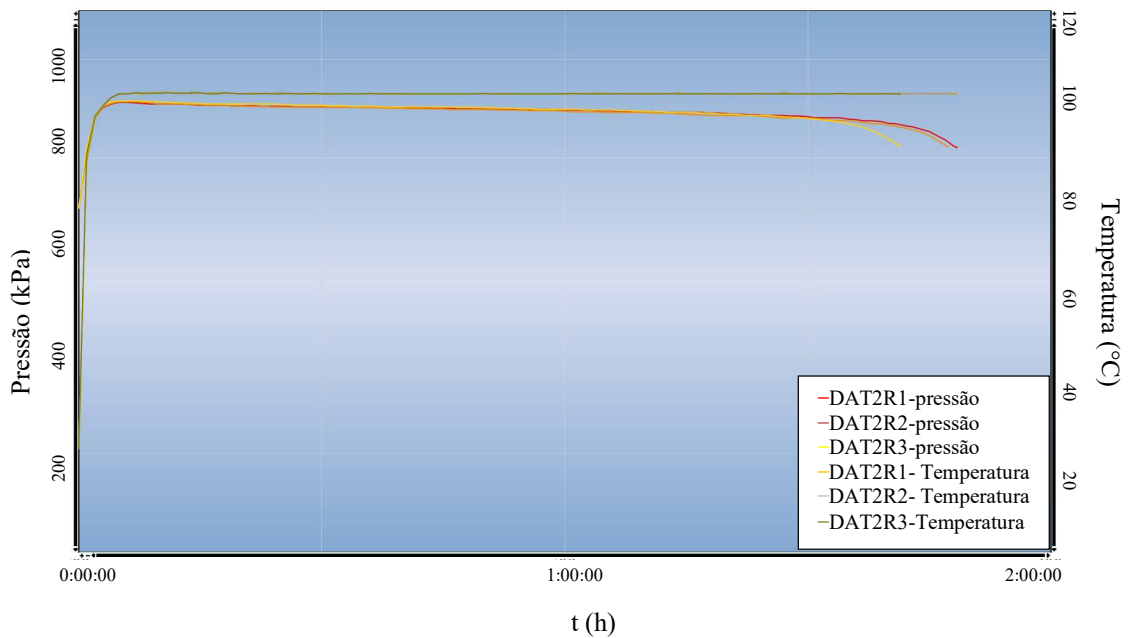


Figura 39. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

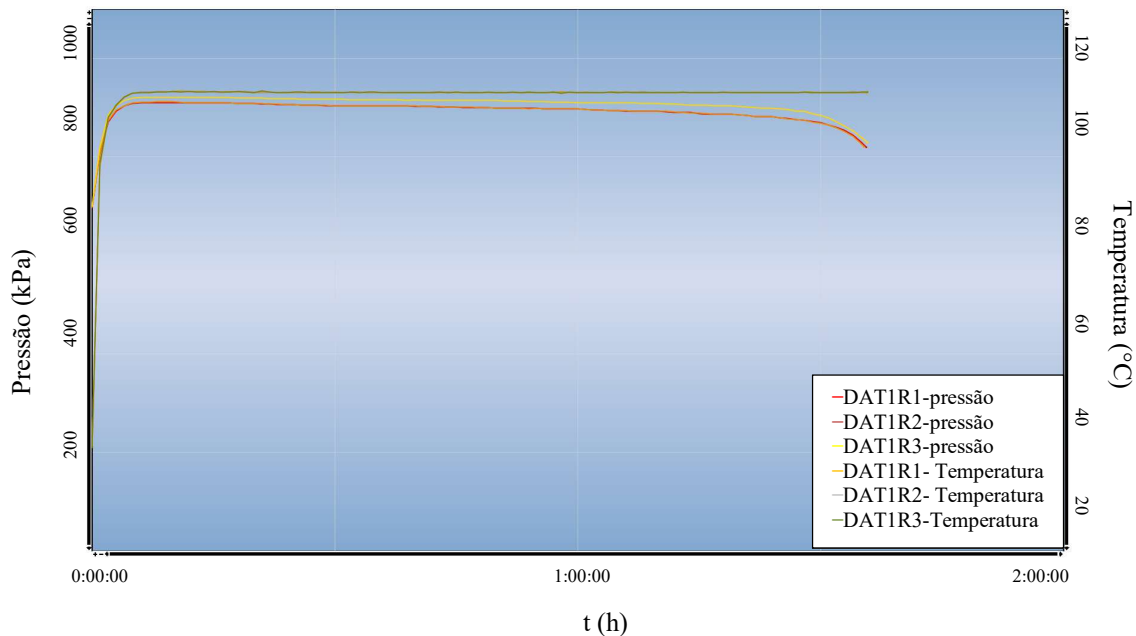


Figura 40. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

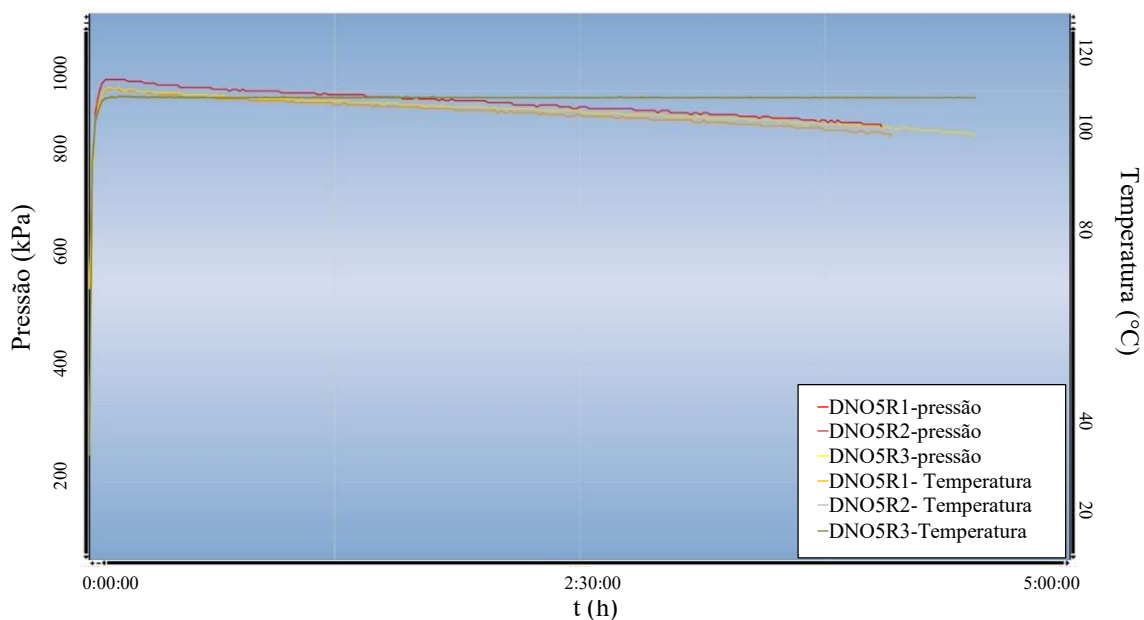


Figura 41. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

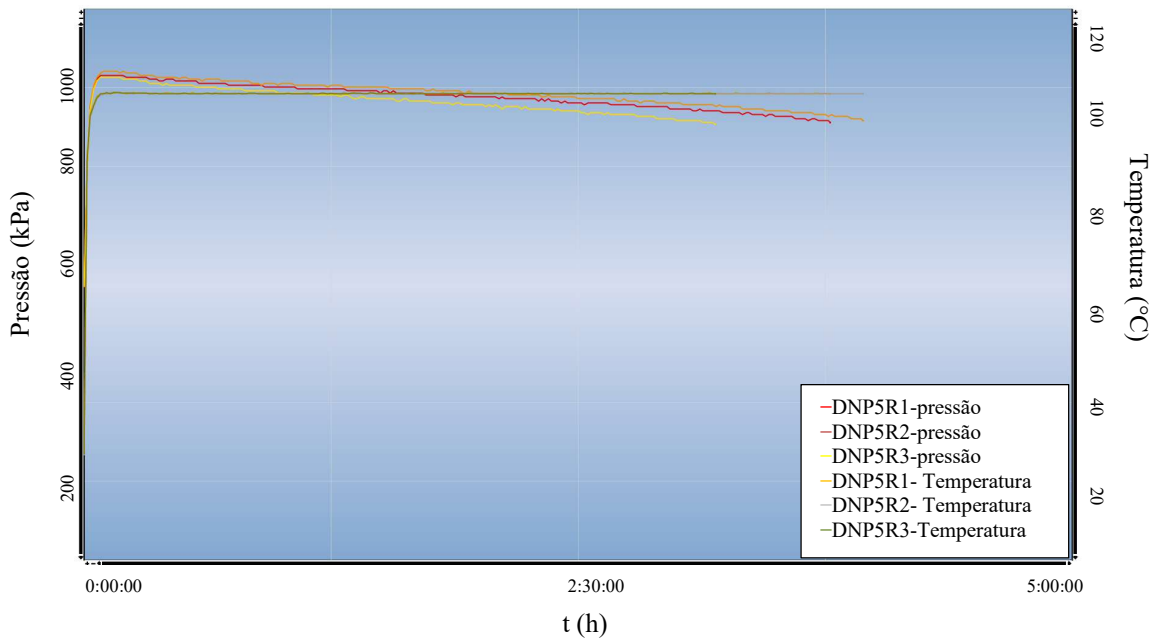


Figura 42. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

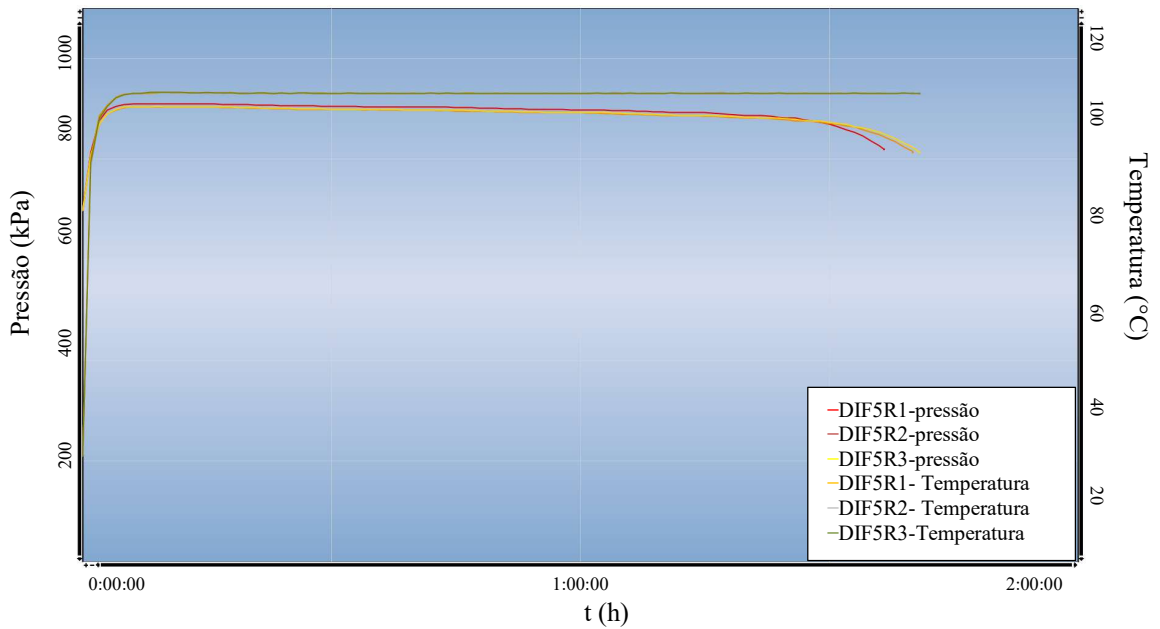


Figura 43. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

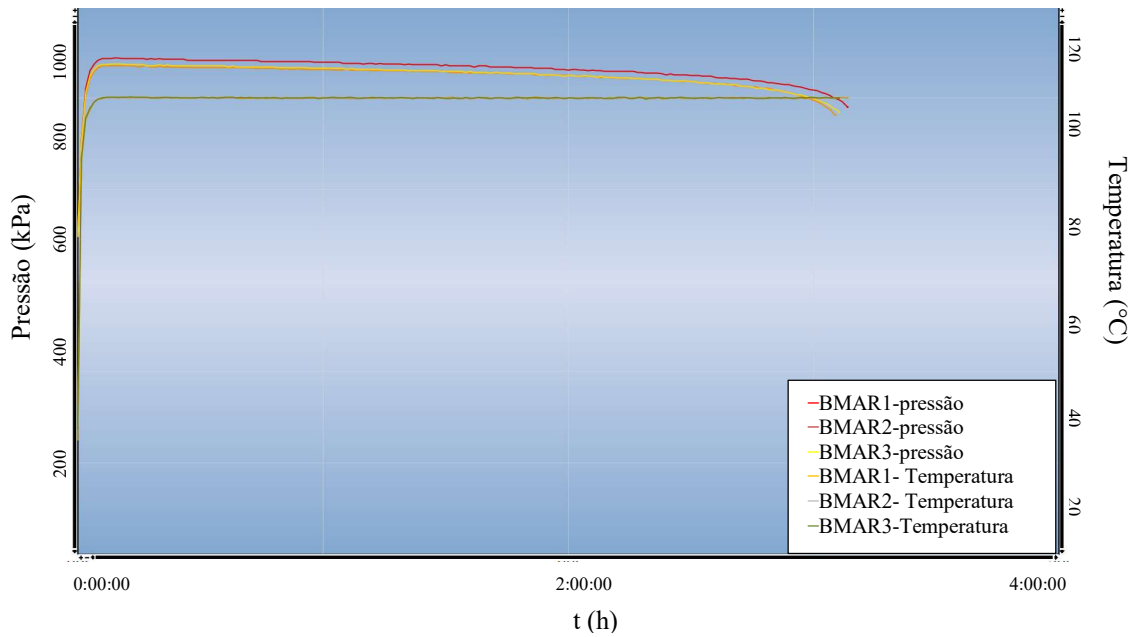


Figura 44. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

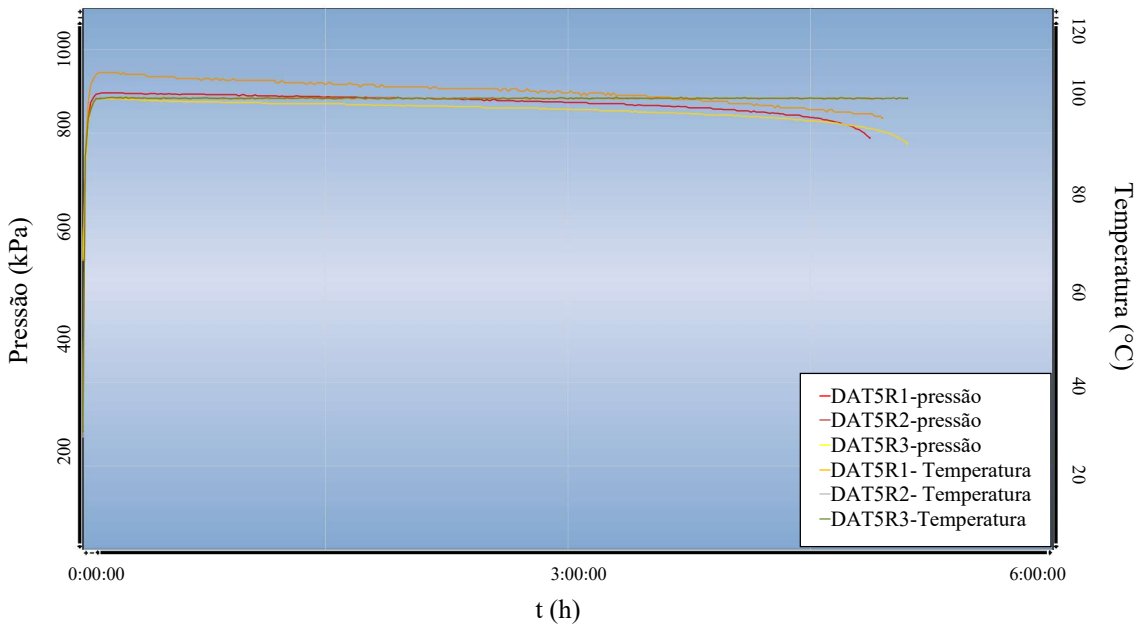


Figura 45. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de $3,75 \text{ mmol.kg}^{-1}$ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

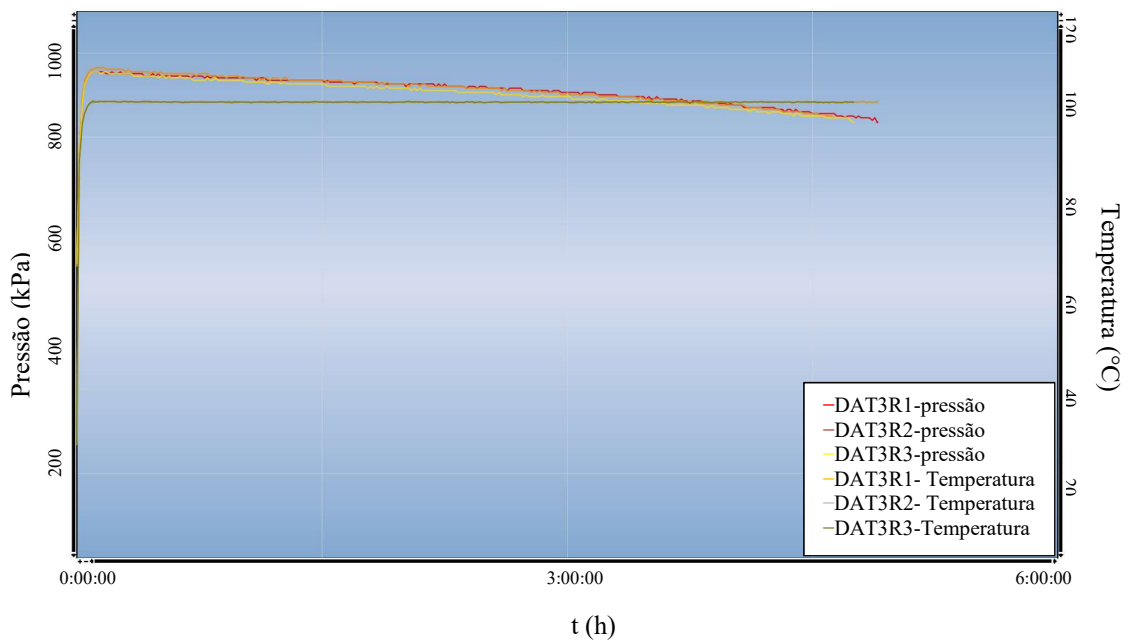


Figura 46. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de $2,50 \text{ mmol.kg}^{-1}$ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

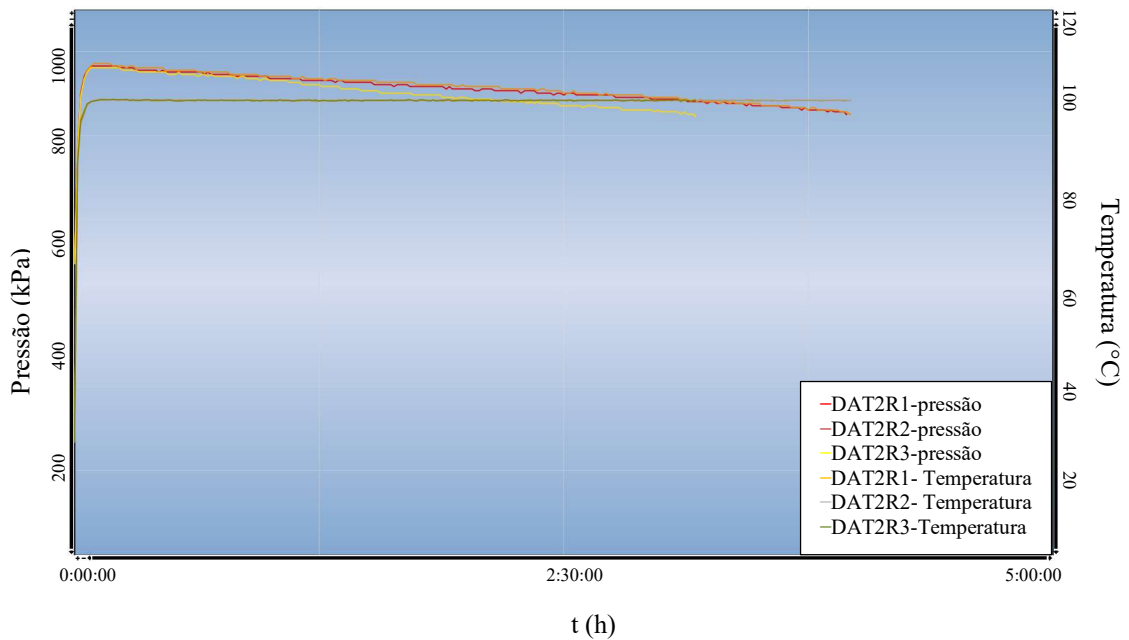


Figura 47. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

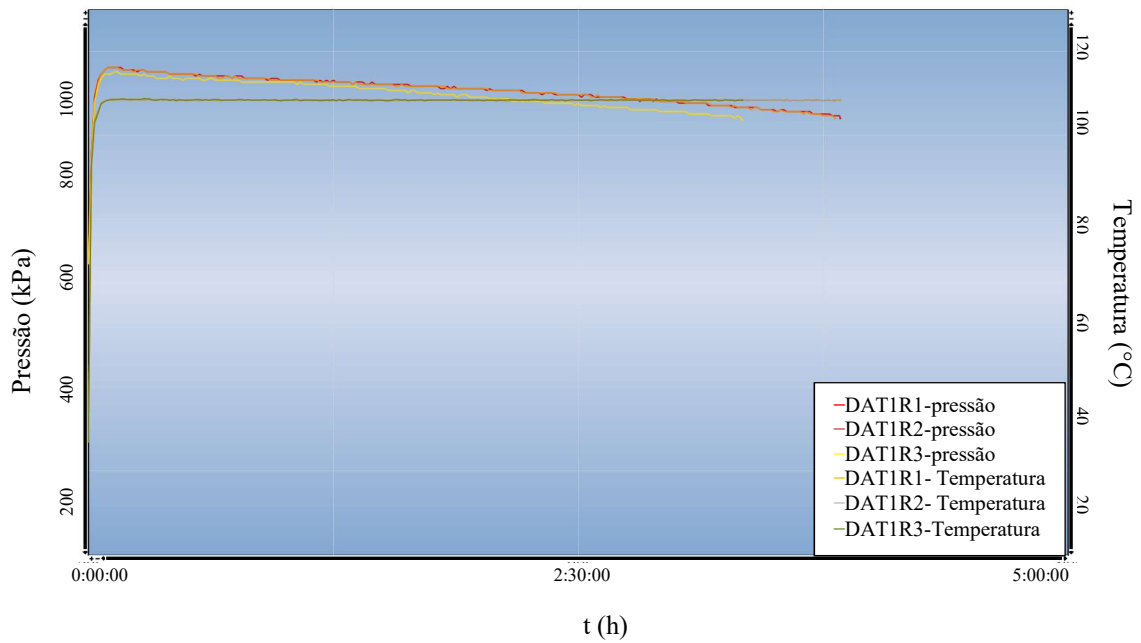


Figura 48. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

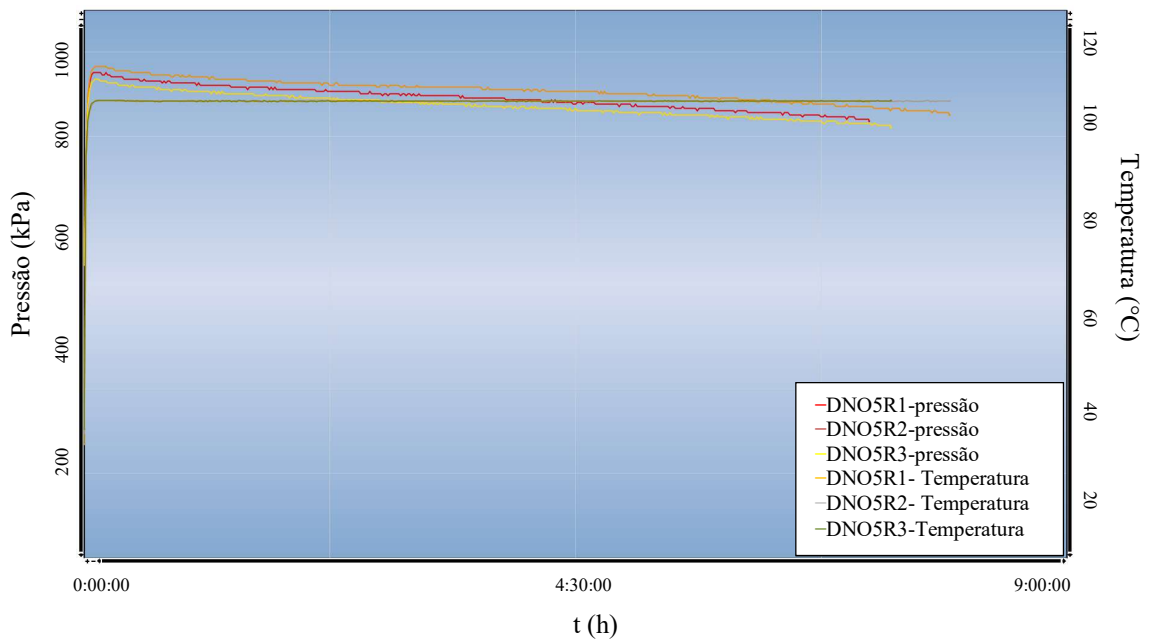


Figura 49. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

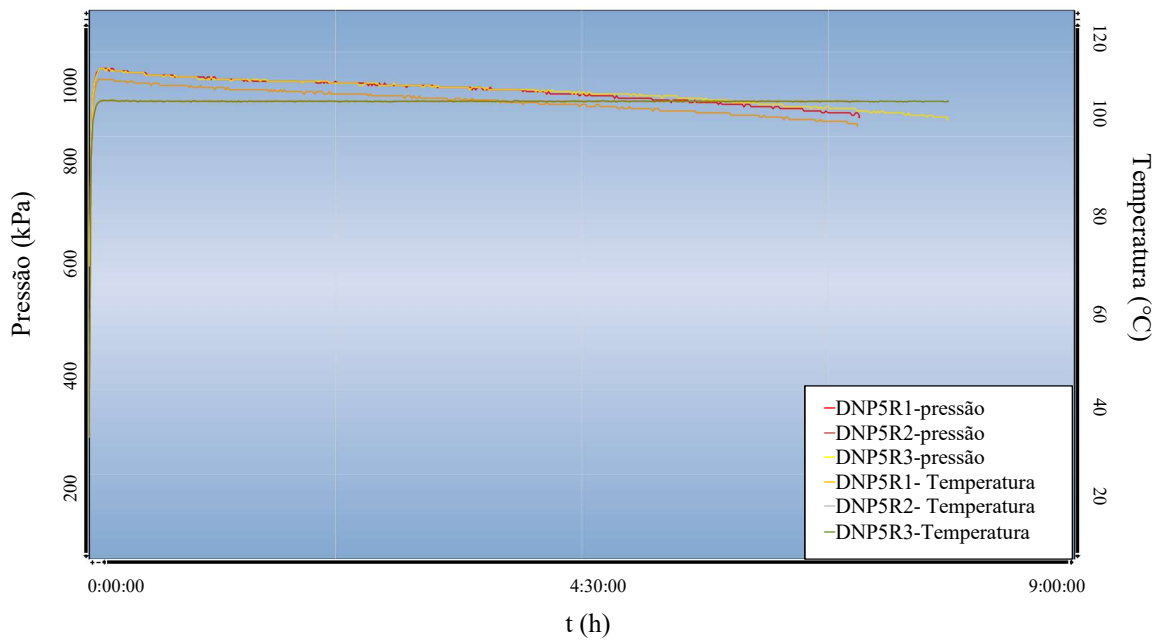


Figura 50. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 100°C pelo método PetroOxy.

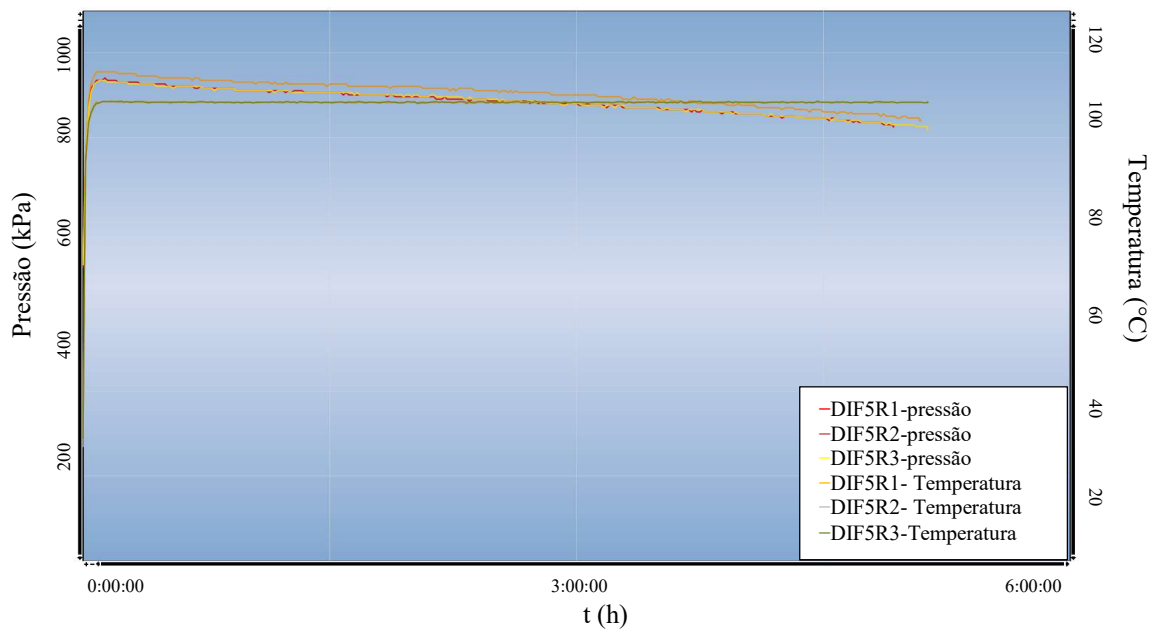


Figura 51. Gráfico do período de indução das amostras de BMA na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

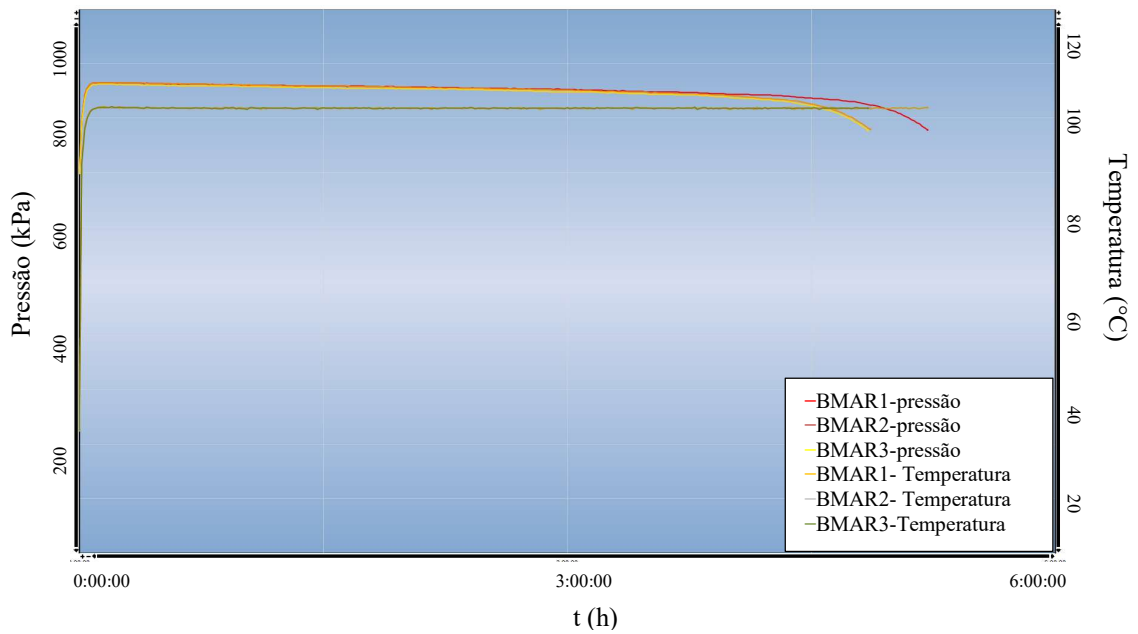


Figura 52. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

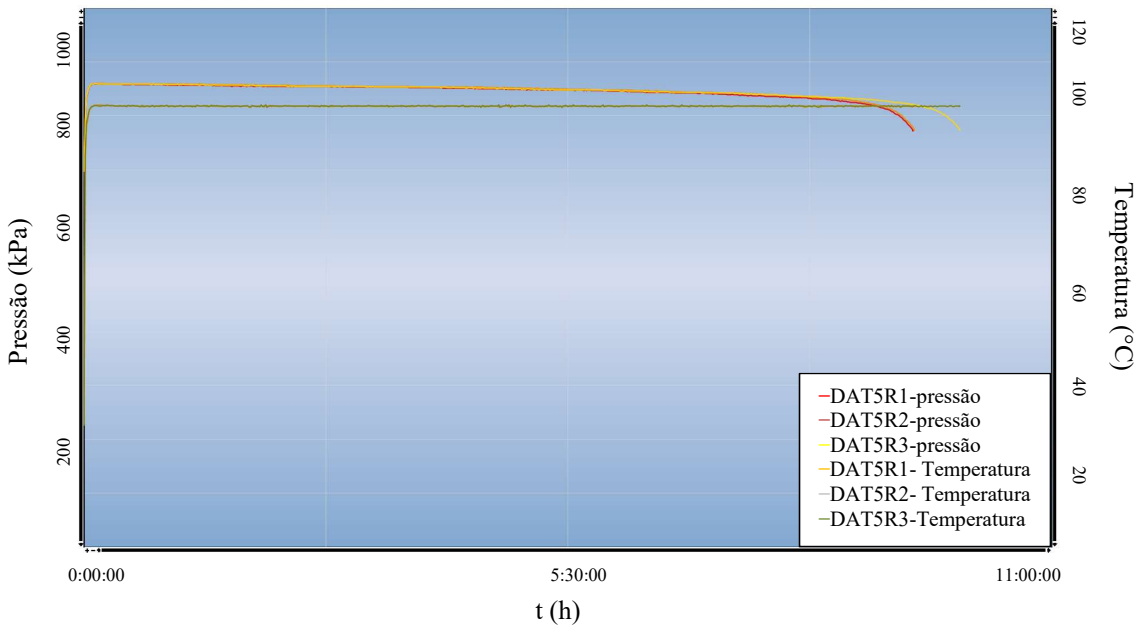


Figura 53. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 3,75 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

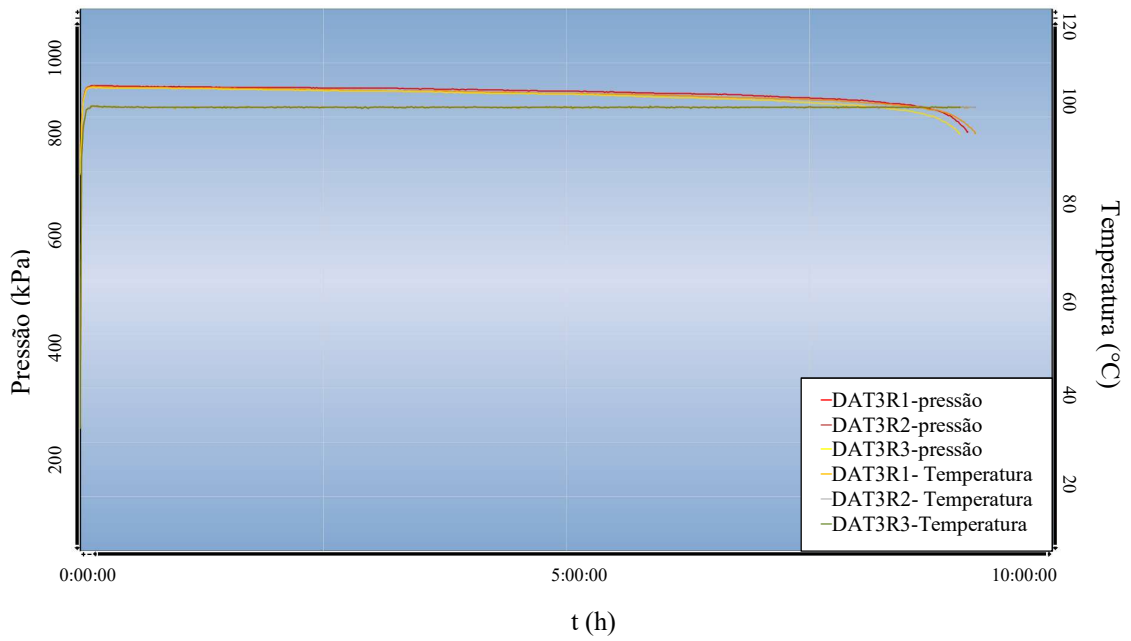


Figura 54. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 2,50 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

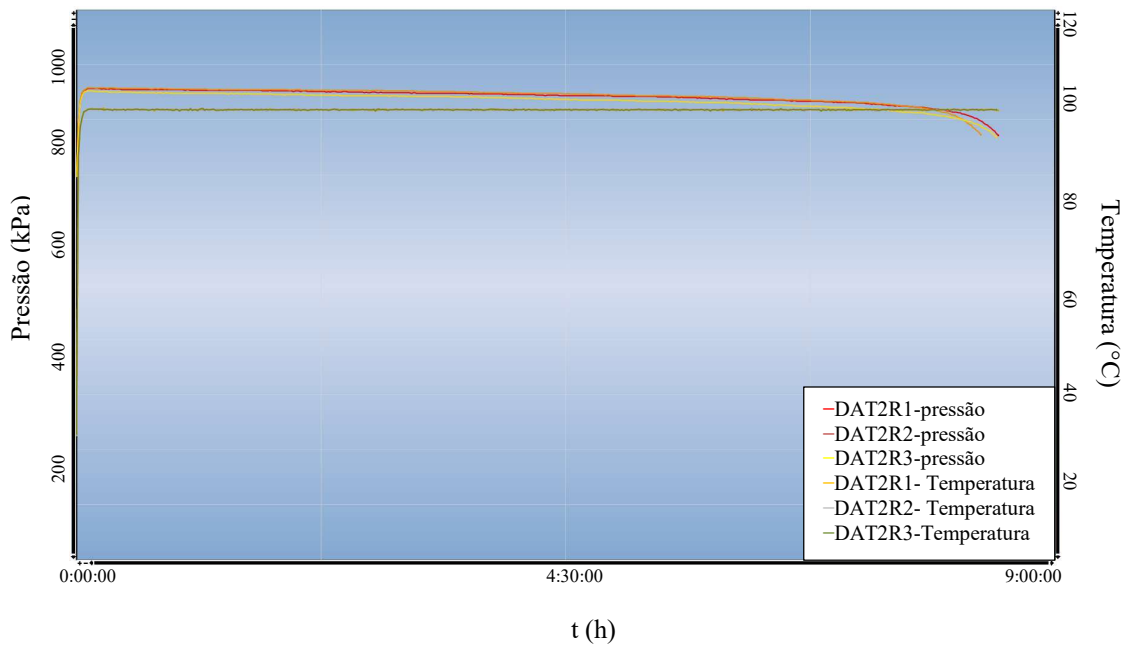


Figura 55. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DAT na concentração de 1,25 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

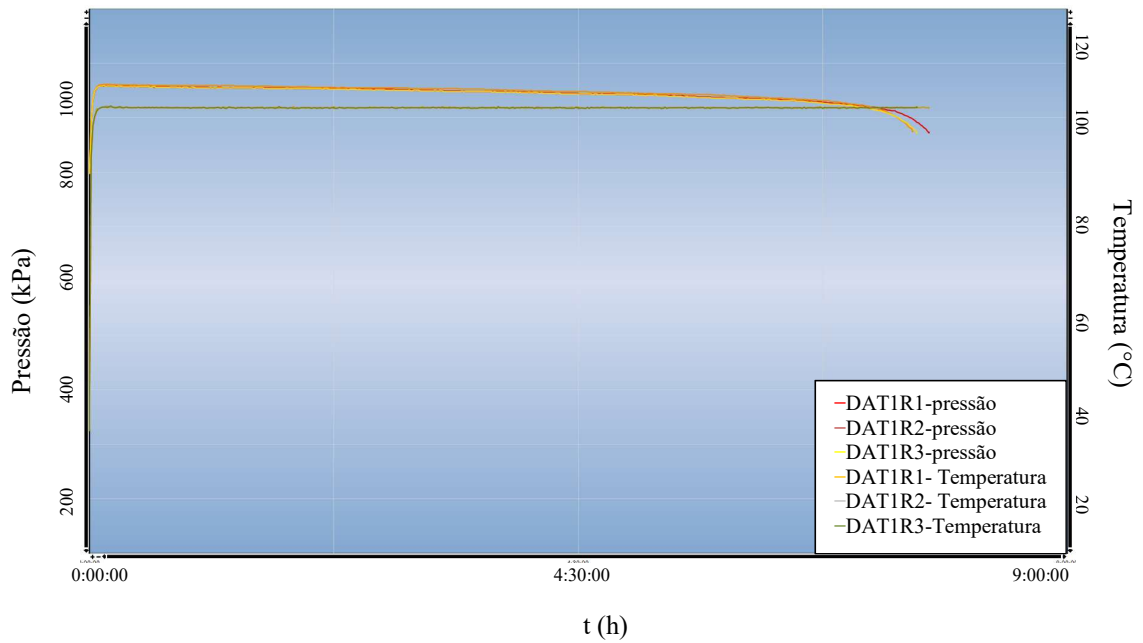


Figura 56. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

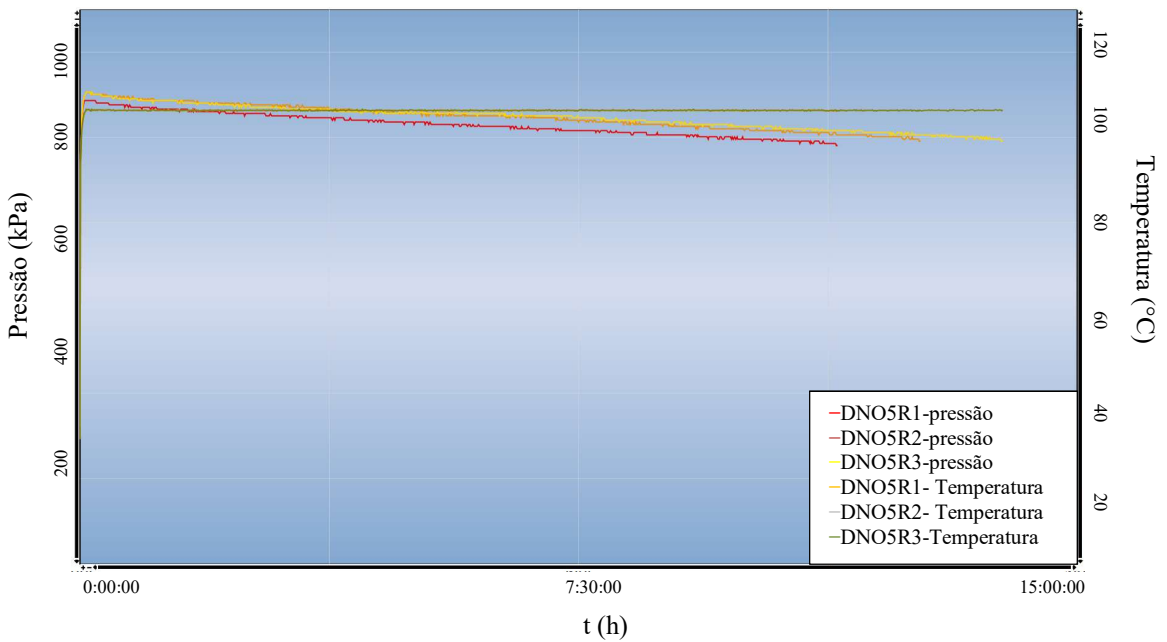


Figura 57. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

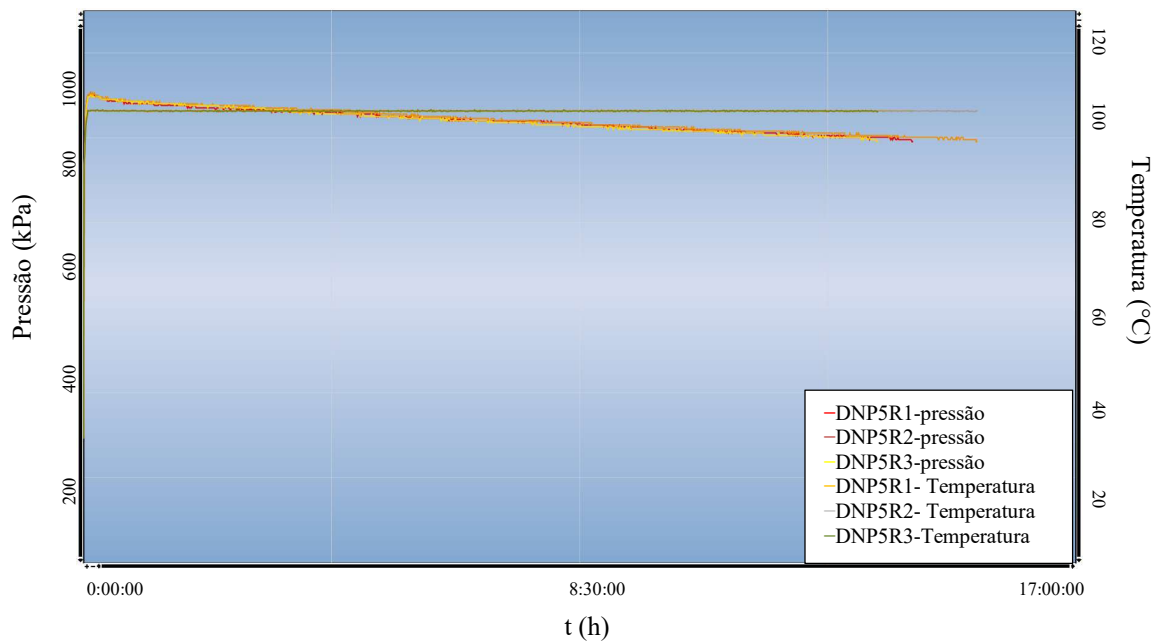


Figura 58. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 90°C pelo método PetroOxy.

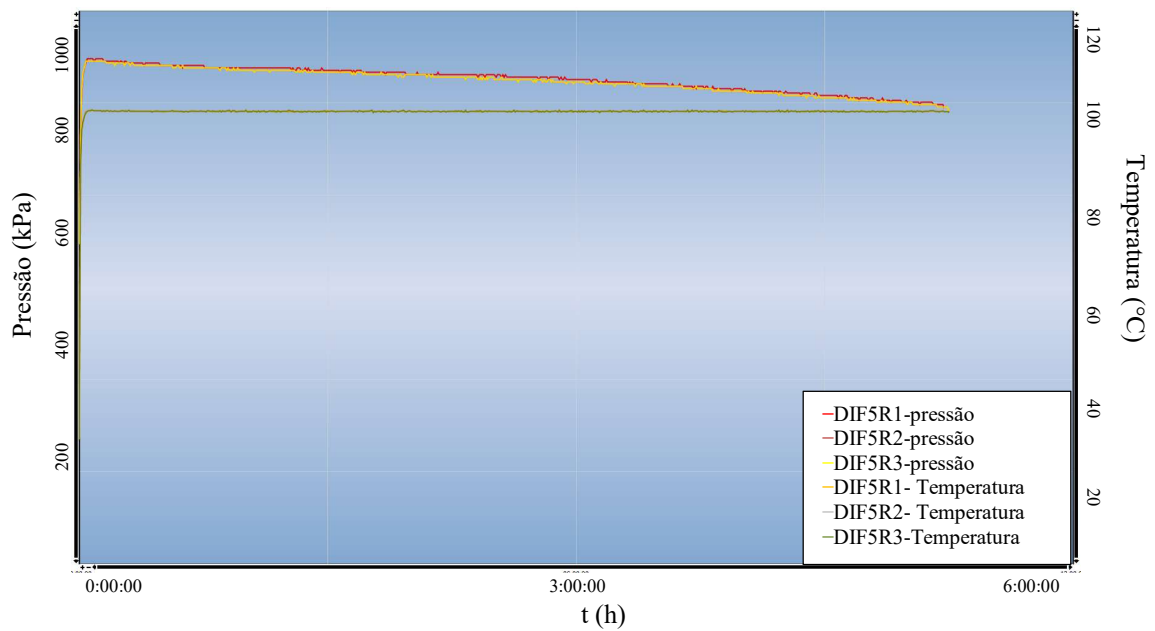


Figura 59. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

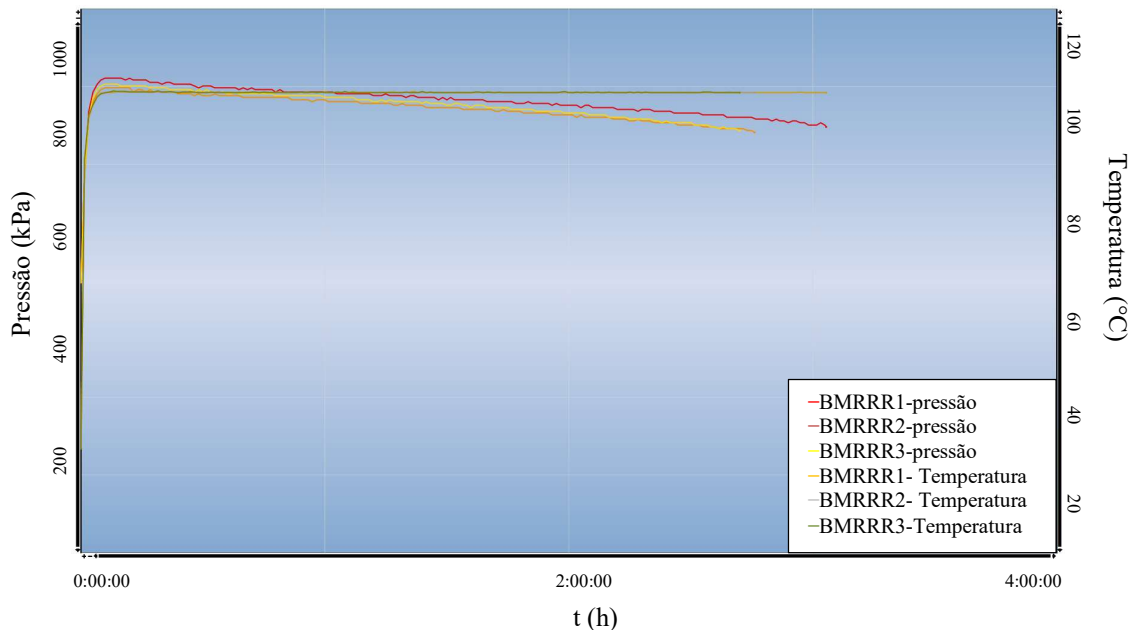


Figura 60. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

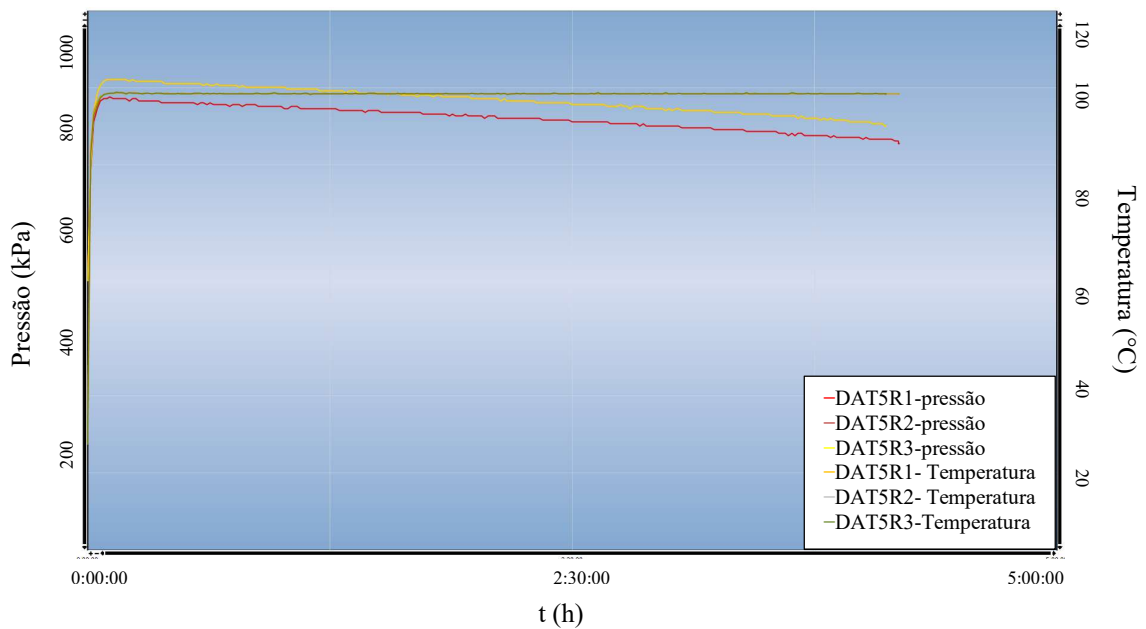


Figura 61. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

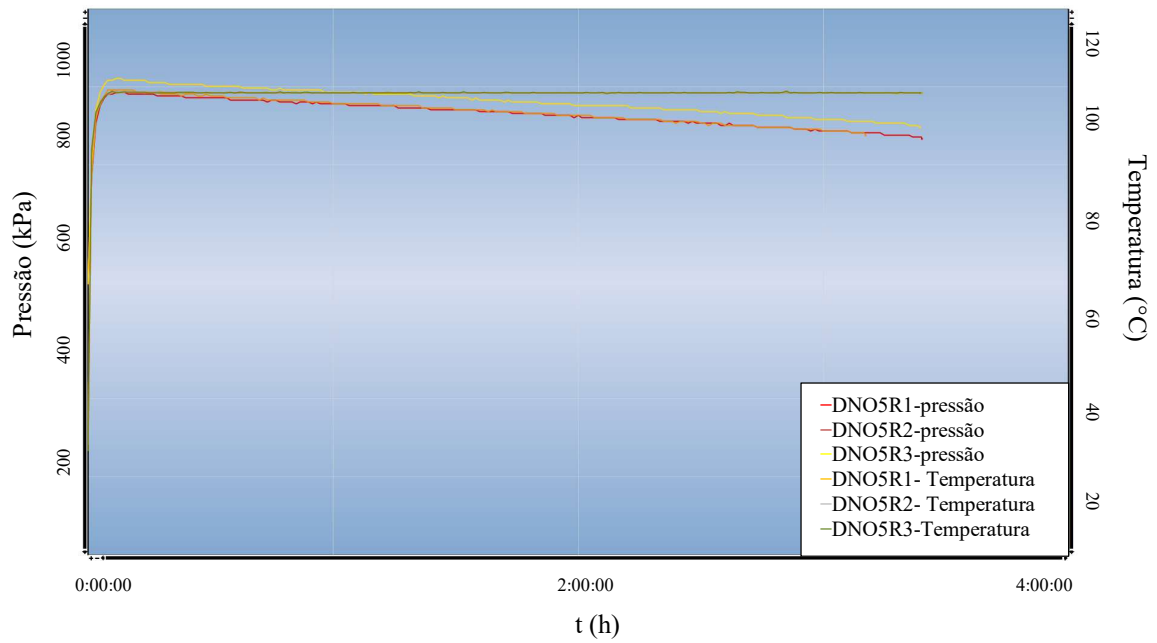


Figura 62. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

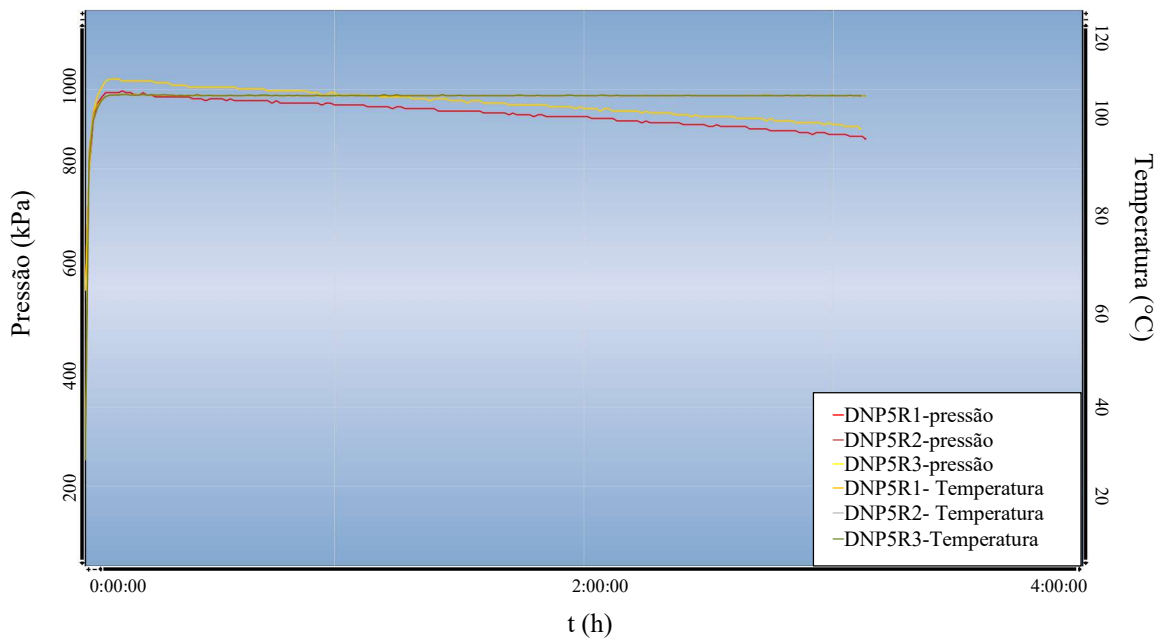


Figura 63. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

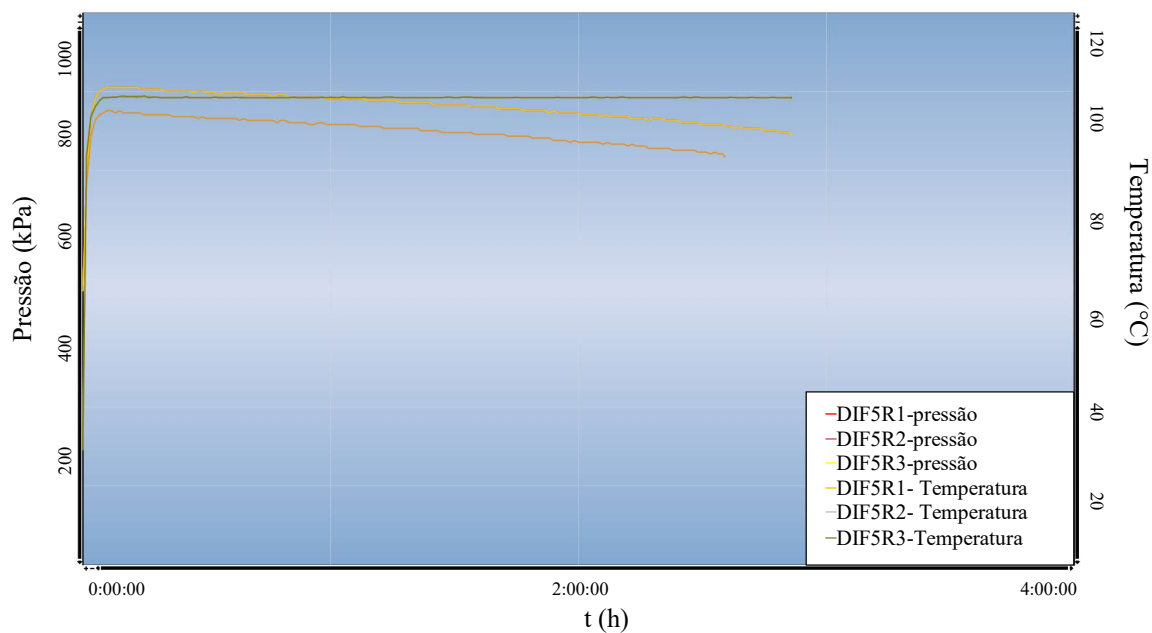


Figura 64. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

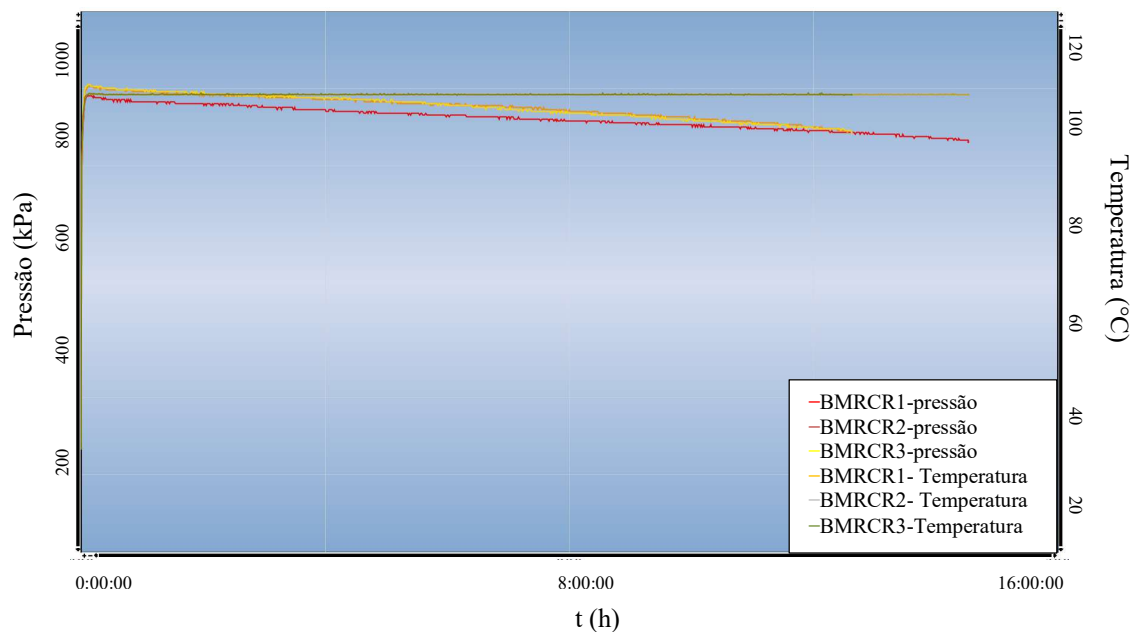


Figura 65. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DAT na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

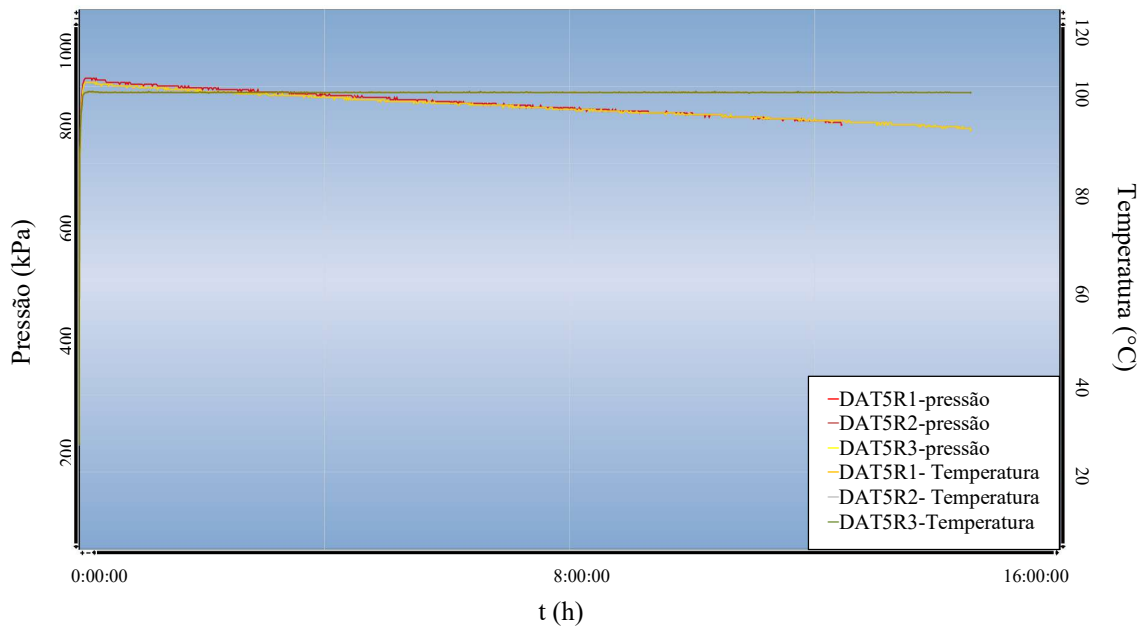


Figura 66. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DNO na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

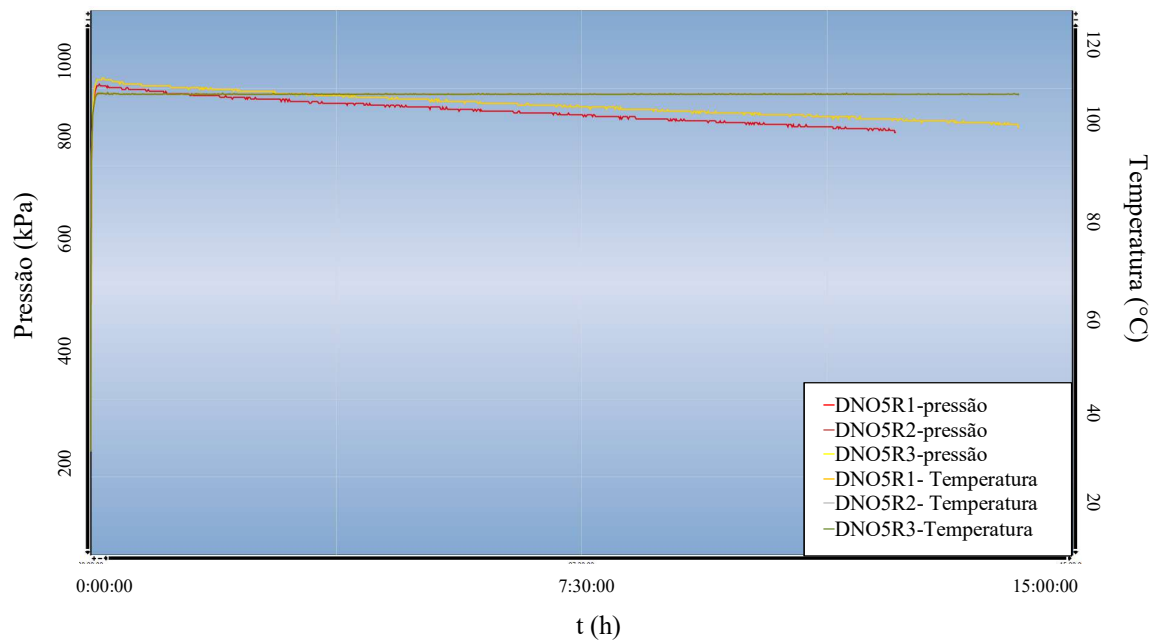


Figura 67. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DNP na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

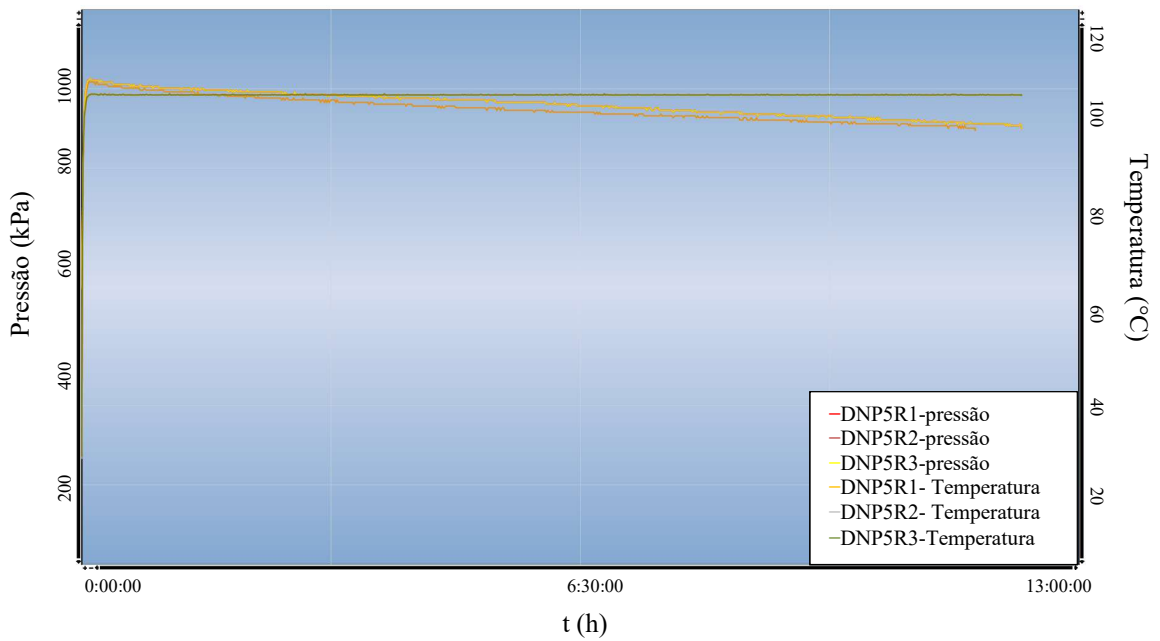


Figura 68. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivadas com DIF na concentração de 5,00 mmol.kg⁻¹ na temperatura de 110°C pelo método PetroOxy.

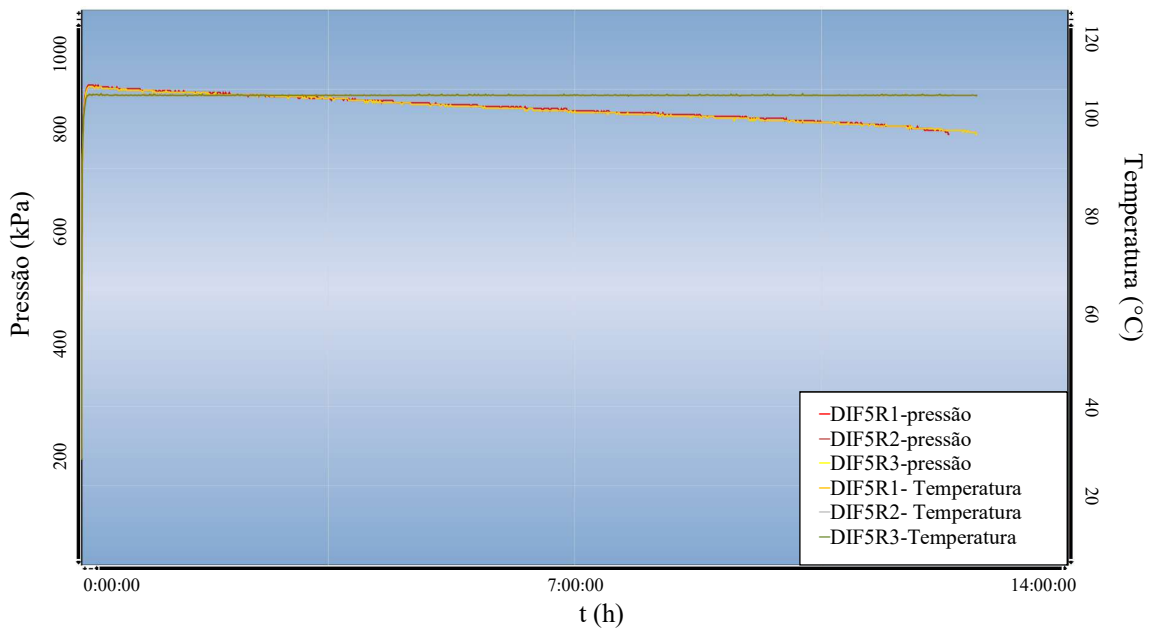


Figura 69. Gráfico do período de indução das amostras de BMA pelo método Rancimat.

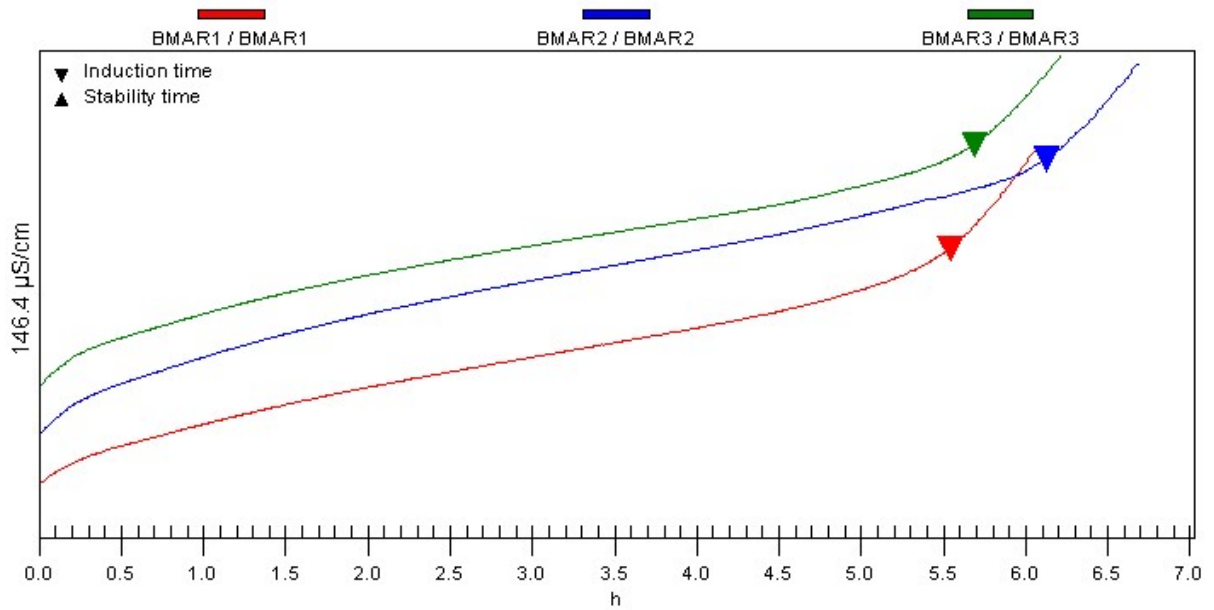


Figura 70. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

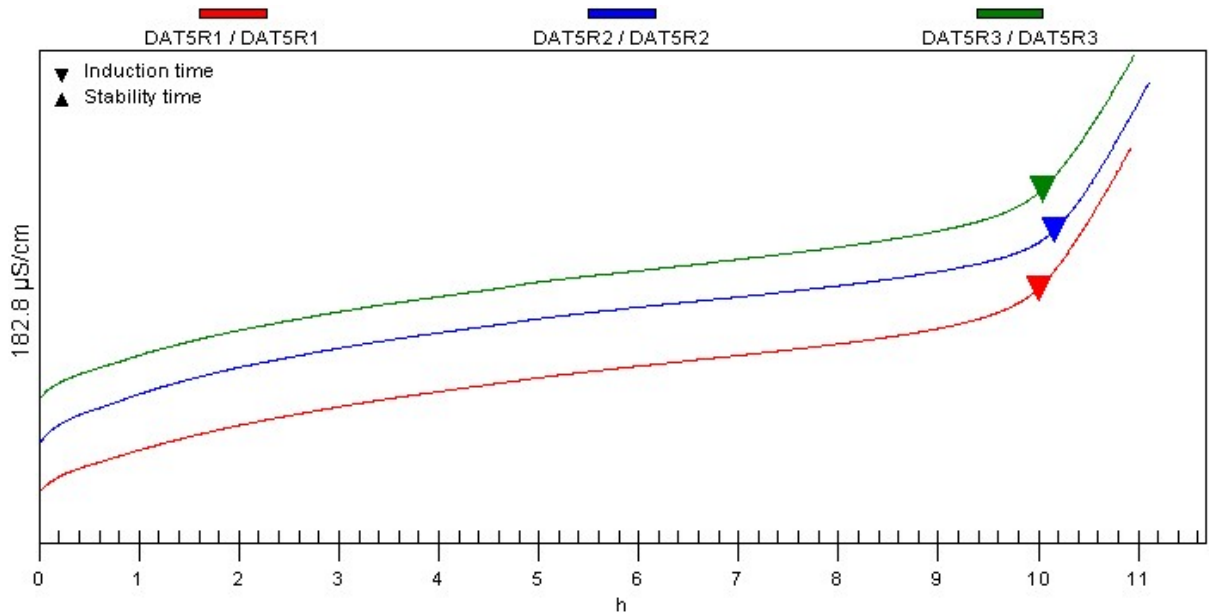


Figura 71. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração $3,75 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

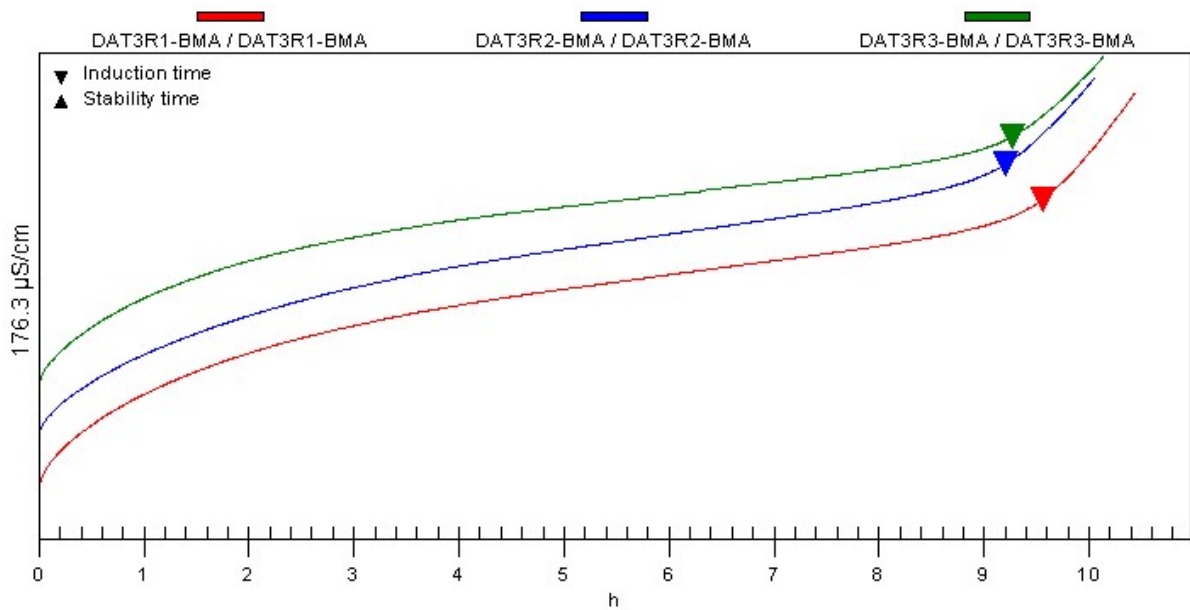


Figura 72. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração $2,50 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

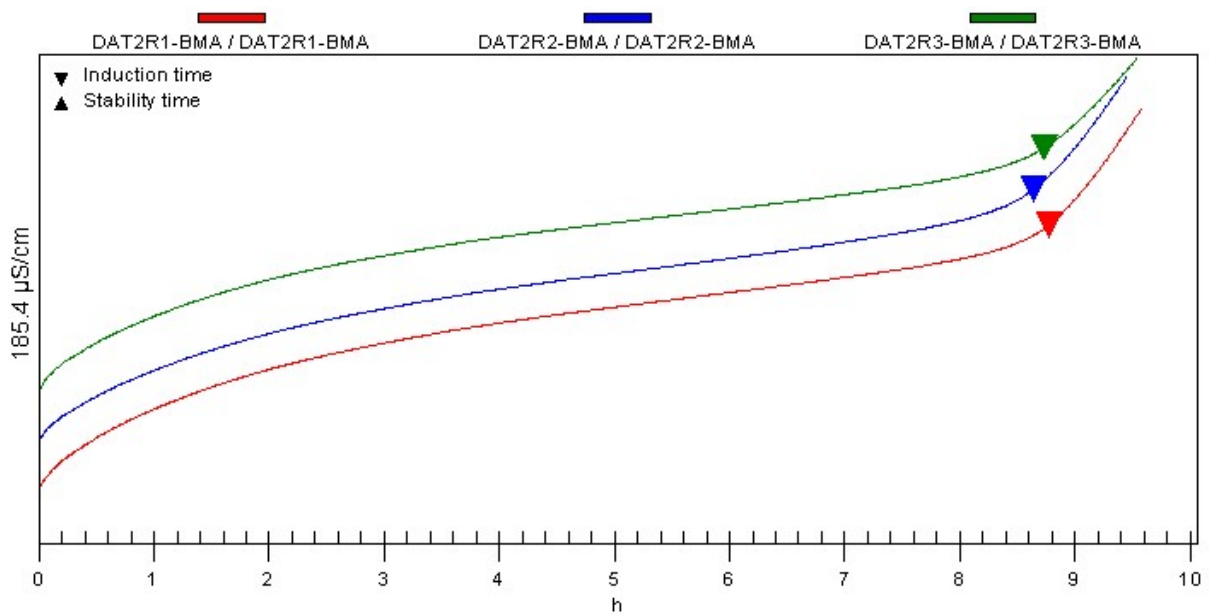


Figura 73. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DAT na concentração $1,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

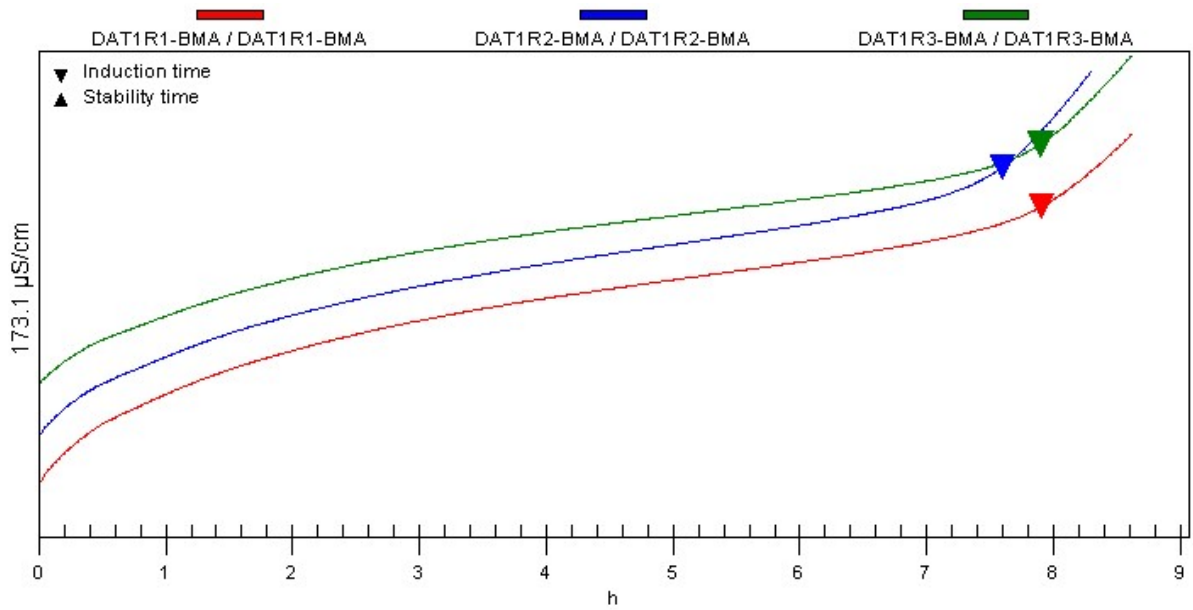


Figura 74. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DNO na concentração $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

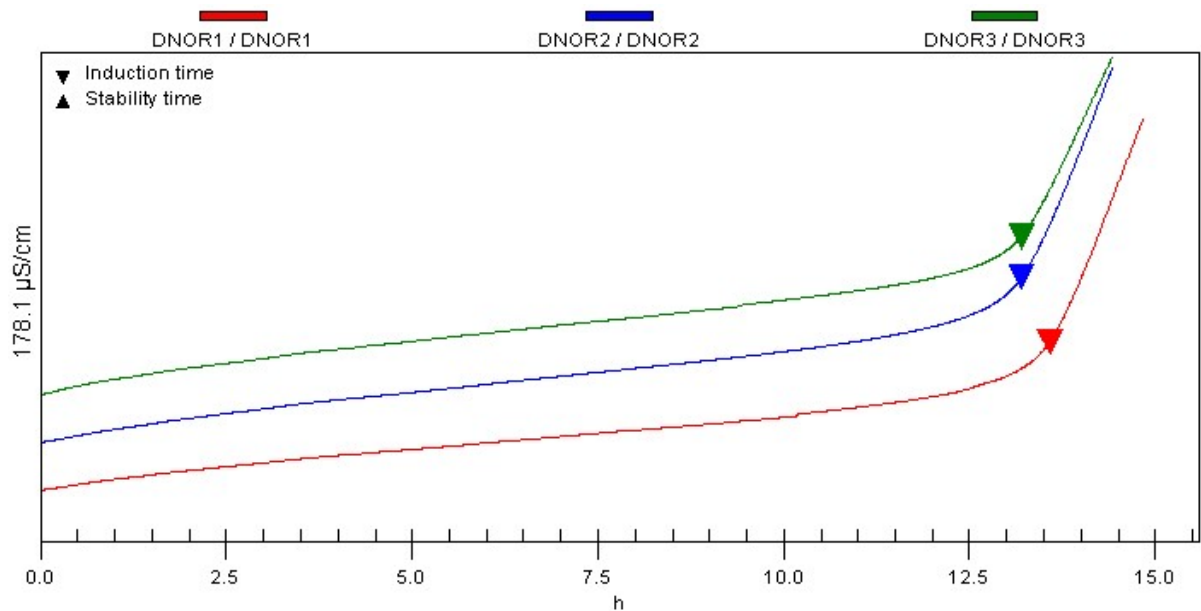


Figura 75. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DNP na concentração $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

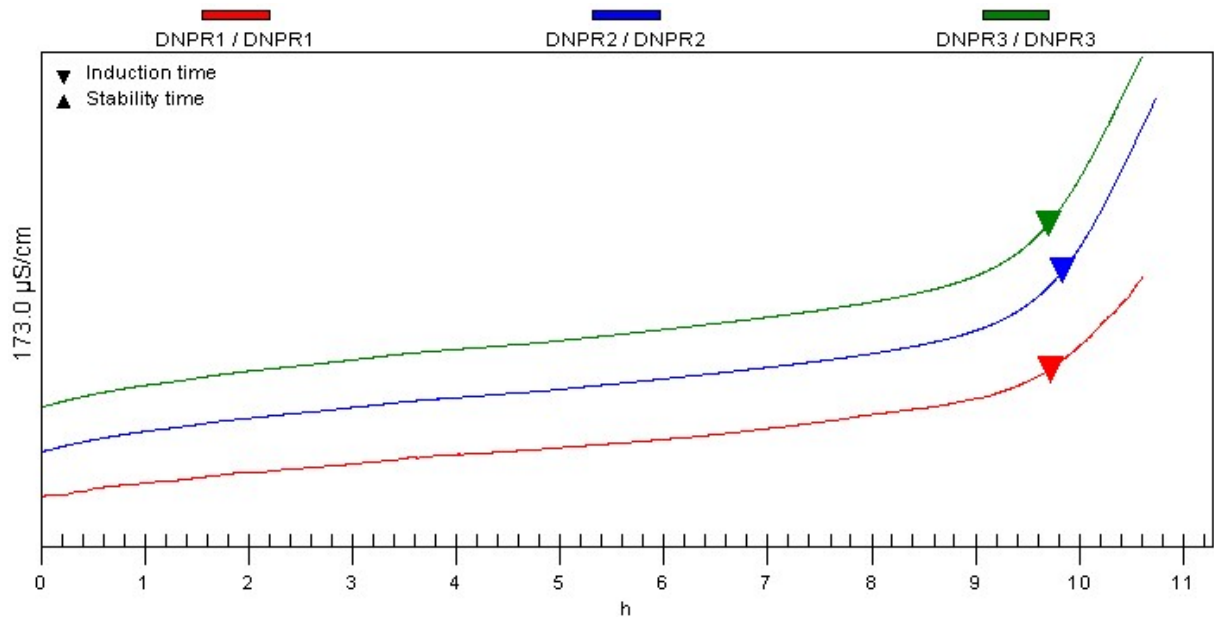


Figura 76. Gráfico do período de indução das amostras de BMA aditivada com DIF na concentração $5,00 \text{ mmol.kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

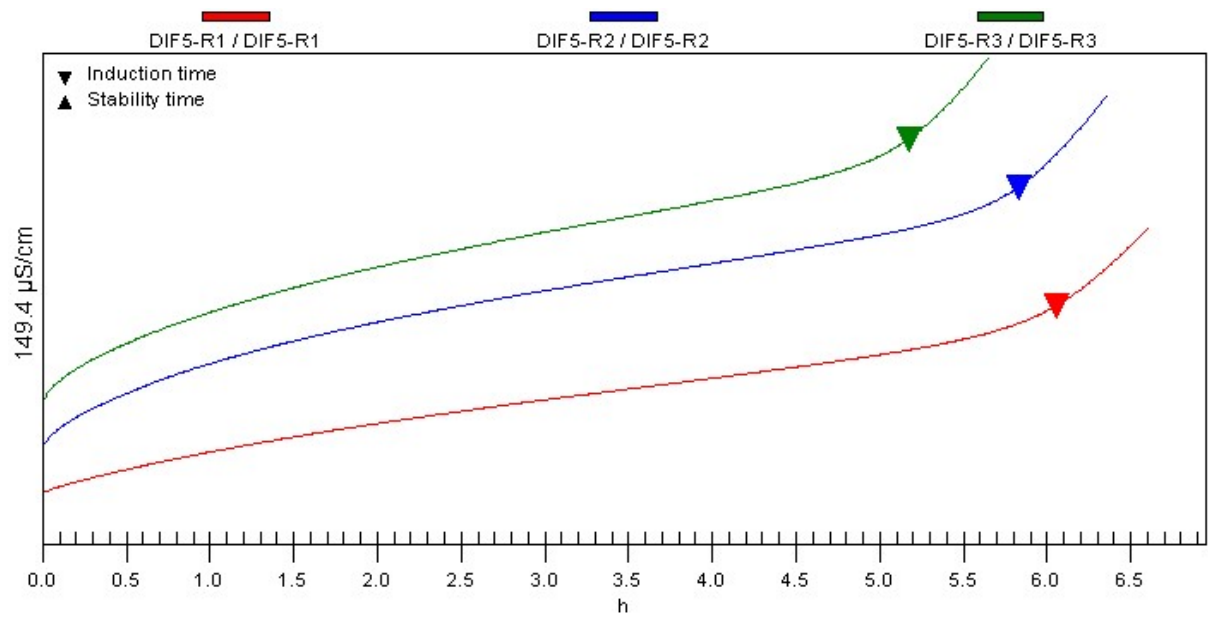


Figura 77. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR pelo método Rancimat.

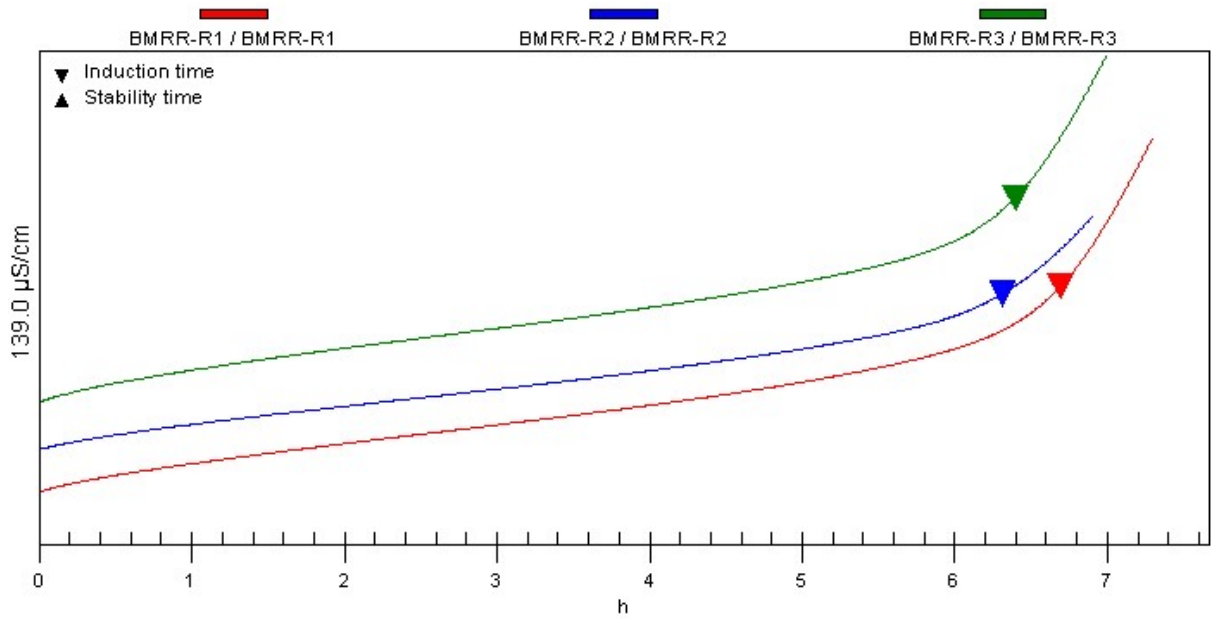


Figura 78. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DAT na concentração 5,00 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pelo método Rancimat.

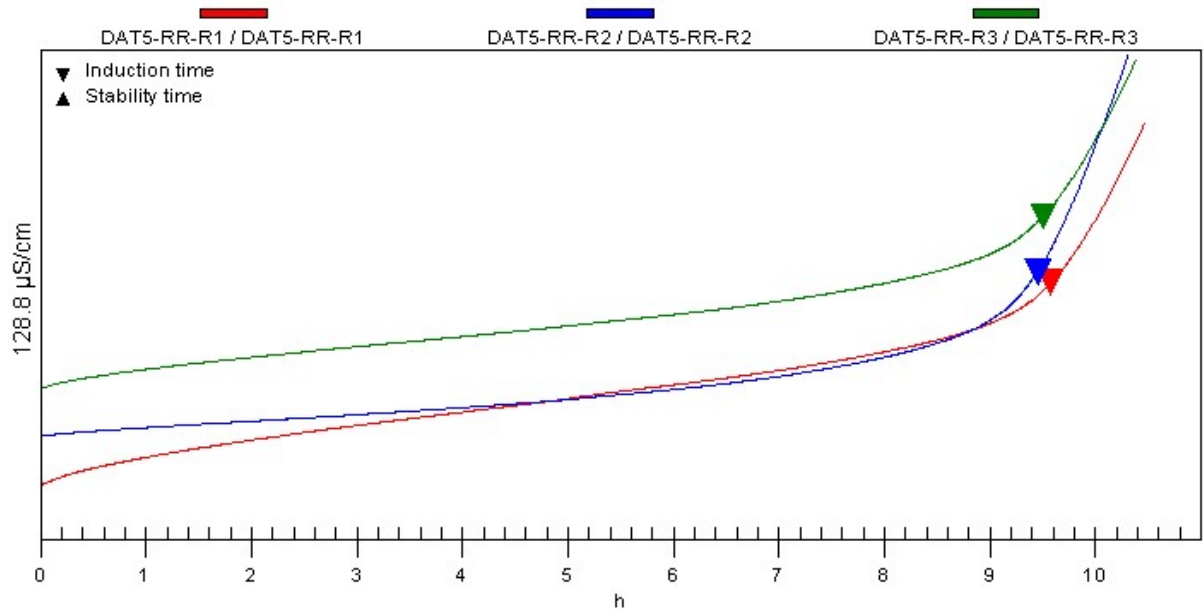


Figura 79. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DNO na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

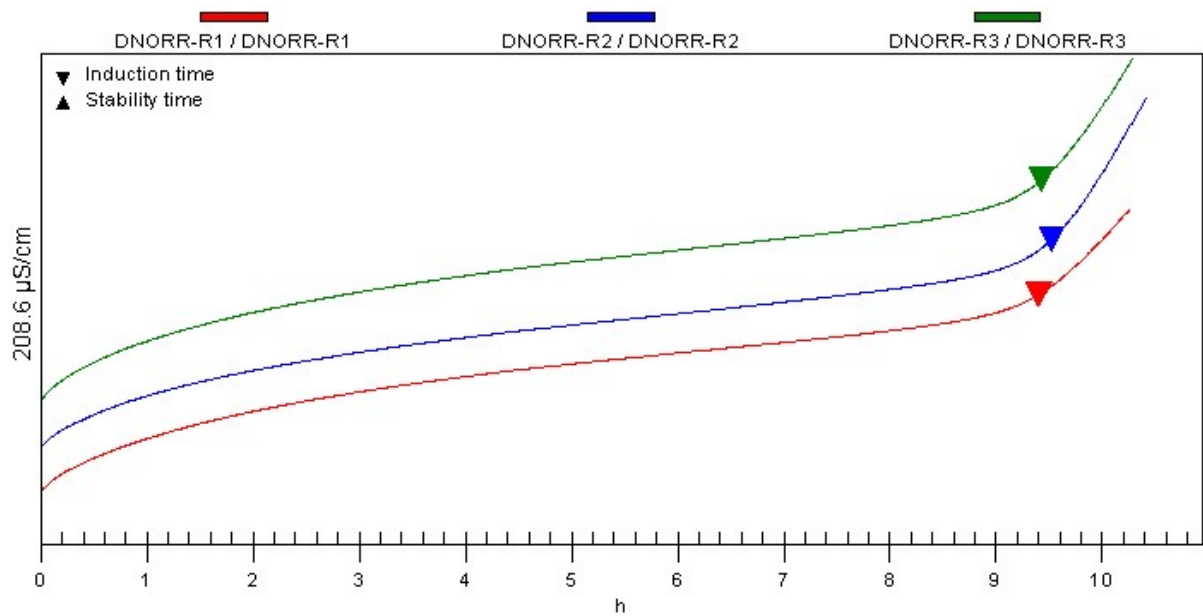


Figura 80. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DNP na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

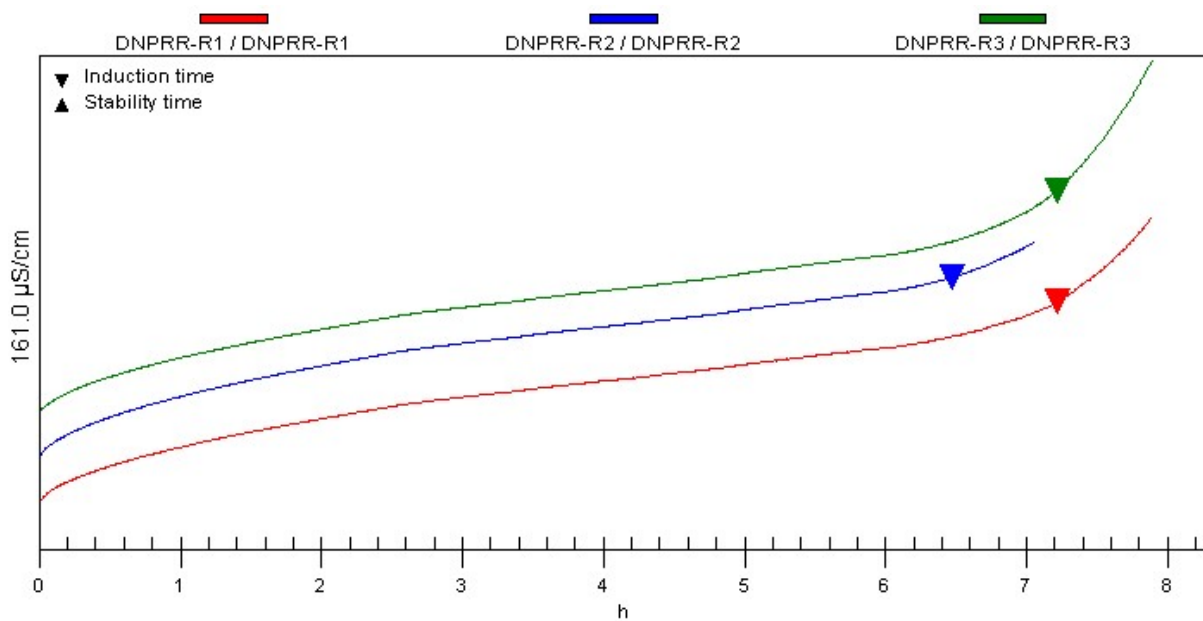


Figura 81. Gráfico do período de indução das amostras de BMRR aditivada com DIF na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

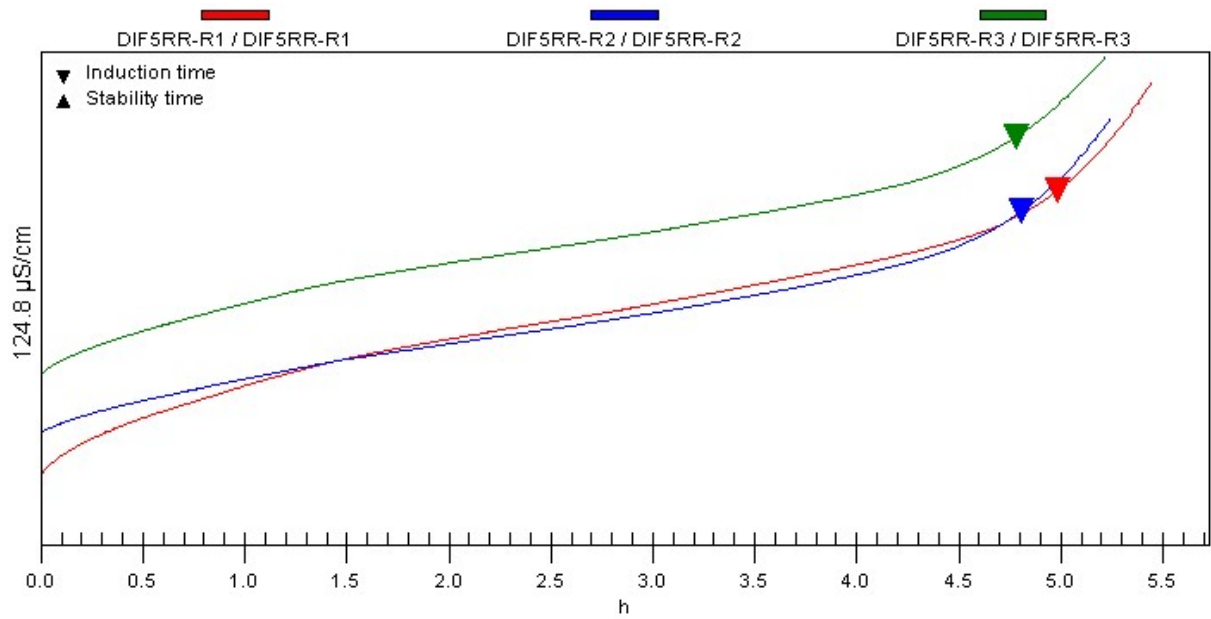


Figura 82. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC pelo método Rancimat.

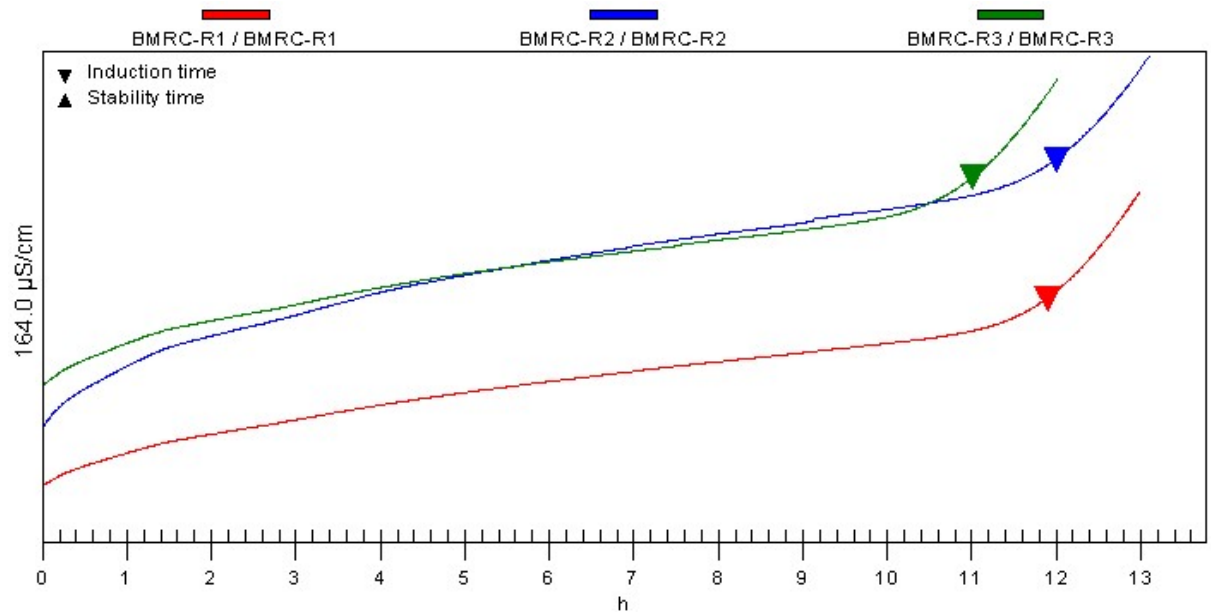


Figura 83. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DAT na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

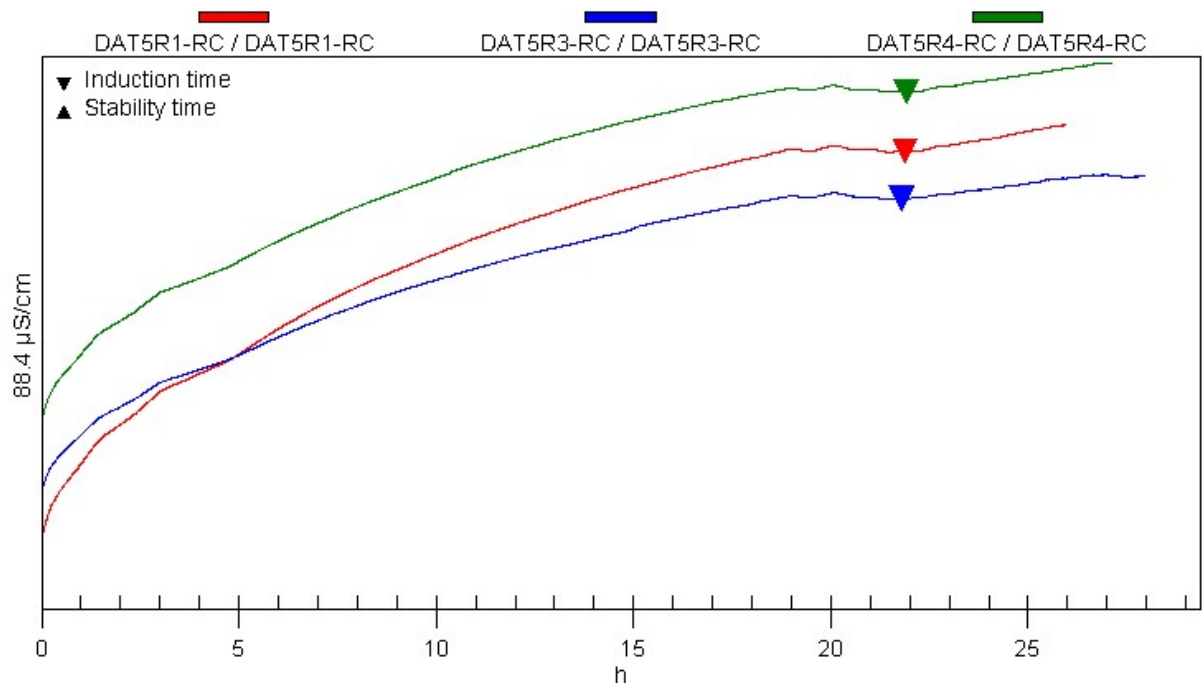


Figura 84. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DNO na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

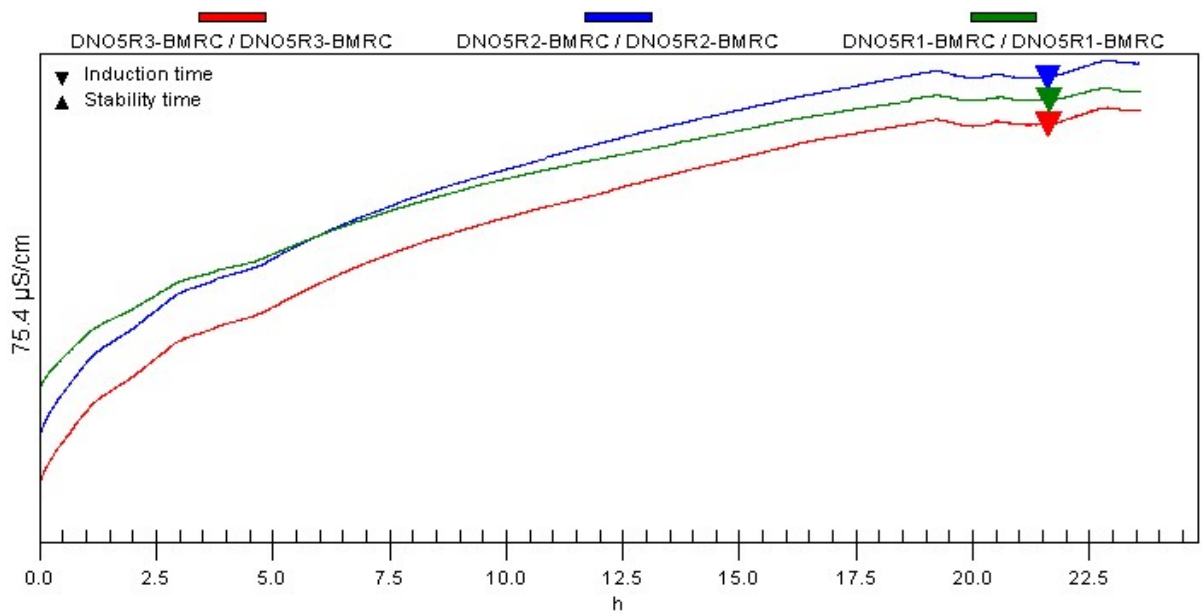


Figura 85. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DNP na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.

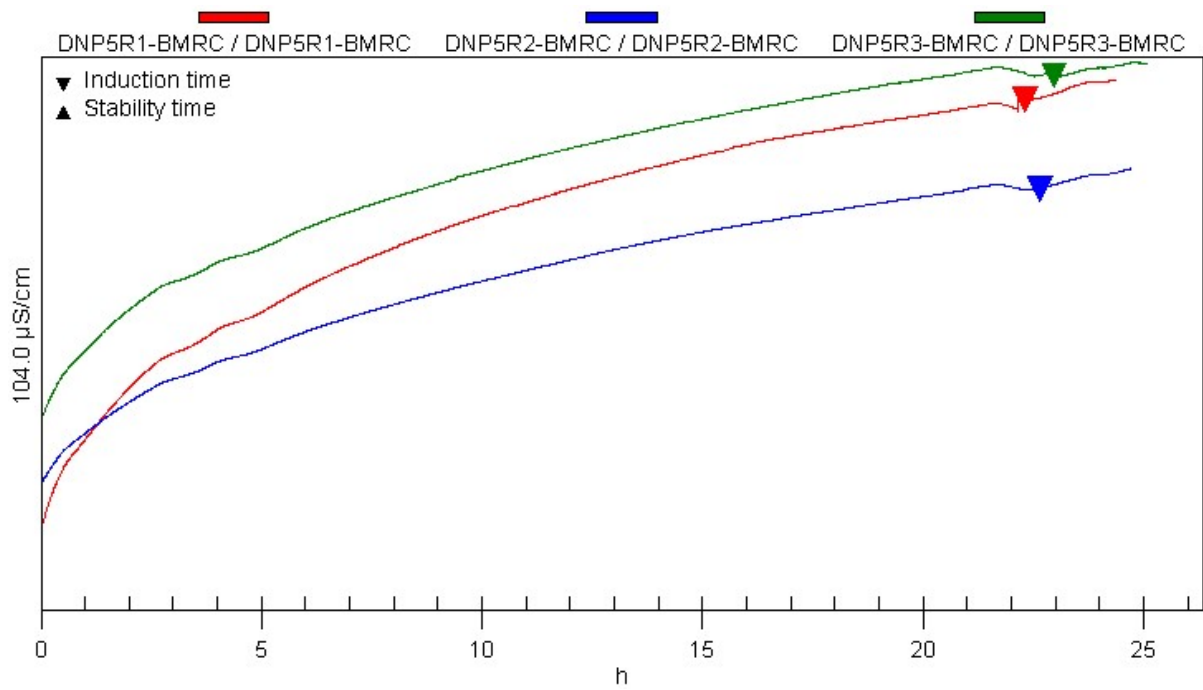
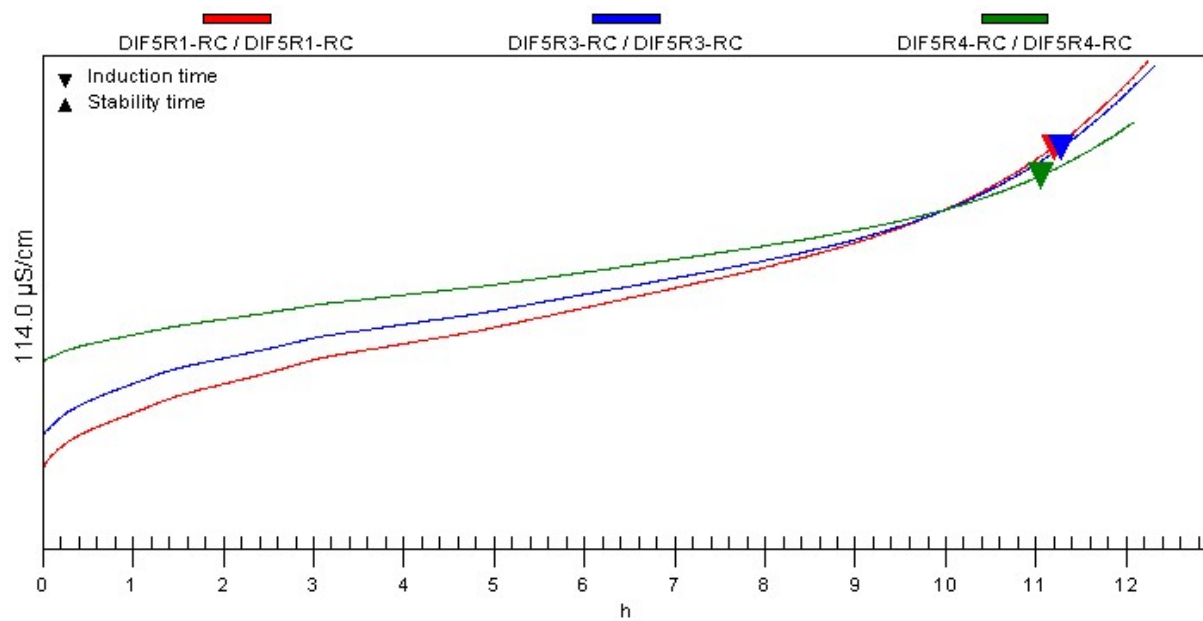


Figura 86. Gráfico do período de indução das amostras de BMRC aditivada com DIF na concentração 5,00 mmol.kg⁻¹ pelo método Rancimat.



8.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos antioxidantes estudados estão expostos na Figura 85, em que é possível a verificação das bandas características de aminas aromáticas. Na Figura 85(a) observa-se duas bandas de absorção média em 3377 cm^{-1} referente a presença do grupo NH_2 de amina aromática associada ao estiramento de C-N em 1288 cm^{-1} . A absorção em 2914 cm^{-1} é compatível com a presença de carbono com hibridização sp^3 , indicativa do carbono primário (CH_3) ligado ao anel aromático. Este é identificado na região de $1620\text{-}1446\text{ cm}^{-1}$ referentes ao grupo C=C e 806 e 707 cm^{-1} de anel aromático trissubstituído, correspondendo a estrutura química da 3,4-diaminotolueno.

A Figura 85(b) observa-se uma banda de estiramento N-H de amina secundária em 3446 cm^{-1} , duas bandas de amina primária (NH_2) em $3387\text{-}352\text{ cm}^{-1}$ e de dobramento fora do plano de N-H em 831 cm^{-1} , evidenciando a função amina na estrutura química do antioxidante analisado. Os anéis aromáticos são verificados em 748 cm^{-1} (orto-substituído) e em $729\text{-}694\text{ cm}^{-1}$ (monossubstituído) constituindo assim a estrutura do N-fenil-o-fenilenodiamino.

A absorção em 812 cm^{-1} no espectro (c) da Figura 85, indica o padrão 1,4-dissubstituído enquanto que as bandas em 744 e 694 cm^{-1} referem-se ao anel aromático monossubstituído. Um estiramento C-N é observado na região de 1282 cm^{-1} , e os correspondentes grupos N-H secundário e primário (NH_2) inserem-se nas bandas 3458 cm^{-1} e $3383\text{-}3369\text{ cm}^{-1}$, abrangendo a estrutura química da N-fenil-p-fenilenodiamino.

Na Figura 85(d) verifica-se uma banda média em 3406 cm^{-1} de N-H secundário aromático. As bandas em 1593 , 1514 , 1492 e 1458 cm^{-1} correspondem ao grupo C=C de aromático, enquanto que o anel aromático monossubstituído é observado em 742 e 688 cm^{-1} , indicando a deformação angular de 5 hidrogênios adjacentes.

Figura 87. Espectros na região do infravermelho dos antioxidantes: (a) DAT, (b) DNO, (c) DNP e (d) DIF.

