

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

**TESE DE DOUTORADO**

# **Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**

**Nataly Albuquerque dos Santos**

**João Pessoa**

**Março/2012**

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

**TESE DE DOUTORADO**

# **Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**

**Nataly Albuquerque dos Santos\***

**Tese apresentada como requisito  
para obtenção do título de Doutora  
em Química pela Universidade  
Federal da Paraíba.**

**Orientador: Antonio Gouveia de Souza  
2º Orientador: Ary da Silva Maia**

**\*Bolsista CAPES**

**João Pessoa**

**Março/2012**

S237i Santos, Nataly Albuquerque dos.

*Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja / Nataly Albuquerque dos Santos.-- João Pessoa, 2012.*


129f. : il.

*Orientadores: Antonio Gouveia de Souza, Ary da Silva Maia*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN*

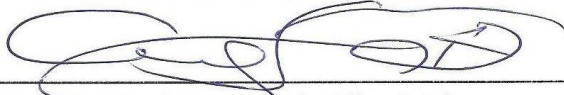
# Influência de Metais de Transição no Processo Oxidativo do Biodiesel de Soja

Tese de Doutorado de Nataly Albuquerque dos Santos aprovada pela banca examinadora em 23 de março de 2012:



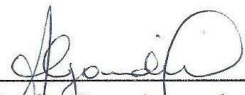
---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
Orientador/Presidente



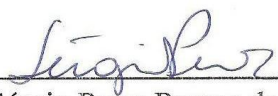
---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
2º. Orientador



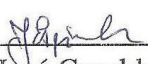
---

Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim  
Examinadora



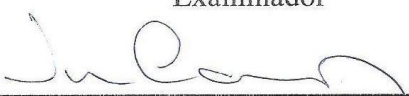
---

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva  
Examinador



---

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Examinador



---

Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho  
Examinador

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar comigo em todos os instantes.

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, minha enorme gratidão, pela sua amizade e confiança, pelo profissionalismo, orientações, conselhos e por tornar possível a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Ary Maia, Dr. José Rodrigues, pelo esforço para o desenvolvimento deste trabalho, orientações e amizade.

Às professoras Dra. Iêda Maria Garcia e Dra. Aldalea Marques pela amizade, apoio e orientação.

Ao Prof. Dr. José Regis Botelho (*in memoriam*), pelo incentivo, amizade e orientação.

Às professoras Dra. Neide Queiroz, Dra. Antônia Lúcia, Dra. Marta Maria da Conceição e a Dra. Marta Célia D. Silva, pela amizade e apoio.

A Sarah, Anderson e Gabriel pelas valiosas discussões e parcerias durante a realização deste trabalho.

A Angela, Verônica, Pedro, Teta e Iago pela parceria e ajuda na realização das análises físico-químicas.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB que contribuíram significativamente para meu aprimoramento profissional.

A todos os meus amigos do LACOM: Andréa, Christiano, Carlos, Danielly, Evaneide, Fagner, Jefferson, Rebeca, Lécia, Mary, Márcia, Poli, Kassandra, Luzenir, Manoel, Ana Flávia, Jaqueline, Kiko, Lúcia, Anderson, Ielena, Adriano, Abraão, Edilson, Romero, Lu, Camila, Dalva e Welma.

Aos meus amigos Renata, Lela, Rosa, Marileide, André, Amanda, Tiago, Luciana, Arthur, Jane, Helena, Jalman, Roberta, Lívia, Ilanna, Ramon e Vaeudo.

A Ricardo pela amizade, incentivo e ajuda profissional.

Ao secretário da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus familiares por representarem uma importante torcida que com muito carinho sempre me apoiaram.

A Raul pelo carinho, dedicação, apoio e pelas valiosas discussões.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A estabilidade do biodiesel pode ser afetada pela presença de metais de transição, introduzidos durante o processamento, transporte e armazenamento do biodiesel. A presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  diminuiu a estabilidade do biodiesel etílico de soja, quando avaliada pelos métodos Rancimat, PetroOxy e P-DSC. As modelagens cinéticas obtidas por P-DSC, no modo isotérmico (ASTM E 2070 – 08), apresentaram melhores resultados quando avaliados pelo método baseado na determinação da energia de ativação, a partir do fluxo de calor máximo da curva de oxidação. Os antioxidantes sintéticos (TBHQ, BHA e BHT) apresentaram baixa resistência térmica a 110 °C quando comparado aos antioxidantes naturais ( $\alpha$ -tocoferol, ácido caféico, ácido ferúlico e ácido gálico), volatilizando-se nas primeiras horas de análises. O ácido caféico apresentou eficiência superior ao BHT e TBHQ quando avaliado no biodiesel contendo metais, sendo necessário pequenas quantidades ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para elevar o período de indução acima de 6 h, conforme norma EN 14214. Essa alta eficiência do ácido caféico está associada a sua capacidade de estabilizar o radical fenol por ressonância e por quelação do metal.

**Palavras-chave:** biodiesel, metais, antioxidantes.

## ABSTRACT

The biodiesel stability can be affected by the presence of transition metals, introduced during the processing, transport and storage of the biodiesel. The presence of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions decreased the stability of ethylic soybean biodiesel as measured by Rancimat, PetroOxy and P-DSC methods. The kinetic model obtained by the P-DSC isothermal mode (ASTM E 2070-08) showed better results when evaluated by methods based on the determination of the activation energy of the maximum oxidation heat flow curve. Synthetic antioxidants (TBHQ, BHA and BHT) showed low thermal resistance at 110 °C when compared to natural antioxidants ( $\alpha$ -tocopherol, caffeic acid, ferulic acid and gallic acid), volatilizing during first hours of analysis. The caffeic acid showed a higher efficiency than BHT and TBHQ when evaluated in the biodiesel containing metals, requiring smaller amounts (500 mg.L<sup>-1</sup>) to increase the induction period over 6 h, according to EN 14214. The high efficiency of caffeic acid is associated with its ability to stabilize the phenol radical by resonance and by metal chelation.

**Keywords:** biodiesel, metals, antioxidants.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Exemplos de tipos de ácidos graxos.	18
Figura 1.2. Isomerização de olefinas - Reação Diels Alder.	19
Figura 1.3. Mecanismo clássico de reação de oxidação via radicalar	20
Figura 1.4. Esquema do teste de Rancimat.	27
Figura 1.5. Gráfico de determinação do período de indução.	28
Figura 1.6. Representação esquemática da variação de pressão do teste oxidativo PetroOXY.	29
Figura 1.7. Imagem ilustrativa do equipamento PetroOxy.	30
Figura 1.8. Esquema ilustrativo do P-DSC.	31
Figura 1.9. Gráfico de determinação do HPOIT.	32
Figura 1.10. Curva de fluxo de calor para uma reação autocatalisada.	37
Figura 1.11. Aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura.	41
Figura 2.1 Fluxograma da obtenção do biodiesel	48
Figura 2.2. Fluxograma das análises realizadas com o biodiesel contendo metais.	49
Figura 2.3. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por Rancimat.	54
Figura 2.4. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por PetroOxy.	54
Figura 2.5. Curvas P-DSC dinâmicas de biodiesel contaminado com (a) $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sal (b) $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ do sal.	57
Figura 2.6. Valores de OOT de biodiesel com metais.	58
Figura 2.7. Curvas por P-DSC isotérmicas de biodiesel contaminado com (a) $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ do sal (b) $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ do sal.	60
Figura 2.8. Valores de HPOIT de biodiesel com metais.	61
Figura 2.9 Sobreposição de vários passos das reações de oxidação do biodiesel.	62
Figura 3.1. Curva de fluxo de calor versus tempo.	68
Figura 3.2. Gráfico de determinação do HPOIT. Fonte: Autor.	69
Figura 3.3. Determinação do fluxo de calor máximo da transição exotérmica sob temperatura constante.	70

Figura 3.4. Curvas isotermas de P-DSC nas temperaturas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C. _____	71
Figura 3.5. Curvas Ln k versus $T^{-1}$ obtidas pelo método A. _____	73
Figura 3.6. Identificação dos intervalos de tempo nas curvas de P-DSC. _____	74
Figura 3.7. Curvas Ln HPOIT versus $T^{-1}$ . _____	75
Figura 3.8. Curvas Ln dH/dt versus $T^{-1}$ . _____	77
Figura 4.1. Estrutura dos antioxidantes sintéticos. _____	85
Figura 4.2. Curvas TG/DTA dinâmicas (a) BHA (b) BHT (c) TBHQ (d) PG. ____	86
Figura 4.3. Curvas TG isotérmicas do BHA, BHT e TBHQ. _____	87
Figura 4.4. Estrutura dos antioxidantes. _____	89
Figura 4.5. Curvas TG/DTA dinâmicas do $\alpha$ -tocoferol. _____	90
Figura 4.6. Ácido Gálico (a) Curvas TG/DTA dinâmicas (b) Curva TG isotérmica a 110 °C. _____	91
Figura 4.7. Curvas TG/DTA dinâmicas do ácido caféico (a) e ácido ferrúlico (b). _____	92
Figura 4.8. Estrutura dos quelantes avaliados no presente trabalho. _____	93
Figura 4.9. Curvas TG/DTA dinâmicas (a) Ácido cítrico (b) Ácido ascórbico (c) EDTA e TG isotérmica (d) EDTA. _____	94
Figura 5.1. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade do biodiesel de soja. _____	104
Figura 5.2. Influência da concentração do BHT na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L <sup>-1</sup> do sal. _____	105
Figura 5.3. Efeito da concentração do TBHQ na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L <sup>-1</sup> do sal. _____	106
Figura 5.4. Efeito da concentração do ácido caféico na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L <sup>-1</sup> do sal. _____	107
Figura 5.5. Mecanismo de ação do ácido caféico. _____	108
Figura 5.6. Curvas termogravimétricas do AC, BHT e TBHQ. _____	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição de ésteres de ácidos graxos do biodiesel de soja _____	51
Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas de biodiesel de soja _____	52
Tabela 2.3. Variação percentual do OOT e do HPOIT com o aumento da concentração dos metais. _____	61
Tabela 3.1. Energia de ativação obtida pelos métodos B e C. _____	78
Tabela 4.1. Valores obtidos das curvas TG dinâmicas e isotérmicas. _____	87
Tabela 4.2. Valores obtidos das curvas DTA. _____	87
Tabela 4.3. Valores obtidos das curvas TG/ DTA. _____	92
Tabela 4.4. Valores obtidos das curvas TG/ DT. _____	95
Tabela 5.1. Resultados obtidos das curvas TG. _____	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ea – Energia de Ativação

R – Constante Universal dos Gases

M – metal

UV – Ultra Violeta

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

TG – Análise Termogravimétrica

DTA – Análise Térmica Diferencial

DSC - calorimetria exploratória diferencial

P-DSC - calorimetria exploratória diferencial pressurizada

GC- cromatografia gasosa

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência

OSI - índice de estabilidade de oxidativa

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

PI – Ponto de Indução

HPOIT - High Pressure Oxidative Induction Time

OOT - Oxidation Onset Time

TBHQ – terc-butilhidroquinona

BHT - 3,5-di-t-butil-4- hidroxitolueno

BHA - 2-terc-butil- 4-metil-metoxifenol

PG - 3,4,5-trihidroxibenzoato de propila

TBP - 2-*terc*-butil-4-metoxifenol

OBPA - 4-butil-4'-octil-difenilamina

PY – pirogalol

OIT - tempo de indução oxidativa

KOH – Hidróxido de Potássio

HCl – Ácido Clorídrico

EDTA - etileno diamino tetra acetic

AC – Ácido Caféico

DFT - Teoria Funcional de Densidade

pAC - ácido p-cumárico

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b>	<b>16</b>
1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTOS DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL	18
3. INICIAÇÃO OXIDATIVA CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO	21
4. ESTABILIDADE DO BIODIESEL - MÉTODOS ACELERADOS	25
4.1. Método Rancimat	26
4.2. PetroOxy	28
4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada	30
5. ANTIOXIDANTES	33
6. OXIDAÇÃO DE BIODIESEL POR P-DSC	36
7. OBJETIVOS	42
<b>Capítulo 2</b>	<b>43</b>
EFEITO CATALÍTICO DE METAIS DE TRANSIÇÃO NO PROCESSO OXIDATIVO DO BIODIESEL DE SOJA AVALIADO PELOS MÉTODOS RANCIMAT, PETROOXY E P-DSC	44
1. INTRODUÇÃO	45
2. EXPERIMENTAL	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4. CONCLUSÃO	62
<b>Capítulo 3</b>	<b>64</b>
ESTUDO CINÉTICO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA USANDO MÉTODO ISOTÉRMICO	65
1. INTRODUÇÃO	65
2. EXPERIMENTAL	67
2.1. Método A	67
2.2. Método B	69
2.3. Método C	69
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4. CONCLUSÃO	78

<b>Capítulo 4</b>	<b>79</b>
<b>AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS</b>	<b>80</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>81</b>
<b>2. EXPERIMENTAL</b>	<b>83</b>
2.1. Antioxidantes	83
2.2. Análise Térmica	84
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>84</b>
3.1. Antioxidantes sintéticos	84
3.2. Ácidos fenólicos	90
3.3. Desativadores de metais	93
<b>4. CONCLUSÃO</b>	<b>95</b>
<b>Capítulo 5</b>	<b>97</b>
<b>ÁCIDO CAFÉICO: UM EFICIENTE ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL DE SOJA CONTAMINADO COM METAIS</b>	<b>98</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>99</b>
<b>2. EXPERIMENTAL</b>	<b>101</b>
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>103</b>
<b>4. CONCLUSÃO</b>	<b>112</b>
<b>Capítulo 6</b>	<b>113</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL</b>	<b>114</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>129</b>

# CAPÍTULO 1



## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel vem se estabelecendo na matriz energética brasileira e mundial, por ser um combustível renovável, biodegradável e com baixa emissão de poluentes quando comparado ao diesel mineral.

O Brasil conquistou, em 2011, a posição de maior consumidor de biodiesel do mundo e atualmente, o país é o segundo maior produtor mundial, com a produção anual de 2,4 bilhões de litros (ANP, 2011). Em 2012, o Brasil tem a expectativa de ultrapassar a Alemanha na produção de biodiesel, se transformando no maior produtor mundial. As regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul concentram o maior número de usinas.

Desde 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% (v/v) de biodiesel, com a previsão de aumentar para 7% (v/v) em 2012, chegando a 20% (v/v) em 2020. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel faz parte do Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel, que tem como prioridade a ampliação da produção e consumo do biodiesel em escala comercial e de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional.

Atualmente no país, 80% do biodiesel produzido utiliza a soja como principal fonte. Outros 16% do óleo é extraído de sebo bovino e 4%, vem de outras fontes como girassol, algodão, canola, palma e mamona (ANP, 2011). A soja tem uma cadeia produtiva bem estruturada, com tecnologias de produção bem definidas e modernas. É um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional.

O biodiesel obtido a partir do óleo de soja não apresenta restrições para consumo em climas quentes ou frios (TANG; SALLEY; SIMON NG, 2008),

entretanto, sua baixa estabilidade oxidativa dificulta sua comercialização (TANG *et al*, 2010; CANDEIA *et al*, 2011).

A susceptibilidade do biodiesel de soja à oxidação é atribuída ao grande percentual de ésteres insaturados presentes em sua composição, destacando-se os oleatos, linoleatos e linolenatos (CANDEIA *et al*, 2011). O processo oxidativo ocorre tão mais facilmente quanto maior a quantidade de hidrogênios alílicos e bis-alílicos nas cadeias graxas, pois são esses os sítios mais reativos na etapa de iniciação da autoxidação (WAYNICK, 2005; JAIN; SHARMA, 2010a; ALBUQUERQUE, 2010).

Diversos fatores podem acelerar a autoxidação do biodiesel ao longo da sua produção e armazenamento, como o contato com o ar, temperatura elevada, presença de metais, pró-oxidantes, luz, entre outros [BERRIOS *et al*, 2012; MAIA, *et al*, 2011; ALMEIDA *et al*, 2011).

A estabilidade do biodiesel vem sendo bastante relatada na literatura (TANG *et al*, 2010; CANDEIA *et al*, 2011; WAYNICK, 2005; JAIN; SHARMA, 2010a, 2011a; ALBUQUERQUE, 2010; BERRIOS *et al*, 2012; MAIA *et al*, 2011; ALMEIDA *et al*, 2011). Contudo, apenas recentemente estudos enfatizam a influência dos metais no processo oxidativo (JAIN; SHARMA, 2011b, 2011c; SARIN *et al*, 2009, 2010a). Traços de metais de transição, tais como cobre, ferro, cromo, manganês, etc., catalisam a oxidação do biodiesel e de suas misturas, ocasionando a redução do período de indução. Apesar do biodiesel não conter metais de transição, em níveis significantes, estes elementos podem ser introduzidos no combustível durante o processamento, transporte e armazenamento. O efeito dos metais na estabilidade do biodiesel pode ser avaliado pelos métodos, Rancimat, PetroOxy e P-DSC.

## 2. FUNDAMENTOS DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL

O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres provenientes de ácidos graxos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos (Figura 1.1), que na ampla definição inclui todos os comprimentos de cadeia, entretanto, as ocorrências mais naturais dos ácidos graxos são de C4 a C22 (SHAHIDI, 2005). Os mais abundantes são os com 16 carbonos ou 18 carbonos, o palmítico e esteárico, respectivamente (JAIN; SHARMA, 2011a), podendo apresentar diferentes concentrações.

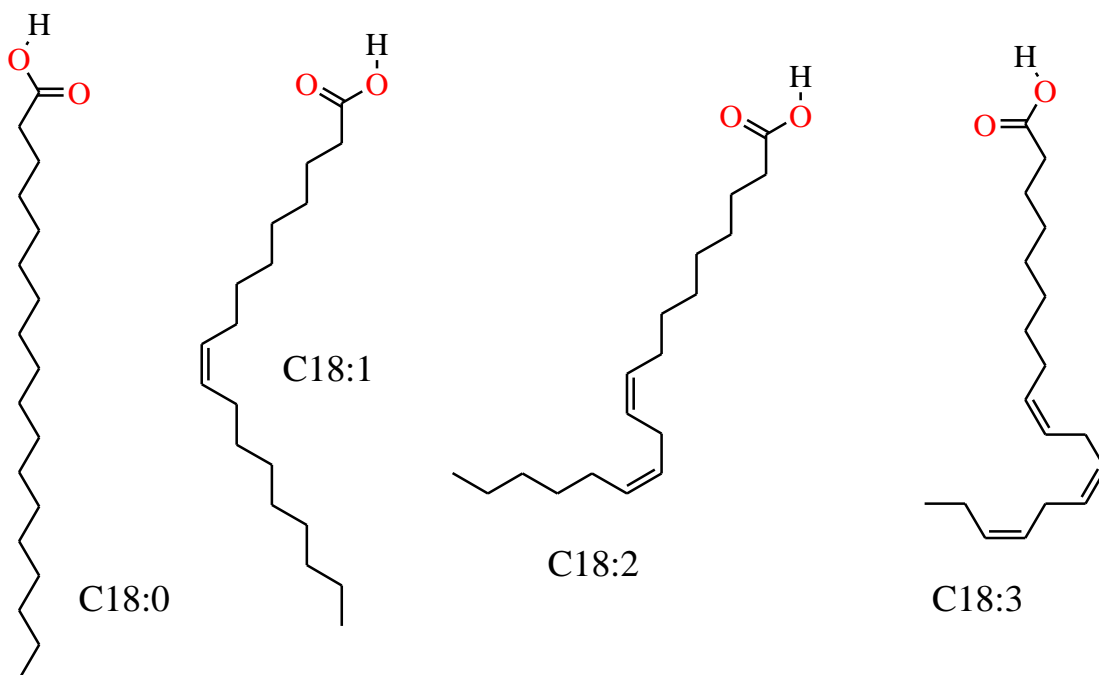


Figura 2.1. Exemplos de tipos de ácidos graxos.

A estrutura dos ácidos graxos é chave para entender a instabilidade química. A reatividade química dos ésteres pode ser dividida em instabilidade oxidativa e térmica (WAYNICK, 2005; JAIN; SHARMA, 2010a, 2011a). Ambos os tipos de instabilidade são determinados pela quantidade e configuração das ligações duplas nas cadeias de ácidos graxos.

A taxa de auto-oxidação é dependente do número e localização das ligações duplas contidas nos ésteres metílicos ou etílicos que compõem o biodiesel. Materiais polinsaturados são particularmente vulneráveis à auto-oxidação, como evidenciado pelas taxas relativas de oxidação dos insaturados: 1 para a oleato (C18:1), 41 para o linoleato (C18:2), e 98 para linolenato (C18:3) (MOSER, 2009).

A polimerização térmica está relacionada ao aumento da taxa de oxidação a altas temperaturas, que por sua vez, aumenta o peso do biodiesel devido à formação de compostos insolúveis. Em altas temperaturas (250 -300 °C), as olefinas (mono e polinsaturadas) começam a isomerizar por meio das reações Diels Alder (Figura 2.2), formando estruturas mais estáveis, como compostos carbonílicos ou polímeros de alto peso molecular (WAYNICK, 2005; JAIN; SHARMA, 2010a, 2011a).

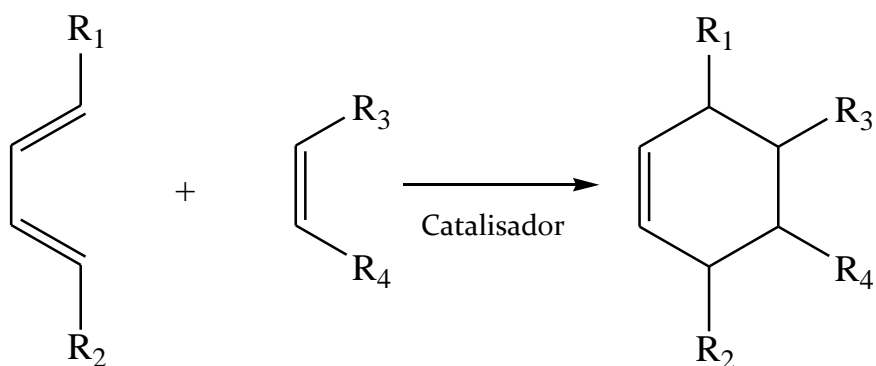
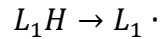


Figura 2.2. Isomerização de olefinas - Reação Diels Alder.

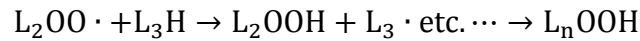
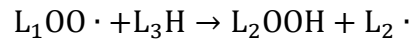
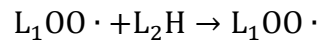
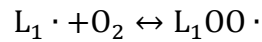
A instabilidade à oxidação do biodiesel (Figura 2.3) ocorre devido à presença de duplas ligações na molécula que oferece alta reatividade com O<sub>2</sub>, especialmente, quando o biodiesel está em contato com o ar ou água (JAIN; SHARMA, 2011a). Essas reações podem ser explicadas por mecanismos radiculares com etapas de iniciação, propagação e terminação (Figura 2.3).

### Iniciação

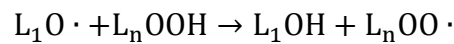
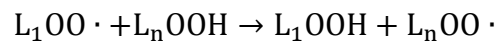
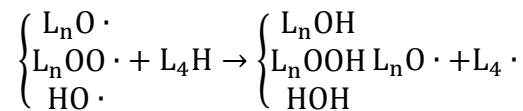
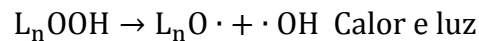
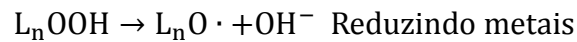


### Propagação

*Formação de peróxidos e hidroperóxidos*



*Decomposição dos hidroperóxidos e formação de novos radicais*



### Terminação

*Formação de produtos não radicalares*

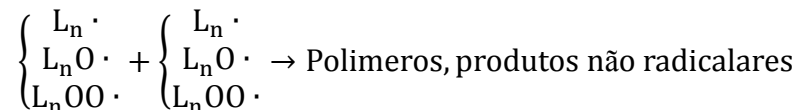


Figura 2.3. Mecanismo clássico de reação de oxidação via radicalar (SHAHIDI, 2005).

A oxidação do biodiesel é um processo complexo e decorre de uma variedade de mecanismos. A oxidação do biodiesel não é uma reação espontânea, pois o oxigênio não pode reagir diretamente com as ligações duplas por que os estados dos spins são diferentes. Para superar esta barreira, são necessários iniciadores ou catalisadores (metais, luz, calor, enzimas, etc.) para inverter o spin do oxigênio ou remover um elétron das olefinas, promovendo o início do processo de oxidação (SHAHIDI, 2005).

Na auto-oxidação, os iniciadores são radicais livres, mais provavelmente produzidos pela decomposição de hidroperóxidos já presentes (KARAVALAKIS, 2011). Existem duas etapas clássicas de propagação, uma etapa em que oxigênio é adicionado ao intermediário alquila radicalar (peroxidação) e outra, semelhante à etapa de iniciação, envolvendo a transferência de hidrogênio da espécie não radicalar para o peróxido. Inúmeras outras reações podem ocorrer na etapa de propagação, tais como decomposição de hidroperóxidos (pode ser térmica, mas é mais provável a promoção por traços de íons metálicos que variam seu estado redox) e isomerização de peróxidos [ALBUQUERQUE *et al*, 2010; SHAHIDI, 2005]. Na etapa de terminação ocorre a formação de produtos não radicalares como aldeídos, cetonas, éteres, alcanos e polímeros (KARAVALAKIS *et al*, 2011).

### **3. INICIAÇÃO OXIDATIVA CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO**

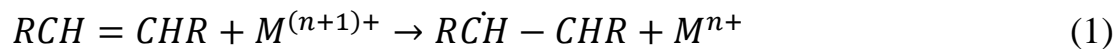
Metais de transição têm habilidade de catalisar a formação de radicais livres, como na auto-oxidação de radicais livres de ésteres. Estas moléculas contêm hidrogênio alílico que pode formar radicais livres, os quais reagem com oxigênio para formar hidroperóxidos. Pequenas quantidades de metais são suficientes para

iniciar a decomposição dos hidroperóxidos, bem como, acelerar a velocidade de auto-oxidação. Entretanto, somente os íons metálicos que oxidam pela transferência de um elétron podem ser catalisadores ativos, que incluem: cobalto, ferro, cobre, manganês e vanádio. No caso de metais com transferência de dois elétrons, como  $\text{Sn}^{2+}$  [ $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ] e  $\text{Ti}^{2+}$  [ $\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ], não podem atuar como catalisadores ativos (SHAHIDI, 2005).

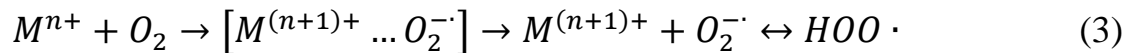
Os mecanismos e as taxas de iniciação de reações de oxidação catalisadas por metais são determinadas por uma complexa mistura de fatores: o metal, o complexo formado, o quelante ou agente complexante, o potencial redox do metal, hidroperóxidos e os seus complexos, solventes, e a disponibilidade de oxigênio (SHAHIDI, 2005; SANTOS *et al*, 2011). As reações descritas a seguir mostram a multiplicidade de mecanismos possíveis.

A etapa de iniciação da reação de oxidação através de metais de alta valência envolve a transferência eletrônica direta das olefinas para o metal e é considerado o mecanismo mais simples para a catálise com metal.

Sabe-se que a transferência de elétrons do linoleato de metila é um processo exotérmico ( $\Delta H = - 62,8$  kJ/mol), podendo ser, provavelmente, o mecanismo de iniciação dominante nos ésteres (SHAHIDI, 2005). Radicais lipídicos são formados diretamente pela remoção de um elétron de uma ligação dupla (Equação 1) ou a partir de qualquer H alílico na parte alquílica do éster (Equação 2) (SHAHIDI, 2005).

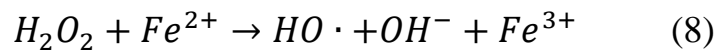
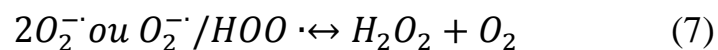
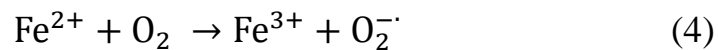


A etapa de iniciação da reação de oxidação através de metais de baixa valência produz um complexo ativado com a molécula de  $O_2$  (Equação 3). Como os metais redutores estão livres, reagem rapidamente com o oxigênio.

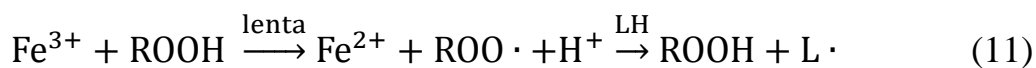
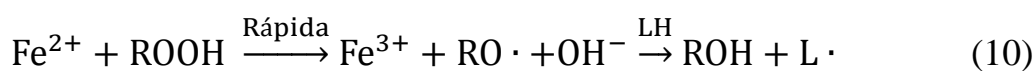


A reação de iniciação de oxidação lipídica por metais redutores ( $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Mn^{2+}$ ) ocorre por dois mecanismos diferentes, dependendo da disponibilidade de oxigênio no sistema e dos níveis de hidroperóxidos (SHAHIDI, 2005):

a) Auto oxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio que, então, irão reagir com lipídios, como mostrado para o ferro:



b) Redução ou oxidação de hidroperóxidos (ou qualquer outra fonte de hidroperóxidos lipídicos) para  $RO \cdot$  ou  $ROO \cdot$ , respectivamente (Equações 10 e 11), que, então, reage com lipídios (SHAHIDI, 2005):



A redução do hidroperóxido lipídico também pode ocorrer e a energia de ativação é consideravelmente menor do que a de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_{a_{\text{LOOH}}} = 12,5$  kcal;  $E_{a_{\text{HOOH}}} = 35$  kcal) (SHAHIDI, 2005). A evidência para este processo tem sido obtida em sistemas de micelas carregadas preparadas a partir de ácido linolênico e por quimiluminescência em fase muito precoce da oxidação lipídica em óleos e em uma variedade de alimentos (SHAHIDI, 2005; SZTERK *et al*, 2010).

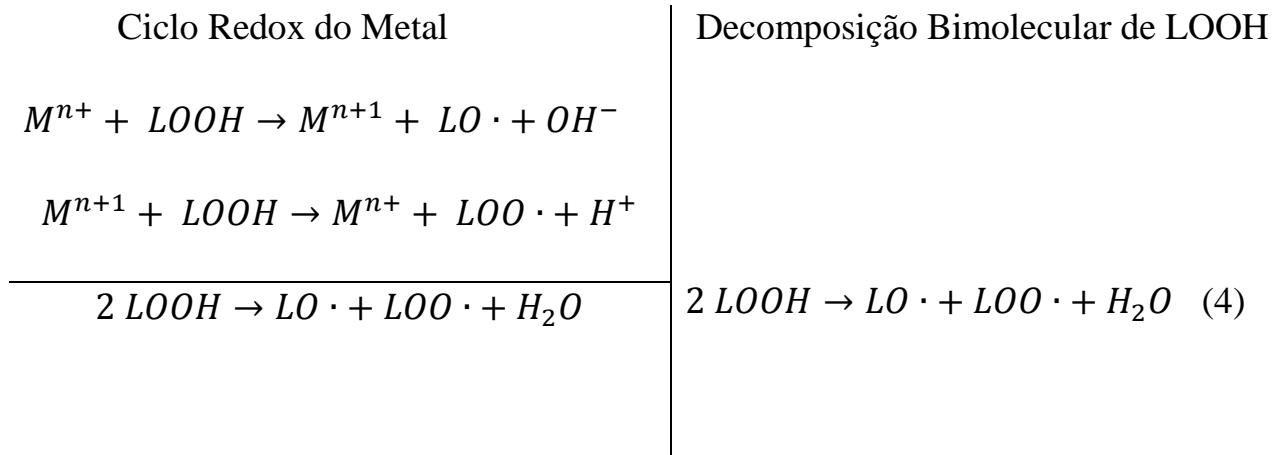
Essas reações (Equações 4, 7, 8, 10 e 11) são denominadas reações de Fenton. Embora mostradas para o ferro, outros metais também podem catalisar.

O cobre também atua como um catalisador na decomposição de hidroperóxido (reação de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Peróxidos orgânicos ( $\text{RO}_2\text{H}$ ) são decompostos por esses metais, formando os radicais alcóxila ( $\text{RO}\cdot$ ) e peróxila orgânico ( $\text{RO}_2\cdot$ ). Na reação de Fenton cuprosa, o complexo formado entre  $\text{RO}_2\text{H}$  e o metal é mais estável que na reação de Fenton ferrosa. Como consequência, as espécies ativadas da reação de Fenton cuprosa podem ser o radical  $\text{RO}$  ou o íon  $\text{Cu}^{3+}$ . A reação de Fenton cuprosa é aproximadamente 3 vezes mais rápida que a ferrosa (AGUIAR *et al*, 2007).

A auto-oxidação e decomposição de hidroperóxido por metais são processos muito ativos nos lipídeos. O efeito dos metais é amplificado quando reações redox cíclicas ocorrem. A coordenação de pares redox de metais tem o mesmo efeito nos estágios iniciais da oxidação lipídica que a decomposição bimolecular tem em fases posteriores (SHAHIDI, 2005).

A literatura relata que a decomposição de peróxido pode ser a principal fonte prática de iniciadores da oxidação lipídica, uma vez que os peróxidos estão presentes em várias fontes naturais (ALBUQUERQUE, 2010; SHAHIDI, 2005). No entanto, como mostra a Equação 4, ciclo redox do metal e decomposição bimolecular do hidroperóxido, são reações importantes em fases posteriores à

oxidação (SHAHIDI, 2005). Desta forma, os metais destacam-se como sendo os principais iniciadores do processo oxidativo.



Estudos envolvendo a presença de metais de transição no biodiesel são descritos no capítulo II.

#### **4. ESTABILIDADE DO BIODIESEL - MÉTODOS ACELERADOS**

Numerosos procedimentos de teste foram desenvolvidos ou adotados para medir os vários fatores associados à instabilidade oxidativa e instabilidade térmica do biodiesel (WAYNICK, 2005; JAIN; SHARMA, 2010a, 2010b, 2011a).

Os métodos de ensaio podem ser categorizados com base naquilo que se mede: composição inicial dos ésteres, absorção de oxigênio, produtos de oxidação primária, produtos de oxidação secundária, formação de radicais livres, propriedades físicas e teste de estabilidade (WAYNICK, 2005; SHAHIDI, 2005; JAIN; SHARMA, 2010b, 2011a).

Entre as técnicas mais comuns empregadas tem-se: (i) técnicas volumétricas como índice de peróxido, índice de iodo, valor de anisidina e dienos conjugados

(JAIN; SHARMA, 2011a); (ii) espectrometria UV para mensurar dienos e trienos conjugados (RODRIGUES *et al*, 2009); (iii) espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (ARAUJO *et al*, 2011); (iv) quimiluminescência (SZTERK *et al*, 2010); (v) espectroscopia paramagnética de elétron (AGUIAR *et al*, 2007); (vi) Rancimat (JAIN; SHARMA, 2010b) (vii) PetroOxy (ARAUJO *et al*, 2009, 2011); (viii) análise termogravimétrica (TG) (JAIN; SHARMA, 2010b); (ix) calorimetria exploratória diferencial (DSC) (LITWINIENKO, 2011) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) (LEONARNO; VALLE; DWECK, 2012); (x) cromatografia gasosa (CG) ((JAIN; SHARMA, 2011b) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Uma série de métodos de teste rápido de estabilidade vêm sendo utilizados, nos quais vários parâmetros experimentais são alterados para produzir resultados em um curto intervalo de tempo. Este tipo de procedimento é importante, uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos, desenrolando-se freqüentemente ao longo de vários meses. Tais parâmetros podem incluir elevação da temperatura, pressão e/ou taxa de fluxo de ar (oxigênio) através da amostra, entre outros (LEONARNO; VALLE; DWECK, 2012).

Alguns desses métodos incluem o índice de estabilidade oxidativa (OSI), calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) e PetroOxy.

#### **4.1. Método Rancimat**

Atualmente, o método analítico OSI atende às especificações internacionais para comercializar biodiesel. O teste OSI ganhou aceitação na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, onde faz parte das especificações EN 14112 (2003), ASTM D 6751-11b (2011) e Regulamento Técnico ANP N° 1/2008 (ANP, 2008).

O aparelho Rancimat da Metrohm é freqüentemente usado para medir o OSI e os termos “Rancimat” e “OSI” são muitas vezes usados como sinônimos na literatura, referindo-se ao método de teste. No método Rancimat, normatizado pela EN 14214 a oxidação é induzida por meio de uma corrente de ar injetada na amostra de biodiesel a uma vazão de  $10 \text{ L.h}^{-1}$ , mantida à temperatura constante ( $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os produtos liberados durante o processo de oxidação são carreados em conjunto com o ar para uma célula de condutividade contendo água desmineralizada (Figura 2.4). A condutividade da solução é monitorada de forma contínua, e uma curva de oxidação é obtida, cujo ponto de inflexão, conhecido como o Período de Indução (PI), pode ser calculado pelo ponto de intersecção das duas tangentes como mostrado na Figura 2.5. O aumento acelerado da condutividade é causado pela dissociação dos voláteis produzidos durante o processo de oxidação.

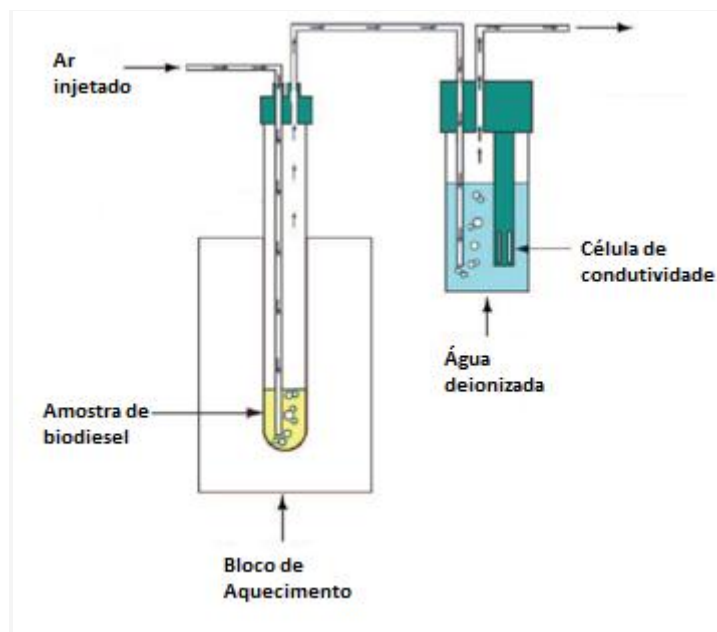


Figura 2.4. Esquema do teste de Rancimat. Fonte: Jain e Sharma (2011a).

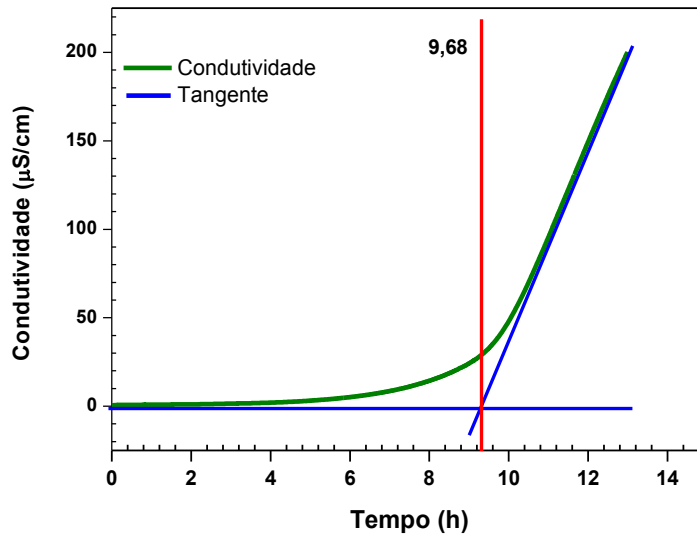


Figura 2.5. Gráfico de determinação do período de indução. Fonte: Autor.

#### 4.2. PetroOxy

O Método PetroOxy, normatizado pela ASTM D 7545 (2009), avalia a estabilidade oxidativa de biodiesel sob condições aceleradas de oxidação. A Figura 2.6 representa a curva de pressão em função o tempo na análise no petroOXY (Figura 2.7), que ocorre em três estágios:

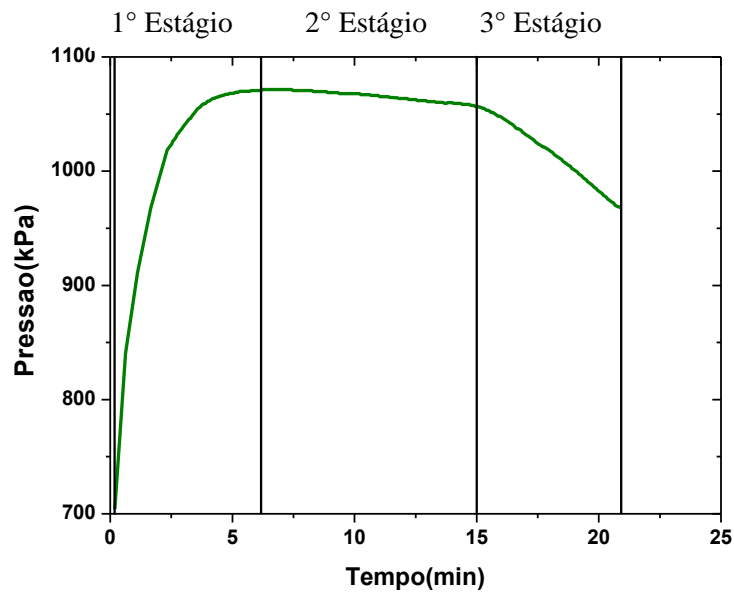


Figura 2.6. Representação esquemática da variação de pressão do teste oxidativo PetroOXY. Fonte: ARAUJO *et al.* (2009).

O primeiro estágio ocorre quando a amostra é pressurizada com 700 kPa de oxigênio dentro de uma câmara hermética, a pressão dentro da câmara aumenta até um valor máximo, correspondente a natureza da amostra. A partir de então, tem-se início ao segundo estágio, o qual corresponde ao consumo de oxigênio pela amostra. O terceiro estágio inicia-se quando um ponto de inflexão apresenta uma queda de pressão considerável. O ensaio termina quando uma redução de pressão de 10% é observada em relação ao valor da pressão máxima [ARAUJO *et al.*, 2009].



Figura 2.7. Imagem ilustrativa do equipamento PetroOxy. Fonte: ASTM D 7545 (2009).

#### **4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada**

A oxidação é um evento exotérmico e uma reação irreversível termodinamicamente. O método P-DSC (Figura 2.8) baseia-se na quantificação da energia liberada das reações de oxidação, indicando o início da oxidação. O ensaio fornece informações do perfil único de energia, que mede especificamente o fluxo de calor associado à oxidação do biodiesel como uma função do tempo e da temperatura. Este método é rápido, sensível e exige uma quantidade muito pequena da amostra.

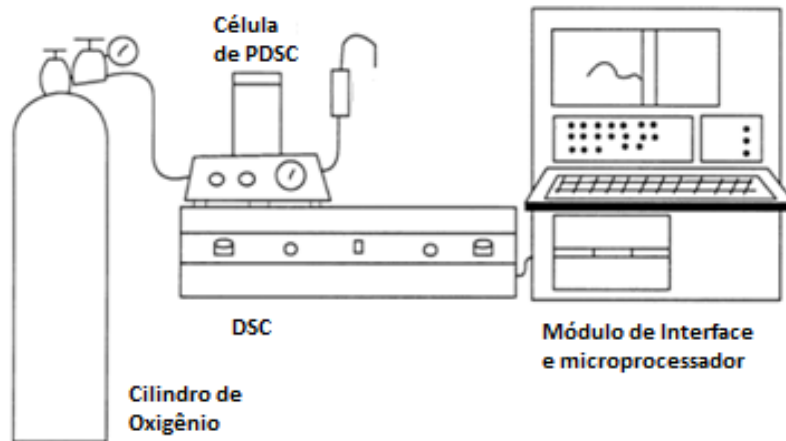


Figura 2.8. Esquema ilustrativo do P-DSC. Fonte: ASTM D6186 – 08 (2008).

O método é utilizado para mensurar o tempo de indução oxidativa (HPOIT do inglês “High Pressure Oxidative Induction Time) e a temperatura *onset* de oxidação (OOT do inglês “Oxidation Onset Time”), sob condições isotérmicas e não isotérmicas, respectivamente. A literatura mostra que os dois procedimentos são adequados para estudos de oxidação de biodiesel. Quanto maior os valores de HPOIT e OOT, mais estável é o material (DUNN, 2006).

Nas curvas de P-DSC, o início da oxidação é sinalizado por um brusco aumento do calor liberado pela amostra. O ponto onset (temperatura ou tempo) é determinado pelo cruzamento da linha de base extrapolada e a tangente da curva exotérmica (Figura 2.9).

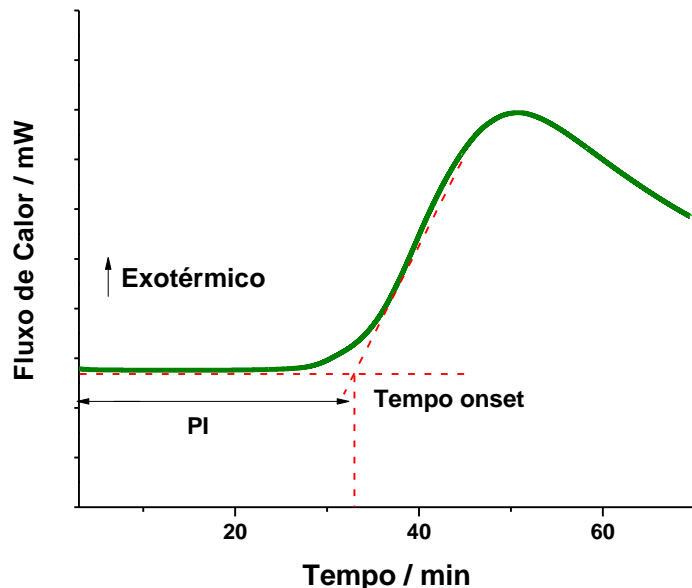


Figura 2.9. Gráfico de determinação do HPOIT. Fonte: Autor.

Diversos trabalhos descritos na literatura vêm sendo realizados no sentido de determinar a estabilidade oxidativa e o efeito de antioxidantes no biodiesel pelos métodos PetroOxy, Rancimat e/ou P-DSC:

- Dunn (2005) estudou a estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos de óleo de soja pelo método de índice de estabilidade de óleos (OSI).
- Mittelbach e Schober (2003) investigaram a influência dos antioxidantes sintéticos (pirogalol, propilgalato, TBHQ, BHT e BHA) e naturais ( $\alpha$ -tocoferol) sobre a estabilidade à oxidação de biodiesel pelo método Rancimat produzidos a partir de óleo de canola, óleo de girassol, óleo de fritura usado e sebo bovino.
- Neumann *et al.* (2008), correlacionaram os tempos de indução de diferentes biodiesel obtidos pelos métodos Rancimat e PetroOxy.
- Araújo *et al.* (2009) avaliaram a estabilidade do biodiesel de mamona na presença de antioxidantes fenólicos pelo método petroOxy.

- Moser (2009) comparou a estabilidade oxidativa de vários ésteres de ácidos graxos por Rancimat a 80 °C e 110°C e P-DSC dinâmico. Os resultados de P-DSC mostraram, por análise estatística, que os ésteres saturados de maior peso molecular possuem menor temperatura de oxidação. O inverso ocorreu para os ésteres monoinsaturados, pois apresentaram maiores temperaturas de oxidação no aumento do peso molecular. O autor concluiu que a facilidade de oxidação das ligações C-H ocorre na seguinte ordem:  $-\text{CH}_3$  (mais estável)  $>-\text{CH}_2-$   $>> \text{CH-}$  (mais reativos).

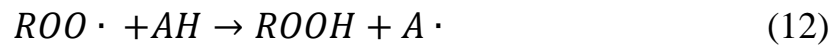
Estudos envolvendo a presença de metais em biodiesel avaliaram a estabilidade oxidativa pelo método Rancimat (JAIN; SHARMA, 2011b). Detalhes de estudos realizado com biodiesel na presença de metais são relatados no Capítulo II. Nenhum trabalho foi encontrado utilizando os métodos P-DSC e PetroOxy na avaliação da influência dos metais em biodiesel.

## **5. ANTIOXIDANTES**

Antioxidantes são substâncias que, quando presentes em baixas concentrações em comparação com a de um substrato oxidável, retardam ou previnem a oxidação do substrato (SHAHIDI, 2005).

Os antioxidantes podem agir de duas maneiras diferentes. Através da proteção dos substratos alvo, retardando a etapa inicial da oxidação ou interrompendo a fase de propagação (SHAHIDI, 2005, RAMALHO; JORGE, 2006). Podem ser classificados, de maneira geral, em sintéticos e naturais. E podem ser classificados segundo seu mecanismo de ação em: primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio, interrompendo a reação em cadeia. As Equações (12-17) ilustram possíveis eventos que podem ocorrer com os antioxidantes primários (AH é uma molécula de antioxidante), segundo mecanismo da atividade de antioxidante primário proposto por Shahidi (2005). Todavia, esses antioxidantes primários não podem inibir a foto oxidação ou seqüestrar o oxigênio singlete.



O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Os derivados fenólicos estabilizam o radical livre por deslocalização eletrônica no anel aromático (efeito de ressonância), interrompendo assim a propagação de reações radicalares oxidativas no meio (LITWINIENKO; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN; JAMANEK, 1999).

Os sinergistas não são eficientes como antioxidantes quando aplicado isoladamente, mas podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio. Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas que podem remover oxigênio ou compostos

altamente reativos. Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas como proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico.

Os quelantes complexam íons metálicos. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação formando produtos estáveis. Se não quelado, os metais podem promover a decomposição de hidroperóxidos em radicais livres, como visto anteriormente. A importância do quelante metálico é muitas vezes negligenciada, mas traços de metais contribuem significativamente para formação de radicais (RAMALHO; JORGE, 2006). Vários compostos carboxílicos são comumente utilizados com quelantes.

Alguns antioxidantes exibem mais de um mecanismo de atividade, referido como múltipla função antioxidante. Durante as últimas décadas, vários compostos que ocorrem naturalmente foram adicionados à lista de antioxidantes que são eficazes contra a oxidação de compostos insaturados e a maior parte deles se enquadra na categoria multifuncional (SHAHIDI, 2005).

Dentre os diversos antioxidantes sintéticos, os mais utilizados na indústria são os polifenóis como 3,5-di-*t*-butil-4- hidroxitolueno (BHT), 2 e 3-*t*butil- 4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido triidroxibenzóico-propil galato (PG) e *tert*-butilhidroquinona (TBHQ). Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia (RAMALHO; JORGE, 2006).

Alguns pesquisadores avaliaram o efeito de antioxidantes em biodieseis contaminado com metais (SARIN *et al*, 2009, 2010a, 2010b, 2010c; JAIN; SHARMA, 2011b, 2011c, 2011d). Sarin *et al*. (2010b) avaliaram o uso de concentrações crescentes dos antioxidantes BHT, TBHQ, TBP ( 2-*tert*-butil-4-metoxifenol) e OBPA ( 4-butyl-4'-octil-difenilamina) para aumentar a estabilidade do biodiesel de palma.

Sarin *et al.* (2010a) avaliaram a eficiência dos antioxidantes BHT, TBP e OBPA para aumentar a estabilidade do biodiesel de pongamia na presença de metais e outro estudo realizado por Sarin *et al.* (2009) avaliou esses mesmos antioxidantes no biodiesel de pinhão manso contaminado com metais. Estes pesquisadores (SARIN *et al.*, 2010c) avaliaram também o efeito sinérgico desses antioxidantes com o quelante N, N-disalicilideno-1,2-diaminopropano no biodiesel contaminado com metais. Outros estudos utilizaram o pirogalol (PY) como antioxidante de biodiesel contendo metais (JAIN; SHARMA, 2011b, 2011c, 2011d).

## **6. OXIDAÇÃO DE BIODIESEL POR P-DSC**

As reações de oxidação de biodiesel são de natureza exotérmica, isto é, elas liberam calor à medida que a reação progride. Além disso, a taxa de liberação de calor é proporcional à velocidade da reação. O P-DSC é útil na medição do calor total liberado durante uma reação e conseqüentemente na determinação da velocidade da reação em função do tempo ou da temperatura.

O método para determinação de parâmetros cinéticos por calorimetria exploratória diferencial usando método isotérmico é normatizado pela ASTM D2070-08 (2008). Esta norma faz menção a três métodos de teste isotérmico.

Método A - determina os parâmetros cinéticos: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação, a partir de uma série de experimentos isotérmico ao longo de um pequeno intervalo de temperatura (ASTM D2070-08, 2008). É aplicável para reações auto catalisadas (Figura 2.10). Este método só é aplicável para reações exotérmicas quando as curvas térmicas não exibem ombros, descontinuidades ou mudanças na linha de base.

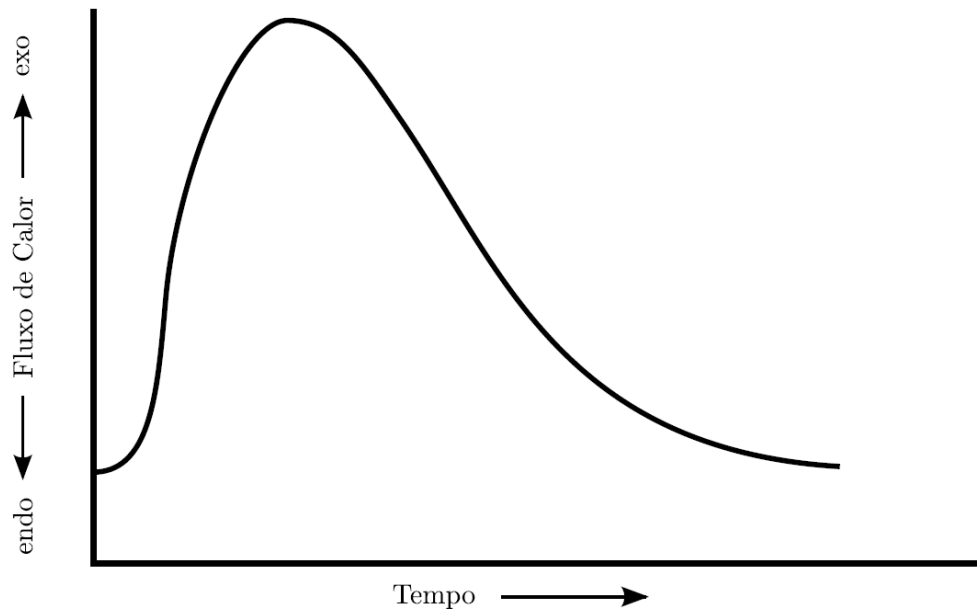


Figura 2.10. Curva de fluxo de calor para uma reação autocatalisada. Fonte: ASTM D2070-08 (2008).

Método B – determina também a energia de ativação de um conjunto de tempo de indução oxidativa (OIT) e dados de temperatura isotérmica

Método C – determina a energia de ativação e fluxo de calor inicial a partir do fluxo de calor de pico e dados de temperatura. Como essa abordagem determina apenas o parâmetro cinético de energia de ativação, sem nenhum conhecimento do modelo cinético. Por isso, é considerado como sendo um método de “Método livre”. Esta abordagem é amplamente aplicável a uma variedade de reações complexas, incluindo aquelas que não são bem compreendidas.

As reações da taxa de liberação de calor podem ser representadas na forma da equação (ASTM D2070-08, 2008):

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (18)$$

Em que:

$d\alpha/dt$  = taxa de conversão ( $\text{min}^{-1}$ )

$\alpha$  = fração da reação ou conversão (adimensional)

$k(T)$  = constante de velocidade específica a temperatura constante T ( $\text{min}^{-1}$ )

$f(\alpha)$  = função de conversão. Funções comumente usadas incluem:

$$f_1(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (19)$$

$$f_2(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (20)$$

sendo:

n e m = termos de ordem parcial da reação.

Para uma reação ocorrendo em estado condensado conduzida à temperatura (T), a equação da velocidade da reação autocatalisada pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (21)$$

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln[k(T)] + m \ln[\alpha] + n \ln[1 - \alpha] \quad (22)$$

A Equação de Arrhenius descreve as alterações na velocidade da reação como uma função da temperatura:

$$k(T) = Z e^{-E/RT} \quad (23)$$

Em que:

Z = fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )

E = energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ )

T = temperatura absoluta (K)

R = constante dos gases

e = base do logaritmo natural

Linearizando a Equação 23, obtém-se:

$$\ln[k(T)] = \ln[Z] - E/RT \quad (24)$$

A Equação 24 tem a forma  $y = ax + b$ , em que o gráfico do logaritmo da constante da velocidade de reação ( $\ln [k(T)]$ ) contra o inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ) é linear com o inclinação igual a  $(-E/ R)$  e intercepção no eixo y igual a  $\ln [Z]$ .

As equações 22 e 24 podem ser combinadas na forma logarítmica:

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m \ln[\alpha] + n \ln[1 - \alpha] \quad (25)$$

Como  $\alpha$  é uma função contínua em  $[t_0; t_1]$ , diferenciável em  $(t_0; t_1)$ , pelo teorema do valor médio<sup>1</sup>, existe  $t_i \in (0;1)$  tal que  $\alpha'(t_i) = \frac{\alpha(t_1) - \alpha(t_0)}{t_1 - t_0}$  (Guidorizzi, 2001).

Como é de interesse obter o valor da energia de ativação na Equação 25 (válida para todo t), a equação pode ser escrita para o valor  $t_i$ .

$$\ln \left[ \frac{d\alpha(t_i)}{dt} \right] = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m \ln[\alpha(t_i)] + n \ln[1 - \alpha(t_i)] \quad (26)$$

logo,

$$\ln \left[ \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} \right] = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m \ln[\alpha(t_i)] + n \ln[1 - \alpha(t_i)] \quad (27)$$

portanto,

$$\ln(\Delta\alpha) - \ln(\Delta t) = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m \ln[\alpha(t_i)] + n \ln[1 - \alpha(t_i)] \quad (28)$$

e

$$-\ln(\Delta t) = \ln[Z] - \frac{E}{RT} + m \ln[\alpha(t_i)] + n \ln[1 - \alpha(t_i)] - \ln(\Delta\alpha) \quad (29)$$

---

<sup>1</sup> Teorema do valor médio: Seja  $f: [t_0, t_1] \rightarrow \mathbb{R}$  uma função contínua e diferenciável em  $(t_0, t_1)$ , existe algum  $t_i (t_0, t_1)$ , tal

que  $f'(t_i) = \frac{df}{dt}(t_i) = \frac{f(t_1) - f(t_0)}{t_1 - t_0}$

$$\ln(\Delta t) = \frac{E}{RT} - \ln[Z] - m \ln[\alpha(t_i)] - n \ln[1 - \alpha(t_i)] - \ln(\Delta\alpha) \quad (30)$$

Assim temos,

$$\ln[\Delta t] = \frac{E}{RT} + c \quad (31)$$

Em que:

$\Delta t$  = tempo decorrido (min), à temperatura isotérmica

$c$  = constante

A equação tem a forma  $y = ax+b$ , em que o gráfico do logaritmo do tempo decorrido sob uma série de diferentes condições isotérmicas versus temperatura absoluta ( $1/T$ ) é linear com uma inclinação igual a  $E/R$ .

A Equação 25 também pode ser resolvida, em condições de mudança de variável, dado que  $\alpha = \Delta H_c/\Delta H$ , para produzir:

$$\ln \left[ \frac{dH}{dt} \right] = -\frac{E}{RT} + c \quad (32)$$

Em que:

$H$  = Energia total da reação (J/g)

$dH/dt$  = fluxo de calor instantâneo (W/g)

$c$  = constante

O gráfico do logaritmo do fluxo de calor ( $\ln [dH/dt]$ ) no pico da curva exotérmica contra a temperatura ( $1/T$ ) é linear com coeficiente angular igual a  $E/R$ .

Estudos cinéticos têm sido realizados aplicando a equação de Arrhenius pelos métodos isotérmicos e não isotérmicos. Tan *et al.* (2011) determinou os parâmetros cinéticos, a partir da curva de DSC, de 10 óleos vegetais diferentes, sem antioxidantes, em quatro temperaturas isotérmicas diferentes. Jain e Sharma (2012)

utilizaram o método termogravimétrico não isotérmico para calcular os parâmetros cinéticos do biodiesel de pinhão manso pela equação de Arrhenius. Rodrigues Filho *et al.* (2009) determinaram os parâmetros cinéticos do biodiesel de algodão com cardanol hidrogenado a partir dos valores do tempo de indução oxidativa obtidos nas isotermas de 80, 85, 90, 95 e 100 °C. A Figura 2.11 ilustra curvas típicas de fluxo de calor em várias temperaturas constantes, evidenciando através da inclinação inicial da curva, o aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. Estudos utilizando uma comparação dos três métodos fornecidos pela norma ASTM E 2070 – 08 (2008) para biodiesel não foram encontrados, como também a utilização do P-DSC na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel na presença de metais.

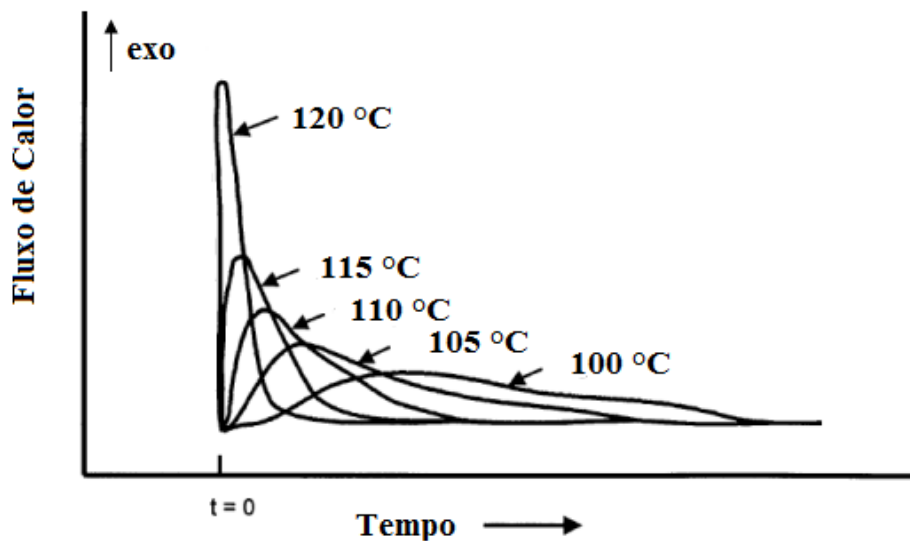


Figura 2.11. Aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura.

ASTM D2070-08 (2008).

## 7. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

Os objetivos específicos são:

- Investigar a influencia dos cátions dos metais de transição  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{+}$  e  $Ni^{+}$  em função da sua concentração na estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja pelos métodos Rancimat, PetroOxy e P-DSC.
- Avaliar a aplicação do P-DSC no modo isotérmico na determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do biodiesel de soja na presença dos íons de ferro, manganês, cobre, cromo e cobalto.
- Analisar o perfil térmico dos antioxidantes comerciais e determinar a temperatura inicial de decomposição e o tempo que o antioxidante leva para se decompor/volatilizar a 110°C.
- Avaliar a capacidade antioxidante do ácido caféico no biodiesel de soja contaminado com metais, comparando sua eficiência com os antioxidantes mais utilizados comercialmente, BHT e TBHQ.

# CAPÍTULO 2



**EFEITO CATALÍTICO DE METAIS DE TRANSIÇÃO NO PROCESSO  
OXIDATIVO DO BIODIESEL DE SOJA AVALIADO PELOS MÉTODOS  
RANCIMAT, PETROOXY E P-DSC**

**RESUMO**

A estabilidade do biodiesel é um fator a ser considerado na sua comercialização. Contaminantes metálicos têm grande influência na estabilidade do biodiesel, acelerando as reações de oxidação. Nesse sentido, este trabalho avaliou a influência dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na estabilidade do biodiesel etílico de soja. Os métodos rápidos de oxidação Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC), Rancimat e PetroOxy foram utilizados para mensurar o efeito catalítico de cada metal em função da sua concentração. Os resultados, em todas as técnicas, mostraram que pequenas concentrações iniciais dos cátions reduziram o período de indução do biodiesel em todas as técnicas. O  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram os metais que tiveram mais forte efeito catalítico. Apenas  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  tiveram um comportamento diferenciado, apresentando um pequeno aumento do período de indução. As curvas dinâmicas de P-DSC mostraram um favorecimento no segundo evento exotérmico, relacionado às etapas de propagação da autooxidação.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações dos órgãos reguladores em relação à especificação do biodiesel é a estabilidade à oxidação. Esta propriedade varia substancialmente, já que as matérias-primas possuem ácidos graxos de diferentes perfis (PATTAMAPROMA; PAKDEE; NGAMJAROEN, 2012; JAIN; SHARMA, 2011a).

Os processos oxidativos, inerentes ao biodiesel, são intensificados na presença de ar (exposição ao oxigênio e à água), luz, calor e pró-oxidantes (hidroperóxidos e traços de metais) (BERRIOS *et al*, 2012; MAIA *et al*, 2011; ALMEIDA *et al*, 2011). Como consequência, ocorrem mudanças nas suas características físicas e químicas, tais como aumento na viscosidade, densidade e quantidade de polímeros, que resultam da formação de gomas e sedimentos, podendo causar problemas no funcionamento do motor (BERRIOS *et al*, 2012; MAIA *et al*, 2011; ALMEIDA *et al*, 2011).

Mais recentemente a influência de contaminantes metálicos na estabilidade oxidativa do biodiesel vem despertando interesse dos pesquisadores. A literatura (JAIN; SHARMA, 2011b, 2011c; SARIN *et al.*, 2009, 2010a, 2010b, 2010c; SANTOS *et al.*, 2011) tem mostrado que traços de metais de transição, tais como cobre, ferro, cromo e manganês, catalisam a oxidação do biodiesel, resultando na redução do período de indução. Apesar do biodiesel não conter metais de transição, em níveis significantes, estudos recentes afirmam que traços destes elementos podem ser introduzidos no combustível, principalmente, durante o processamento, o transporte e o armazenamento.

Sarin *et al.* (2010b) avaliaram o efeito da presença de metais de transição em um biodiesel de elevada estabilidade, biodiesel de palma, constatando que a influência do metal foi prejudicial mesmo para este biodiesel.

Das *et al.* (2009) avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de Karanja (*Pongamia glabra*) durante 180 dias, em diferentes condições de

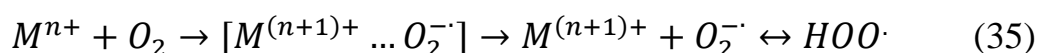
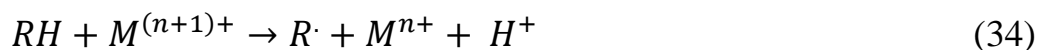
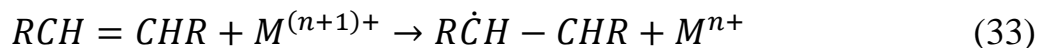
armazenamento. As amostras que apresentaram respostas mais significativas do aumento do valor de peróxido e do valor da viscosidade com o tempo foram as “expostas ao ar e a luz” e “armazenadas em recipiente de metal e expostas ao ar” comparadas com as outras condições.

Sarin *et al.* (2009) estudaram a influência de sais de ferro, níquel, manganês cobalto e cobre na estabilidade oxidativa de biodiesel de *Jatropha curcas*. Os resultados mostraram que a presença desses metais diminuiu o período de indução do biodiesel mensurado pelo método Rancimat. Dentre os metais testados, o cobre apresentou maior efeito catalítico.

Jain e Sharma (2011c) estudaram o efeito de contaminantes metálicos, na forma de pó, na estabilidade oxidativa do biodiesel de *Jatropha curcas* pelo método Rancimat, sem e com adição de pirogalol. Os resultados indicaram que o Cu teve forte efeito catalítico seguido por Co, Mn, Ni e Fe. O objetivo do trabalho foi prever a concentração de antioxidante necessária para manter o PI de 6 h, em conformidade com especificações do biodiesel padrão. Mais recentemente, os mesmos autores (JAIN; SHARMA, 2011d) avaliaram a estabilidade térmica, a formação de insolúveis e a energia de ativação no biodiesel de *Jatropha curcas* contaminado com metais, com e sem ácido pirogálico, pelos métodos de análise termogravimétrica (TGA) e de estabilidade (ASTM D 6468).

O efeito catalítico de cada metal é distinto e depende de fatores tais como estado de oxidação, potencial redox, tipo de solventes, disponibilidade de oxigênio, presença de hidroperóxidos, tipo de complexo formado, entre outros. O mecanismo mais simples para a catálise de metal envolve a transferência de elétrons de uma ligação dupla dos lipídios a um íon metálico (Equação 33) ou, mais geralmente, a partir do hidrogênio (bis-)alílico em moléculas lipídicas (Equação 34), levando à formação de radical. Em alguns casos, ocorre a formação de complexos ativados com O<sub>2</sub> (Equação 35). Segundo Shahidi (2005), a transferência de elétrons do linoleato de metila, principal componente do

biodiesel de soja, é um processo exotérmico ( $\Delta H/kJ \text{ mol}^{-1} = - 62,8$ ), sendo provavelmente o mecanismo de iniciação dominante nesses ésteres.



A estabilidade oxidativa pode ser avaliada por métodos rápidos, em que vários parâmetros experimentais são alterados para produzir resultados em um curto intervalo de tempo. Tais parâmetros podem incluir elevação da temperatura, pressão e/ou taxa de fluxo de ar (oxigênio) através da amostra, entre outros (MOSER, 2009; DUNN, 2006).

O método analítico oficial utilizado para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel é o Rancimat, normatizado pela EN 14112 (2003), que mede o Período de Indução (PI). Por este método, as normas norte-americanas (ASTM D 6751-11b, 2011) e europeia (EN 14214, 2010) especificam o limite mínimo que o biodiesel deve resistir a oxidação de 3 e 6 horas, respectivamente. No Brasil, a ANP estabelece o limite de 6 horas de acordo com o Regulamento Técnico ANP N° 1/2008 da Resolução N° 7/2008 (ANP, 2008).

Outros métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel - P-DSC e PetroOxy (ASTM D 7545, 2009) vêm sendo propostos na literatura como métodos alternativos ao normatizado Rancimat [DUNN, 2006; ARAUJO *et al.*, 2011; DANTAS *et al.*, 2011; RAMALHO *et al.*, 2011).

Estudos recentes utilizam o P-DSC para determinar os efeitos dos tipos de antioxidantes e a influência das concentrações na estabilidade oxidativa do biodiesel (DUNN, 2006). Recentemente, a técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para estudar a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados e seus ésteres na presença de peróxidos (LITWINIENKO, 2001).

Esta etapa do trabalho tem como objetivo investigar a influencia dos cátions dos metais de transição Mn, Co, Cu, Fe, Cr e Zn e Ni na estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja pelos métodos rápidos Rancimat, PetroOxy e P-DSC.

## 2. EXPERIMENTAL

**Materials.** Foi utilizado biodiesel obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja bruto utilizando KOH como catalisador. O processo foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, uma solução de etanol com KOH foi adicionada ao óleo, com relação molar de 1:6 (óleo: etanol) e 1% (m/m) de KOH em relação ao óleo. Na segunda etapa, uma solução de metanol com KOH foi adicionada ao biodiesel, a fim de garantir a transesterificação completa dos mono, di e triacilglicerídeos remanescentes. Nesta segunda etapa, 10% (m/m) da solução metanol e KOH foram usados em relação ao biodiesel. Após a síntese, o biodiesel foi lavado com ácido clorídrico e água destilada e depois seco a vácuo a 80 °C por 30 min (Figura 3.1) (Kulkarni; Dalai, 2006).

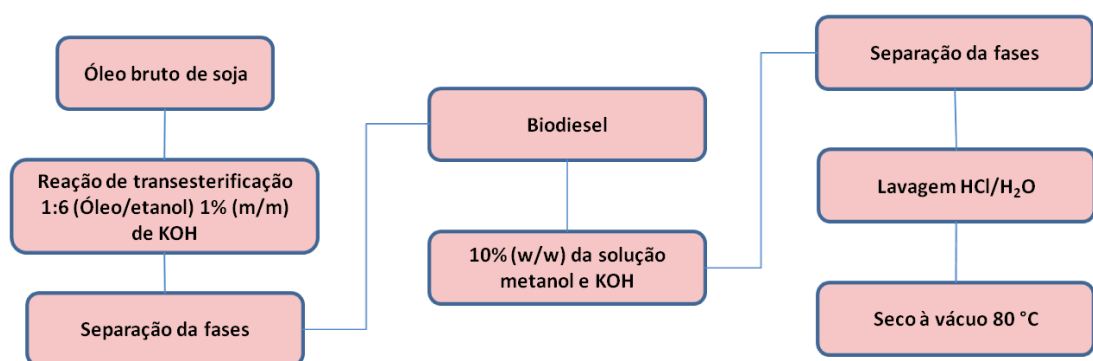


Figura 3.1 Fluxograma da obtenção do biodiesel

**Contaminação com metais.** Os nitratos de metais de transição ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) foram dissolvidos em etanol e adicionados ao biodiesel de soja (Figura 3.2). Nenhuma turbidez foi observada após esta adição, indicando que a solubilidade desejada foi atingida. Concentrações dos sais metálicos de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0  $\text{mg.L}^{-1}$  foram adicionadas a partir de uma solução estoque de 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Foi escolhida uma alta concentração da solução estoque com o objetivo de se adicionar uma mínima da solução de etanol em relação ao volume de biodiesel.

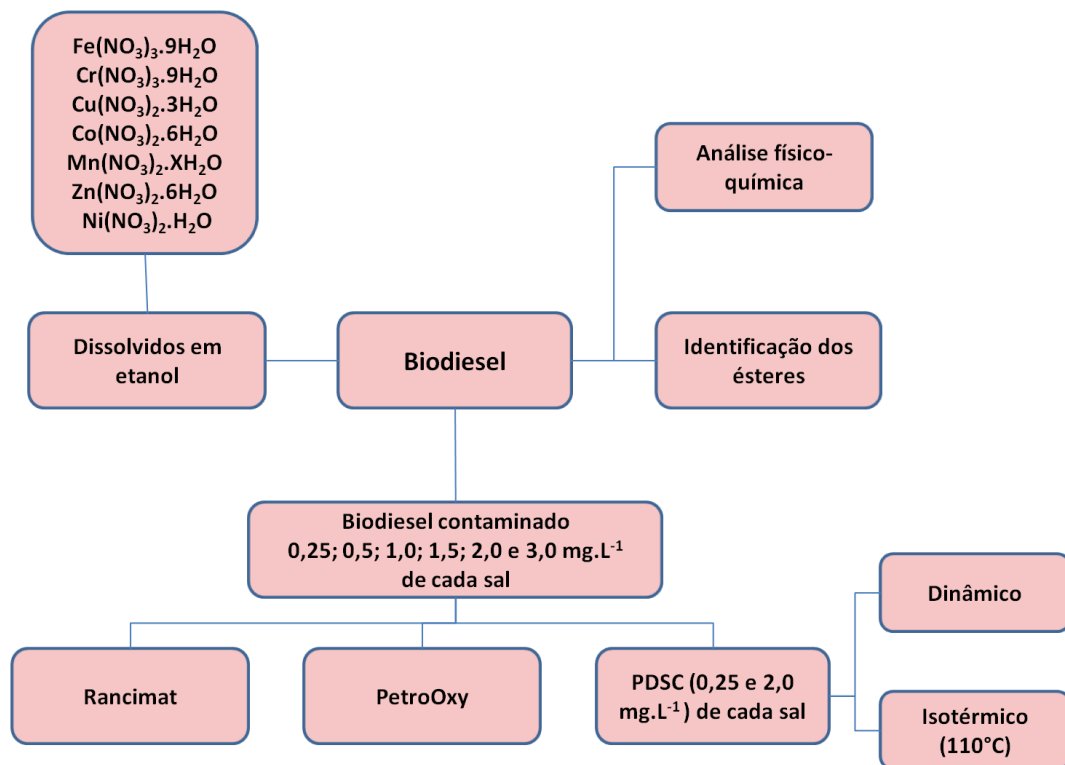


Figura 3.2. Fluxograma das análises realizadas com o biodiesel contendo metais.

**Métodos.** As propriedades físico-químicas do biodiesel foram avaliadas seguindo as normas ASTM D 6751-11b (2011) e EN 14214 (2010) e o Regulamento Técnico N° 1/2008 da Resolução ANP 7/2008 (ANP, 2008).

**Identificação dos ésteres.** A identificação dos ésteres no biodiesel foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS) SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010. A coluna capilar usada foi a

Durabond DB-23 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme) na faixa de temperatura de 40 a 250  $^{\circ}\text{C}$ . 1 $\mu\text{L}$  de amostra foi injetado usando o modo split com uma relação de divisão de 1:50 e a temperatura injetor a 230  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura inicial da coluna foi de 90  $^{\circ}\text{C}$  com aquecimento a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 200  $^{\circ}\text{C}$ , 3  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 210  $^{\circ}\text{C}$  e 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 230  $^{\circ}\text{C}$ .

#### **Método. Estabilidade Oxidativa.**

**Rancimat** - Este ensaio foi realizado no equipamento Rancimat 873 da Metrohm, na temperatura isoterma de 110  $^{\circ}\text{C}$ , de acordo com a norma EN ISO 14112 (2003). O período de indução (PI) foi obtido pelo ponto de intersecção das duas tangentes da curva de condutividade.

**PetroOxy** – Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D7545 (2009). Este teste mediu o tempo do consumo de oxigênio pela amostra (5 ml) na temperatura de 110  $^{\circ}\text{C}$  e pressão inicial de 700 kPa, utilizando um equipamento da marca Petrotest, modelo petroOxy. A marcação do tempo foi considerada a partir da estabilização inicial da pressão até uma redução de 10% em seu valor.

**P-DSC** – O teste de oxidação acelerada pelo método de calorimetria exploratória diferencial pressurizada foi determinado utilizando um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Instruments, modelo DSC Q1000. Na determinação da OOT, modo dinâmico, o ensaio foi realizado na razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , pressão inicial de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio, na faixa de temperatura ambiente até 600  $^{\circ}\text{C}$ . Na determinação do HPOIT, modo isotérmico, o ensaio foi realizado em atmosfera de oxigênio, na temperatura de 110  $^{\circ}\text{C}$  e pressão inicial de 700 kPa.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biodiesel de soja foi sintetizado com sucesso. Sua composição é mostrada na Tabela 2.1, contendo ésteres de ácidos graxos do biodiesel de soja, que consistem principalmente de ésteres linoleato e oleato. De acordo com a EN-14214 (2010), o biodiesel de soja não atende o limite estabelecido de 6 h para os valores de PI (Tabela 2.2) devido ao alto teor de ésteres de ácidos graxos insaturados (83,6%).

Tabela 3.1. Composição de ésteres de ácidos graxos do biodiesel de soja

Ésteres de ácidos graxos	%
C14:0 (Miristato)	0,1
C16:0 (Palmitato)	11,7
C16:1 (Palmitoleato)	0,1
C18:0 (Estearato)	3,7
C18:1 (Oleato)	23,9
C18:2 (Linoeato)	52,8
C18:3 (Linolenato)	6,9
C20:0 (Araquidato)	0,4
C22:0 (Beênato)	0,4
Saturado	16,3
Insaturado	83,7

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas de biodiesel de soja

Propriedades (unidades)	Resultados	Método	Limites		
			ANP Res.7/2008	ASTM D 6751-11b	EN 14214
Viscosidade cinemática 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4,62	ASTM D 445	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-6,0
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-5,0	ASTM D 6371	19	-	-
Índice de acidez (mg.KOH/g)	0,20	Value D-664-11	0,50	0,5	0,5
Teor de água (mg/kg)	528,20	EN ISO 12937	max,500	-	max. 500
Densidade a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	879,3	ASTM D 4052	850-900	-	860-900
Resíduo de carbono (g)	0,047	ASTM D 4530	0,050	max. 0,05	0,3
Ponto de fulgor (°C)	111	ASTM D 93	min.100,0	min.130	min. 101
Índice de iodo (g.I <sub>2</sub> /100g)	125,22	EN 14111	-	-	120
Estabilidade a oxidação a 110°C (h)	1,72	EN 14112	min. 6	min. 3	min. 6
Número de cetano	50	ASTM D-613	report	-	min. 51
Ponto de névoa (°C)	-2,0	ATSM D 7683-11	-	Report	-
Ponto de fluidez (°C)	-3,0	ASTM D 6749-02	-	-	-
Metanol (%mass)	0,02	EN 14110l	max. 0,2	max. 0,2	max. 0,2
Etanol (%mass)	0,04	EN 14110l	max. 0,2	-	-
Teor de ester (%)	100	EN 14103	min. 96,5	-	96,5

Pequenas concentrações  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  reduziram significativamente o período de indução por Rancimat (Figuras 2.3 e 2.4), evidenciando a influência catalítica dos metais sobre a oxidação do biodiesel, mesmo em pequenas concentrações.

Na catálise homogênea, a contração dos íons metálicos é igual à concentração dos sítios ativos presentes no sistema reacional. O aumento do número de sítios ativos implica no aumento da atividade catalítica, portanto, o aumento da concentração do metal também aumenta a atividade catalítica. Isso será realidade até uma concentração limite. Até um ponto de saturação a partir do qual a competição entre os sítios ativos pelo substrato faz com que não tenha menor variação da atividade catalítica. Isso pode ser observado para o biodiesel contendo os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Para o biodiesel contendo os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  a saturação ocorreu a partir de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  e para os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  a partir de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , quando analisado pelo método Rancimat. No método PetroOxy, o efeito catalítico é mais pronunciado a partir de todas as concentrações, devido o ensaio ser realizado sob pressão.

Apenas os íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  tiveram um comportamento diferenciado dos demais, levando a um aumento do período de indução. Isto pode estar relacionado com a ausência de níveis intermediários do estado de oxidação entre  $2+$  e  $0$ , diferentemente dos outros íons metálicos estudados ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ), que apresentam maior diversidade de estados de oxidação.

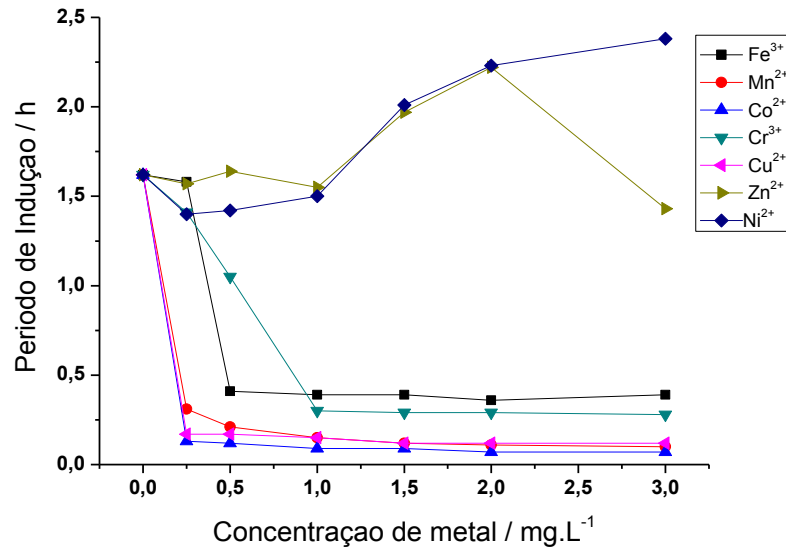


Figura 3.3. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por Rancimat.

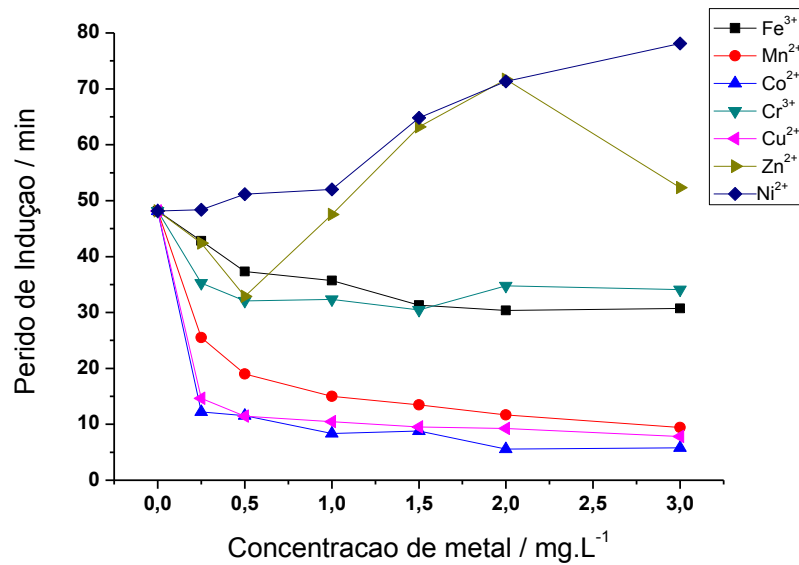


Figura 3.4. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por PetroOxy.

O Rancimat e o Petroxy apresentaram respostas com as mesmas tendências, deixando evidente três grupos de íons metais: o primeiro com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com um aparente efeito inativador; o segundo, intermediário, com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ; e o terceiro com  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  com efeito catalítico mais acentuado. Os estudos realizados por Jain e Sharma (2011b, 2011c) e Sarin *et al.* (2009, 2010a) encontraram o efeito catalítico mais forte para o  $\text{Cu}^{2+}$ , seguido do  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . O  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  tiveram efeito catalítico semelhantes. Os resultados apresentados por esses pesquisadores para cada metal estão de acordo com os resultados mostrados no presente trabalho, exceto para o níquel. Por esses estudos o biodiesel contendo níquel apresentou efeito catalítico semelhante ao biodiesel contendo ferro.

Segundo a literatura, diferentes fatores podem ser responsáveis pelo efeito catalítico dos metais na oxidação. Apesar disso, não há nenhuma razão clara para os comportamentos diferentes. Acredita-se que a variação observada nas Figuras 2.3 e 2.4 pode estar relacionada com a coordenação do metal em solução. Nos complexos de esfera externa, o fluxo de elétrons é diretamente da camada de valência do metal para o grupo-alvo; a transferência de elétrons é rápida e seletiva. Complexos de esfera interna envolvem ligantes ligados ao metal e o fluxo de elétrons é através dos ligantes, sendo lenta e menos exigentes (SANTOS, *et al.*, 2011). No presente caso, observou-se que os metais trivalentes levam a uma menor redução do período de indução do que os bivalentes. Isto pode ser atribuído à maior atração exercida pelos cátions trivalentes, levando à formação de complexos de esfera interna com uma menor atividade catalítica. Neste sentido, cátions bivalentes podem formar complexos de esfera externa, com rápida transferência de elétrons e, conseqüentemente, uma maior redução do período de indução (SANTOS *et al.*, 2011).

As curvas dinâmicas de P-DSC mostram que o início do processo oxidativo do biodiesel é afetado pelo tipo do metal (Figuras 2.5 a, b e 2.6). Quanto maior o efeito catalítico do metal, maior o deslocamento da curva dinâmica para temperaturas mais baixas, em relação ao biodiesel sem metal. A mesma resposta foi observada por Litwinienko (2001) quando avaliou o efeito da adição de concentrações crescentes de peróxido em óleo vegetal. As curvas dinâmicas apresentaram duas transições exotérmicas principais, que de acordo com este autor, seriam originadas pela formação de hidroperóxidos (primeiro evento) e pela oxidação adicional de peróxido (segundo evento).

A partir da Figura 2.6 é possível observar que a variação da concentração dos metais na solução de biodiesel não levou a modificações consideráveis da OOT. Na verdade, o aumento da concentração de  $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  teria sido responsável por uma tendência de redução média em torno de 1% da OOT. Este resultado indica o forte efeito catalítico dos metais, já na concentração mais baixa.

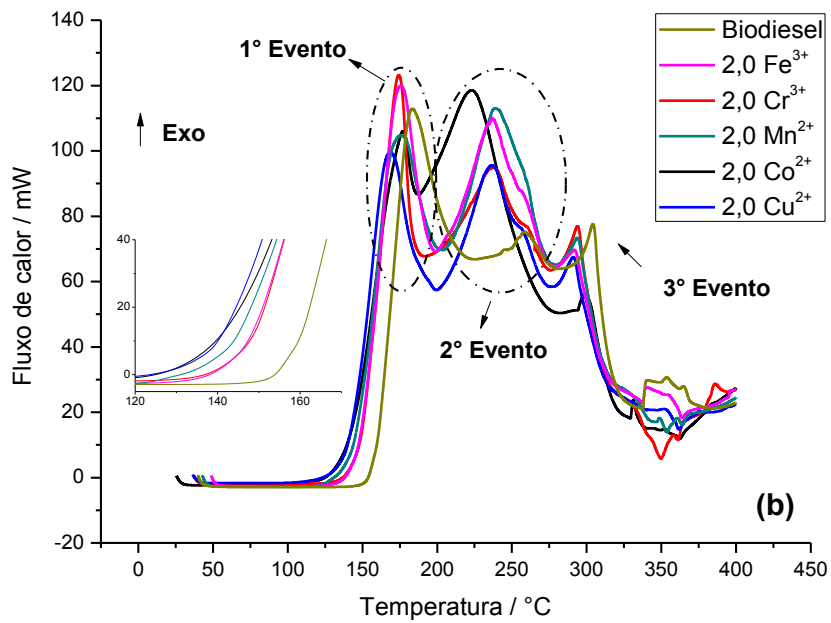
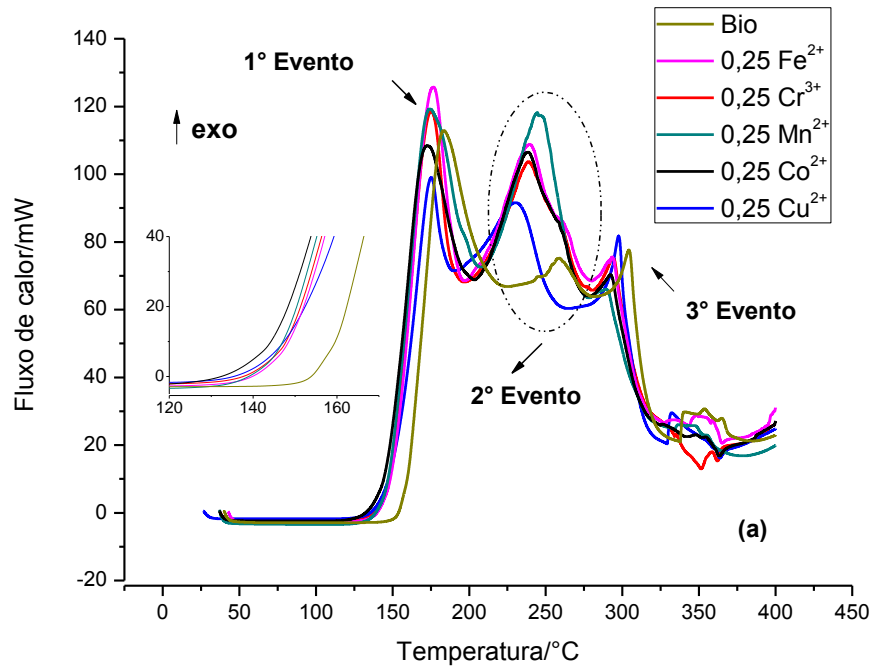


Figura 3.5. Curvas P-DSC dinâmicas de biodiesel contaminado com (a)  $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$  do sal (b)  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  do sal.

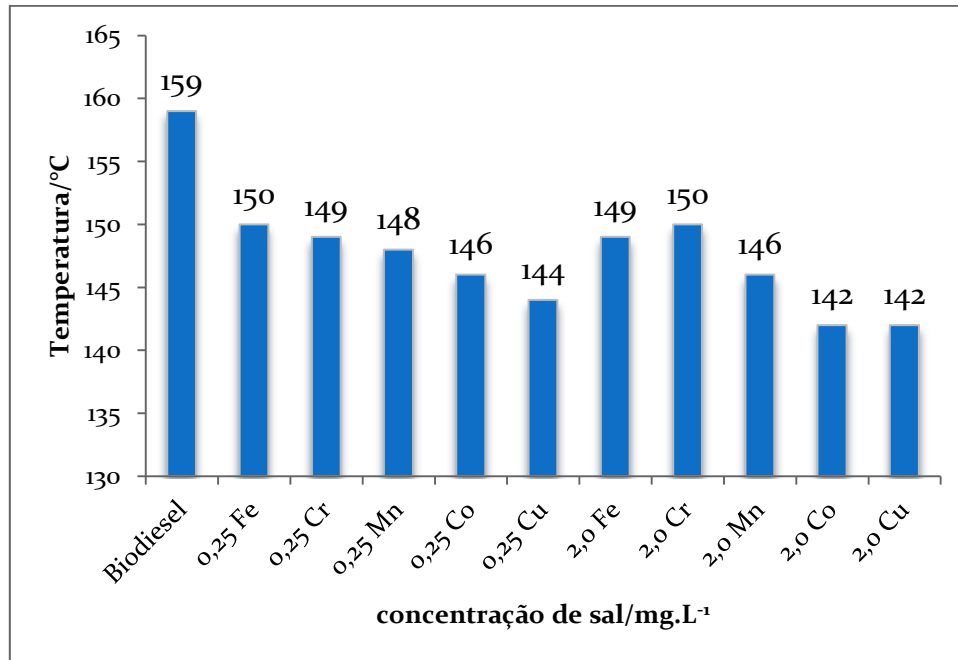
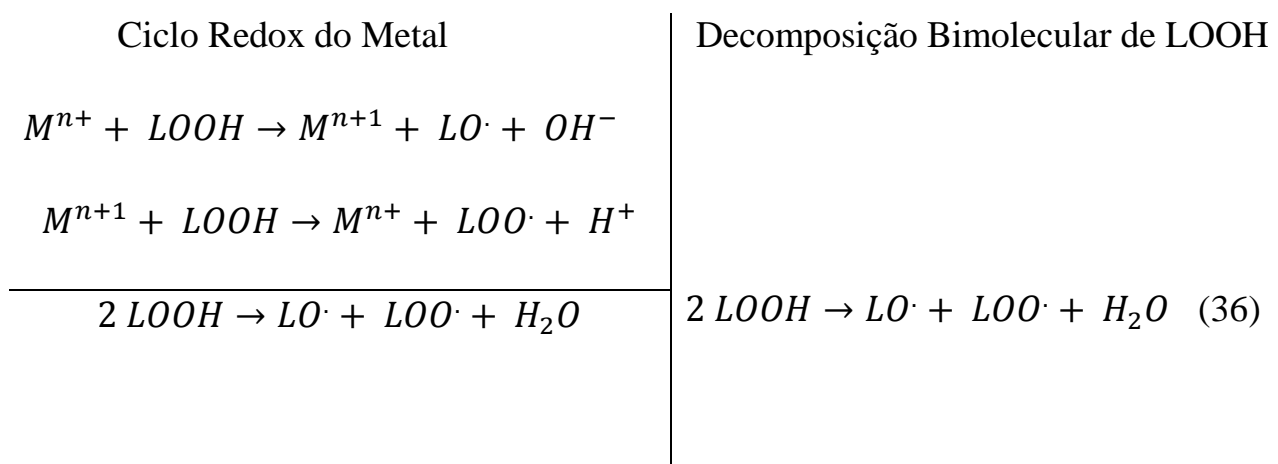


Figura 3.6. Valores de OOT de biodiesel com metais.

De acordo com a literatura (SHAHIDI, 2005) a autoxidação e a decomposição de hidroperóxido por metais são processos muito ativos em lipídeos, pois a presença de metais de transição facilita a formação de radicais. A influência de pares redox de metais na decomposição dos hidroperóxidos (Equação 36) tem o mesmo efeito nos estágios iniciais da oxidação lipídica que a decomposição bimolecular tem em fases posteriores (SHAHIDI, 2005).



Legenda: LOOH é um hidroperóxido e M é um metal.

Assim, as reações redox cíclicas do metal promovem o aumento das concentrações de radicais peróxidos acelerando os estágios posteriores do processo oxidativo. Isto pode ser evidenciado nas curvas dinâmicas de P-DSC (Figuras 2.5a e 2.5b), em que o biodiesel na presença de metal apresenta seu segundo evento exotérmico mais intenso e em uma temperatura inferior à do biodiesel sem metal. O terceiro evento (250 – 300 °C) pode estar relacionado às reações de polimerização do biodiesel (CANDEIA *et al.*, 2011; JAIN; SHARMA, 2010a, 2011a; WAYNICK, 2005). Nessas temperaturas, as olefinas (mono e poliinsaturadas) começam a isomerizar por meio da reação Diels Alder (reação entre di-olefinas conjugadas e mono-olefinas), formando polímeros de alto peso molecular (JAIN; SHARMA, 2010a, 2011a; WAYNICK, 2005). Como pode ser observado, essas reações ocorrem para o biodiesel puro em temperaturas mais elevadas quando comparado ao biodiesel contendo metais.

As curvas isotérmicas de P-DSC de biodiesel (Figuras 2.7a e 2.7b) contendo metais apresentaram diminuição do HPOIT com a adição de diferentes metais (Figura 2.8). Observa-se a mesma seqüência obtida nos métodos P-DSC dinâmico, PetroOxy e Rancimat, ratificando o efeito catalítico dos metais avaliados por diferentes métodos. As diferenças na sensibilidade dos métodos P-DSC dinâmico e isotérmico (Tabela 2.3), na avaliação do processo oxidativo do biodiesel, estão relacionadas à energia de ativação do processo. O aumento de 1 °C no método dinâmico acelera exponencialmente a reação de oxidação do biodiesel. No método isotérmico, temperatura constante, o tempo é a variável do processo, não apresentando efeito significativo em relação à temperatura do ensaio.

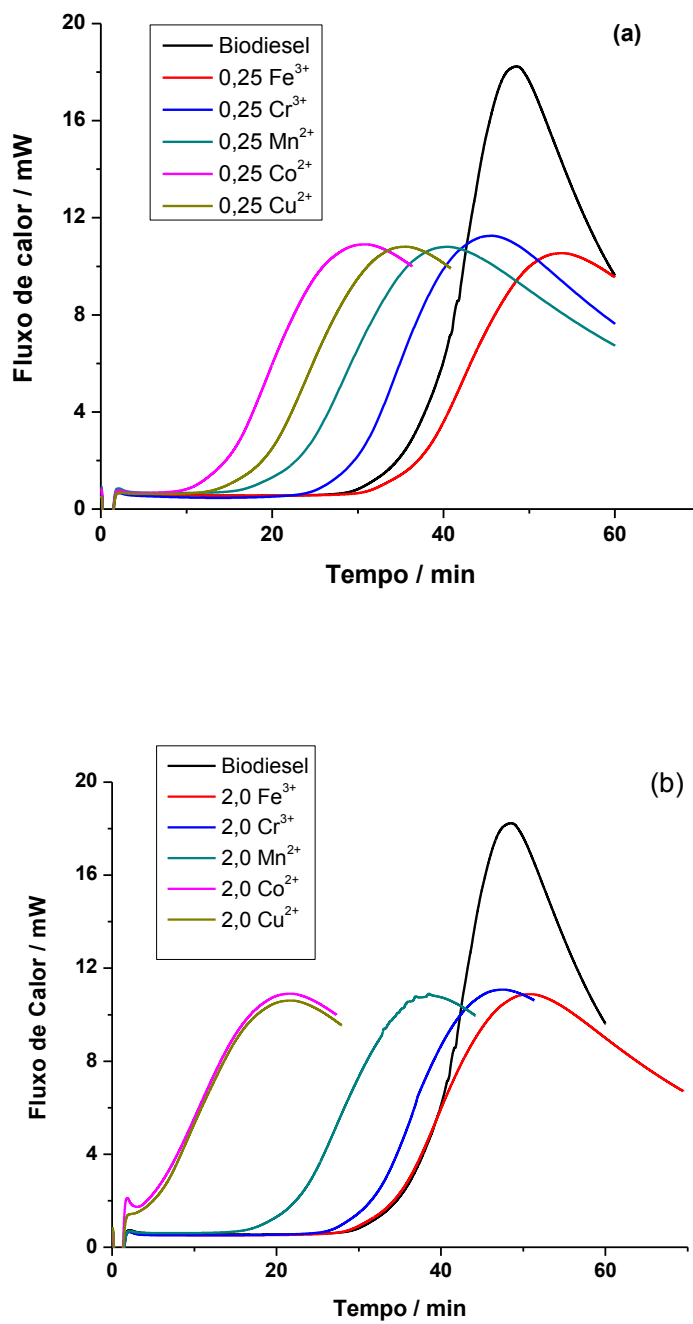


Figura 3.7. Curvas por P-DSC isotérmicas de biodiesel contaminado com (a) 0,25 mg.L<sup>-1</sup> do sal (b) 2,0 mg.L<sup>-1</sup> do sal.

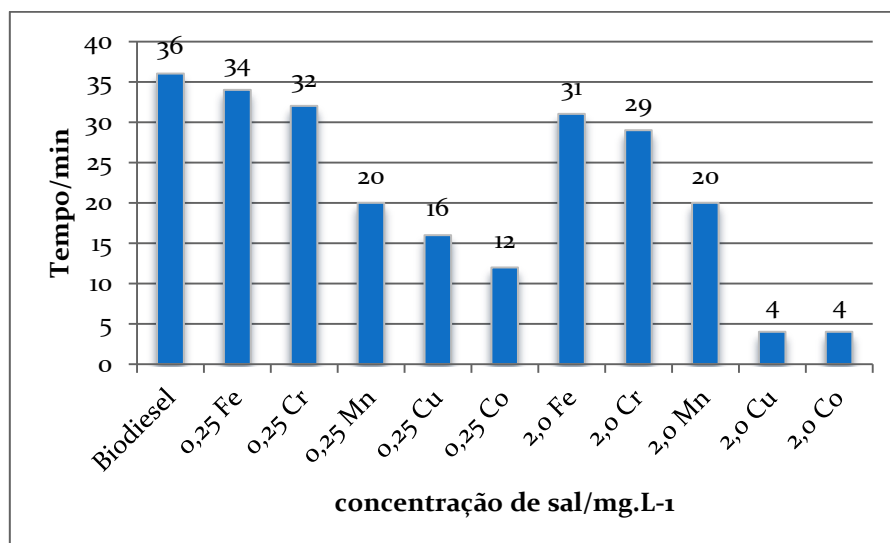


Figura 3.8. Valores de HPOIT de biodiesel com metais.

Tabela 3.3. Variação percentual do OOT e do HPOIT com o aumento da concentração dos sal.

Metal	Valores de OOT			Metal	Valores de HPOIT		
	[0,25]	[2,0]	$\Delta\%$		[0,25]	[2,0]	$\Delta\%$
Fe	150	149	-0,7%	Fe	34	31	-8,8%
Cr	149	150	0,7%	Cr	32	29	-9,4%
Mn	148	146	-1,4%	Mn	20	20	0,0%
Co	146	142	-2,7%	Co	16	4	-75,0%
Cu	144	142	-1,4%	Cu	12	4	-66,7%
Variação Média %			-1,1%	Variação Média %			-32,0%

Ressalta-se ainda que os métodos Rancimat, PetroOxy e P-DSC apresentaram respostas correlacionadas, mesmo se tratando de ensaios que fornecem resultados diferentes de cada estágio da oxidação, conforme ilustrado na Figura 2.9.

Eventos exotérmicos são observados por PDSC em relação ao início da etapa de propagação; a condutividade dos produtos secundários voláteis de oxidação é medido por Rancimat, sendo relacionado com a etapa de terminação; o tempo que

corresponde a 10% da redução da pressão de oxigênio é determinada pela PetroOxy, atribuído à etapa de propagação (DANTAS *et al.*, 2011).

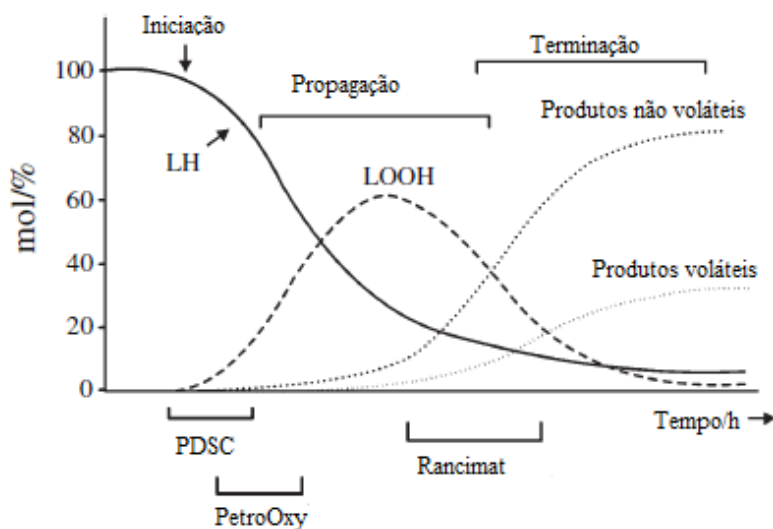


Figura 3.9 Sobreposição de vários passos das reações de oxidação do biodiesel.

Fonte: Ramalho *et al.* (2011).

#### 4. CONCLUSÃO

Pequenas concentrações dos metais  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  reduziram o período de indução do biodiesel de soja.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram os metais que tiveram efeito catalítico mais forte quando avaliados pelos métodos Rancimat, PetroOxy e P-DSC (Dinâmico e Isotérmico). Os metais  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  tiveram um comportamento diferenciado, apresentando um aumento do período de indução. As curvas dinâmicas de P-DSC mostram que o início do processo oxidativo do biodiesel é afetado pelo tipo do metal e a presença de metal promove o aumento das concentrações de radicais peróxidos acelerando os estágios posteriores do processo oxidativo. A presença de metais também acelera o processo de

polimerização do biodiesel quando submetido a temperaturas mais elevadas (250 - 300 °C). As curvas isotérmicas de P-DSC de biodiesel contendo metais apresentaram diminuição do HPOIT.

# CAPÍTULO 3



# **ESTUDO CINÉTICO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA USANDO MÉTODO ISOTÉRMICO**

## **1. INTRODUÇÃO**

As reações de oxidação do biodiesel são de natureza exotérmica, isto é, elas liberam calor à medida que a reação progride e a taxa de liberação de calor é proporcional à velocidade da reação (ULKOWSKI; MUSIALIK; LITWINIENKO, 2005; ASTM E 2070-08, 2008). Essas reações podem ser acompanhadas por análise térmica. O DSC é útil na medição do calor total de uma reação e na determinação da velocidade da reação em função do tempo ou da temperatura.

Estudos detalhados sobre estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel utilizando as técnicas DSC/P-DSC são descritos por Tan e Man (2002), Litwinienko (2005). Estas técnicas permitem utilizar o modo isotérmico ou não-isotérmico. Para os cálculos dos parâmetros cinéticos de oxidação utilizando o modo não-isotérmico, com taxas de aquecimento constante, a literatura (LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN, 1998; LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN; STUDZIKY, 1997; SIMON; KOLMAN, 2001; ADHVARYUA *et al.*, 2000) tem utilizado principalmente o método de Ozawa/Flynn/Wall, normatizado pela ASTM E 698 (2011). Os estudos de modelagem cinética utilizando o método isotérmico são obtidos normalmente a partir do tempo de indução oxidativa na respectiva temperatura constante (RODRIGUES *et al.*, 2009; PARDAUIL *et al.*, 2011; LITWINIENKO, 2001; SBIRRAZZUOLI; GIRAULT; ELÉGANT, 1997).

As reações por DSC/P-DSC podem ser representadas na forma das equações (ASTM E 2070-08, 2008; SIMON; KOLMAN, 2001):

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (37)$$

$$f_1(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (38)$$

onde  $\alpha$  é conversão da reação e  $f(\alpha)$  é a função de conversão. A constante  $k$ , que descreve as alterações na velocidade da reação como uma função da temperatura, e os parâmetros cinéticos de primeira ordem são normalmente expressos pela equação Arrhenius (LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN; STUDZIKY, 1997; SIMON; KOLMAN, 2001):

$$k(T) = Ze^{-Ea/RT} \quad (39)$$

em que,  $Z$  é um fator pré-exponencial,  $Ea$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

A oxidação de ácidos graxos sob excesso de oxigênio (pressão maior que 13 kPa) pode ser assumida como uma reação de primeira ordem aparente (pseudo primeira ordem), devido à elevada concentração de oxigênio em comparação com a quantidade de óleo presente na amostra. (LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN; STUDZIKY, 1997; OSTROWSKA-LIGEZA *et al*, 2010).

Dados cinéticos são essenciais para predizer a estabilidade oxidativa de biodiesel em diferentes temperaturas de processamento, condições armazenamento e distribuição (TAN *et al.*, 2011) Nesse sentido, objetiva-se investigar a aplicação do P-DSC no modo isotérmico, segundo a norma ASTM E 2070 – 08, na determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do biodiesel de soja na presença dos sais de ferro, manganês, cobre, cromo e cobalto. Estudos foram realizados com biodiesel utilizando P-DSC no modo isotérmico (RODRIGUES et

al, 2009) mas nenhum trabalho foi realizado com biodiesel na presença de metais, nem utilizando os métodos indicados na norma ASTM E 2070 – 08.

## **2. EXPERIMENTAL**

O biodiesel foi obtido conforme a metodologia aplicada no capítulo II. Foram adicionados nitratos metálicos de ferro, cromo, manganês, cobalto e cobre na concentração de  $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$  ao biodiesel.

As amostras de biodiesel contendo metal foram analisadas em um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Instruments, modelo DSC 2920. As curvas calorimétricas foram obtidas nas temperaturas de isotermas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C, com pressão de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio. Para tanto, foi utilizada a seguinte programação de aquecimento: a taxa de aquecimento inicial de  $10 \text{ °C min}^{-1}$  foi mantida até 10 °C abaixo do patamar, seguida por uma taxa de  $2 \text{ °C min}^{-1}$ , até atingir a isoterma, em atmosfera de nitrogênio com pressão 700 kPa. Quando a temperatura de isoterma foi atingida o nitrogênio foi substituído pelo oxigênio, mantendo-se a pressão, com tempo estimado de 2 minutos para a troca dos gases.

Os parâmetros cinéticos foram determinados seguindo a metodologia da norma ASTM E 2070 – 08 - Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods. Essa norma aborda três métodos A, B e C.

### **2.1. Método A**

Para cada experimento isotérmico, foi integrada a área total da curva de modo a obter o calor total da reação ( $\Delta H$ ), em J/g. Os tempos que correspondem a

10 e 90% da área da curva foram identificados. Depois, foi selecionado um intervalo de tempo que forneceu 10 intervalos igualmente espaçados. Para cada um dos intervalos de tempo foi determinada a taxa de reação ( $dH/dt$ ) em W/g, o calor da reação completada ( $\Delta H_c$ ) em J/g, e do calor da reação remanescente ( $\Delta H_r$ ) em J/g, como ilustrado na Figura 4.1.

Para cada área fracionada obtida, foi determinada a fração convertida ( $\alpha$ ), a fração remanescente ( $1-\alpha$ ) e a taxa de reação ( $d\alpha/dt$ ) usando as seguintes equações:

$$\alpha = \Delta H_c / \Delta H \quad (40)$$

$$(1 - \alpha) = \Delta H_r / \Delta H \quad (41)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{dH_r}{dt} \right) / \Delta H \quad (42)$$

A partir desses valores, foi construído o gráfico de  $\ln [d\alpha/dt]$  versus  $\ln [1-\alpha]$  (equação 43) e o valor de  $\ln [k(T)]$  foi obtido pela interseção da regressão linear com o eixo y. O gráfico  $\ln [k(T)]$  versus  $(1/T)$  (equação 27) foi plotado e o valor da energia de ativação foi determinado.

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln [K(T)] + n \ln [1 - \alpha] \quad (43)$$

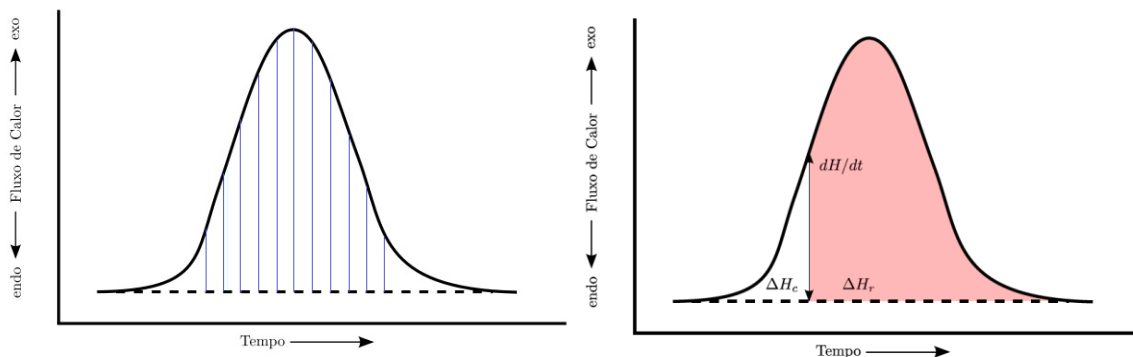


Figura 4.1. Curva de fluxo de calor versus tempo. Fonte:ASTM E 2070-08 adaptado (2008).

## 2.2. Método B

Determinou-se o Tempo de indução oxidativa a altas pressões (HPOIT) (Figura 3.2) e um gráfico do  $\ln$  (HPOIT) versus  $1/T$  foi construído para determinar a energia de ativação.

$$\ln[HPOIT] = \frac{E}{RT} + c \quad (44)$$

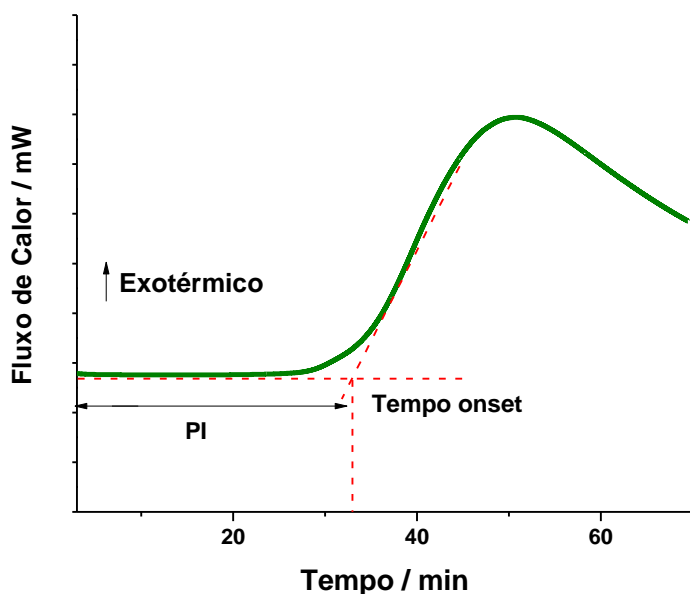


Figura 4.2. Gráfico de determinação do HPOIT. Fonte: Autor.

## 2.3. Método C

Para cada curva térmica foi registrada a velocidade de reação ( $dH/dt$ ) em W/g no ponto máximo do pico (Figura 4.3). O gráfico de  $\ln[dH/dt]$  versus  $1/T$  foi construído.

$$\ln \left[ \frac{dH}{dt} \right] = -\frac{E}{RT} + c \quad (45)$$

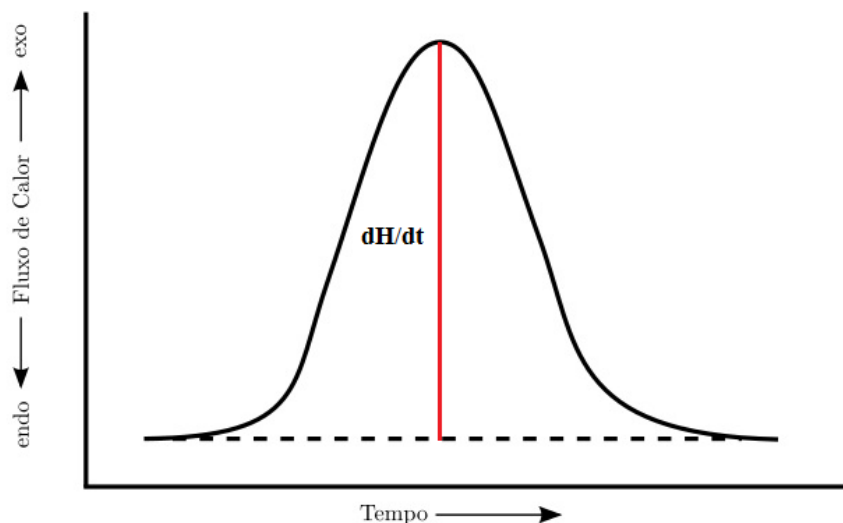


Figura 4.3. Determinação do fluxo de calor máximo da transição exotérmica sob temperatura constante. Fonte: ASTM E 2070-08 adaptado (2008).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As curvas P-DSC (Figura 4.4) nas isotermas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C mostram a relação entre o processo oxidativo e temperatura, ou seja, aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido à maior quantidade de energia absorvida, que resulta no rompimento mais rápido da ligação do hidrogênio alílico da molécula do éster insaturado e no aumento das reações de oxi-redução influenciadas pelos íons metálicos. Isso resulta na formação de um número maior de radicais susceptíveis à reação com o oxigênio molecular, desencadeando o processo oxidativo em um menor intervalo de tempo em relação às temperaturas inferiores.

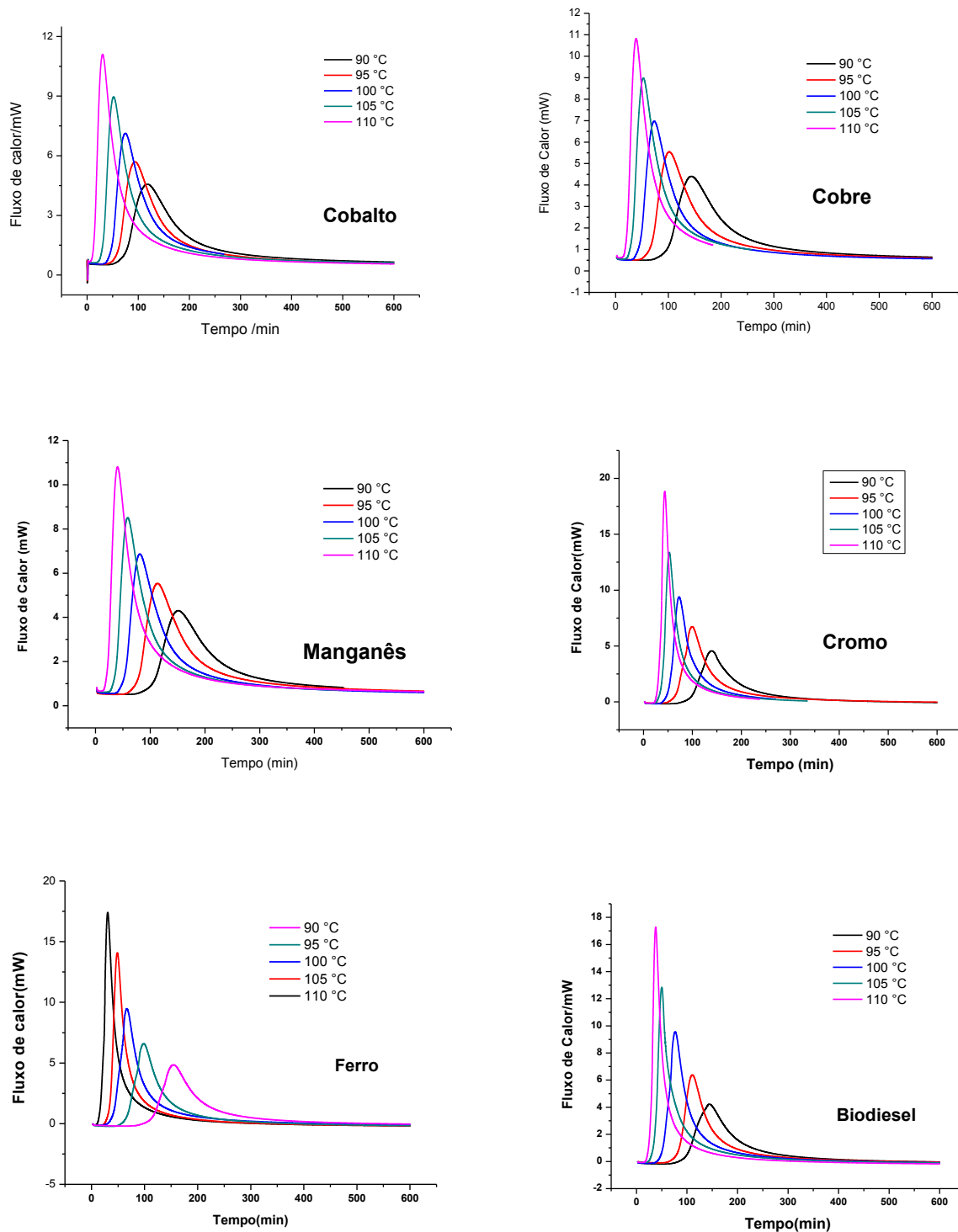
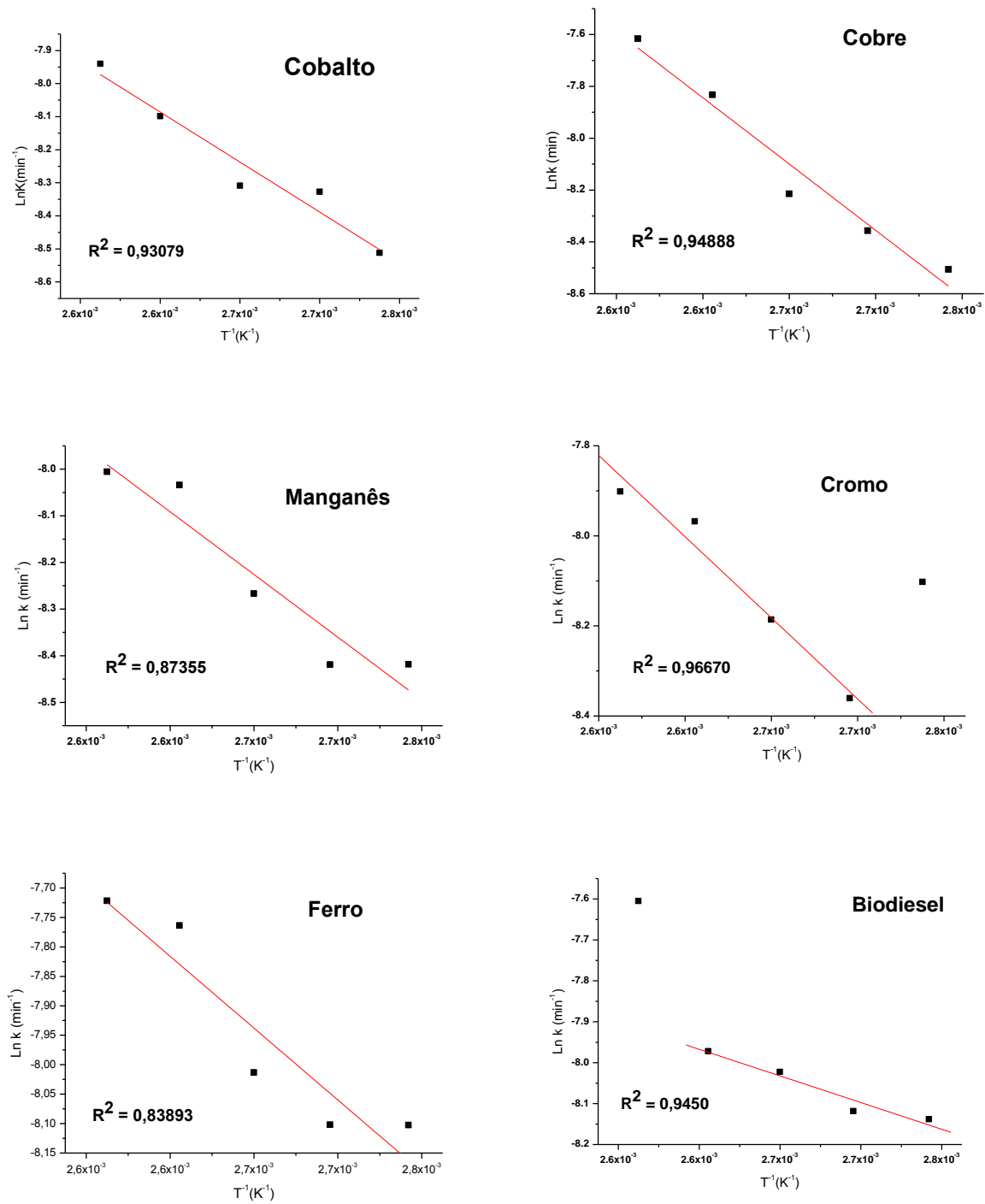


Figura 4.4. Curvas isotermas de P-DSC nas temperaturas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C.

A partir dessas curvas (Figura 4.4) foi possível estudar os três métodos sugeridos pela norma ASTM E2070 – 08.

Os resultados referentes ao método A são mostrados na Figura 4.5. Este método engloba uma quantidade maior de pontos da curva, obtendo um delineamento de todo o processo oxidativo. No entanto, as curvas  $\ln [k(T)] \times (1/T)$  obtidas por esse método não apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo linear sugerido pela norma.

Para cada curva, foi selecionado um intervalo de tempo que forneceu 10 intervalos igualmente espaçados no intervalo correspondente a 10 e 90% da área da curva. Observa-se que a maioria dos pontos cai sobre a cauda da curva (Figura 4.6), indicando que o processo oxidativo atinge um ponto máximo com maior rapidez e depois há uma diminuição da velocidade devido à formação dos produtos estáveis.



C

Figura 4.5. Curvas  $\ln k$  versus  $T^{-1}$  obtidas pelo método A.

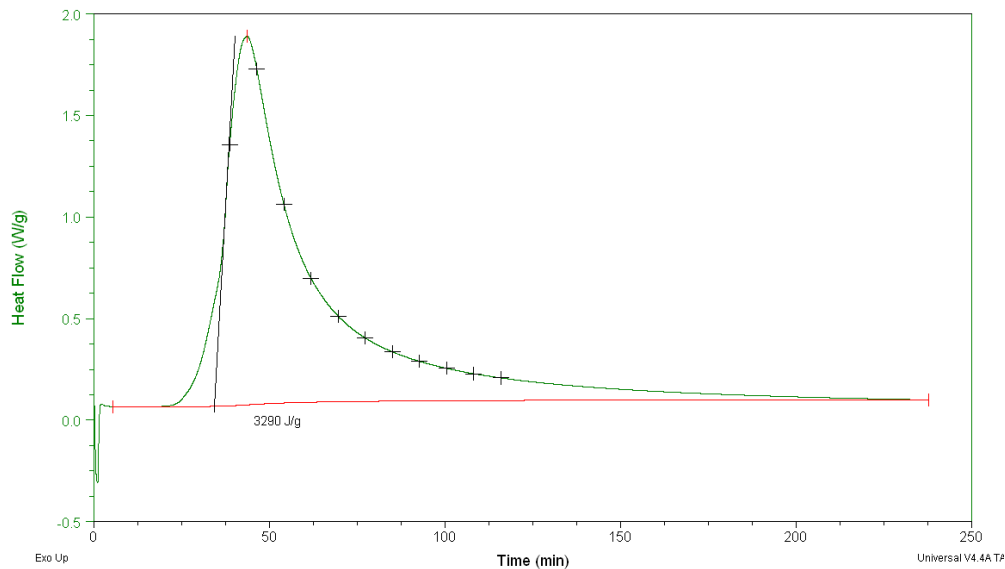


Figura 4.6. Identificação dos intervalos de tempo nas curvas de P-DSC.

O método B (Figura 4.7) utiliza os dados HPOIT de cada curva. Este método é o mais usual em relação aos outros sugeridos pela norma ASTM E2070 – 08. Os pesquisadores Tan *et al.* (2011) e Rodrigues *et al.* (2009) utilizaram, em seus estudos, os valores do tempo de indução oxidativa para obter os parâmetros cinéticos dos óleos ou biodiesel.

Esse método apresentou um bom ajuste, com exceção da amostra contendo íons de cobalto que apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,85715. Para as demais amostras o  $R^2$  foi maior que 0,95. Isto significa que mais que 95% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão linear.

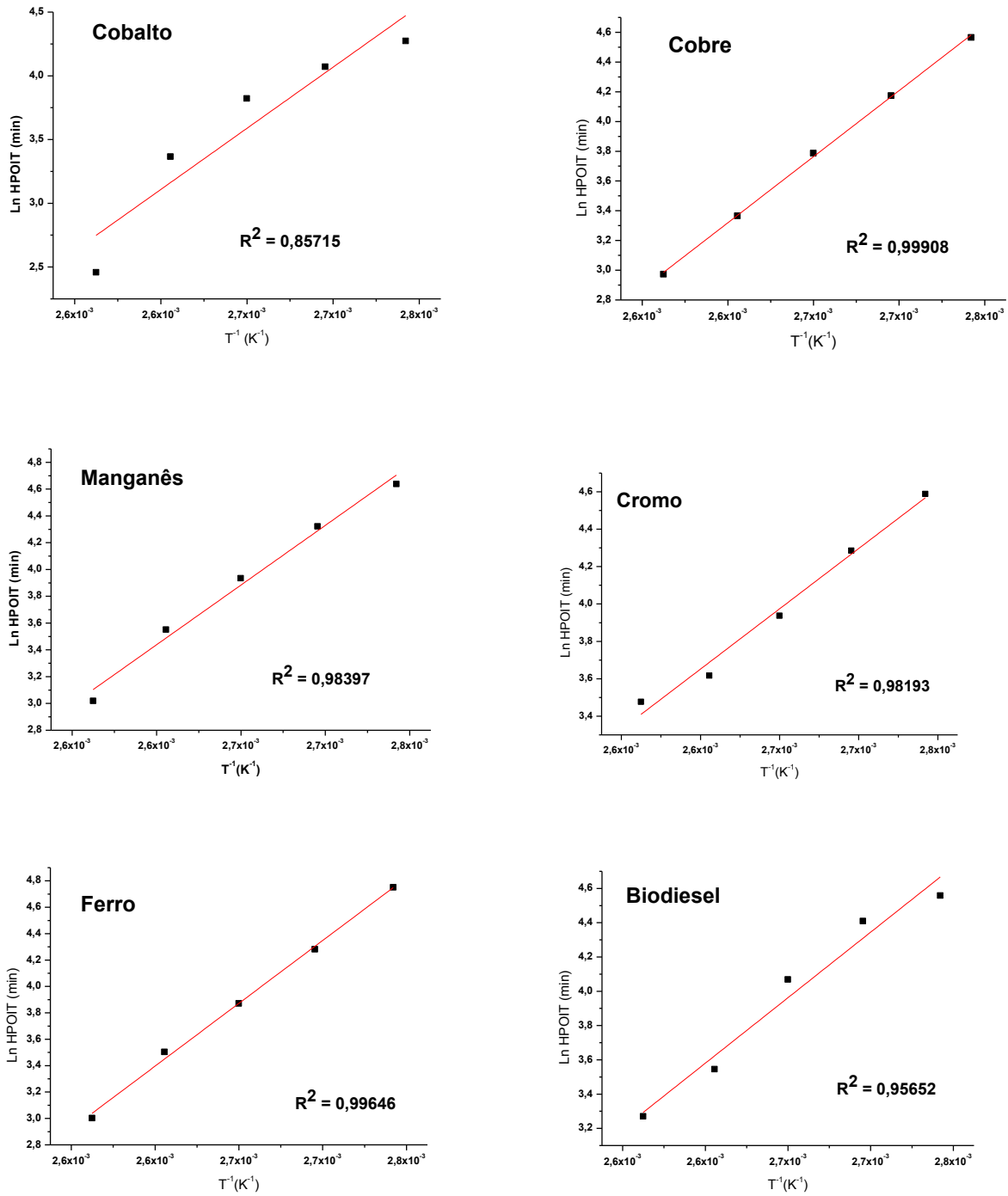


Figura 4.7. Curvas Ln HPOIT versus T<sup>-1</sup>.

O método C é baseado na velocidade de reação ( $dH/dt$ ) no ponto máximo do pico. Mesmo sendo um método pouco utilizado na literatura, foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos métodos A e B, com coeficiente de determinação  $R^2 > 0,99$  (Figura 4.8). Portanto, mais que 99% da variação total em torno da média pode ser explicada pelo método linear.

A partir das avaliações dos ajustes das curvas para os três métodos, o método A foi descartado para o cálculo da energia de ativação. Na

Tabela 4.1 são apresentados os dados de energia de ativação obtidos pelos métodos B e C.

Os valores de energia obtidos são da mesma ordem de grandeza aos encontrados na literatura. A energia de ativação obtida por Liwinienko e colaboradores (1997) do ácido linoleico puro foi de  $70,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a obtida por Rodrigues (2009) foi de  $150,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para o biodiesel de algodão.

As energias de ativação dos bioidiéseis contendo íons de cobalto, cobre e manganês, obtidas pelo método C, apresentaram valores semelhantes. Esses resultados corroboram os resultados encontrados por outros métodos de avaliação da estabilidade oxidativa como Rancimat, PetroOxy e P-DSC dinâmico (capítulos II e III), em que os íons de cobre, cobalto e manganês pertencem ao mesmo grupo, com maior efeito catalítico. O mesmo é observado para os íons de ferro e cromo, que possuem energias de ativação semelhantes e que pertencem a um grupo com menor efeito catalítico.

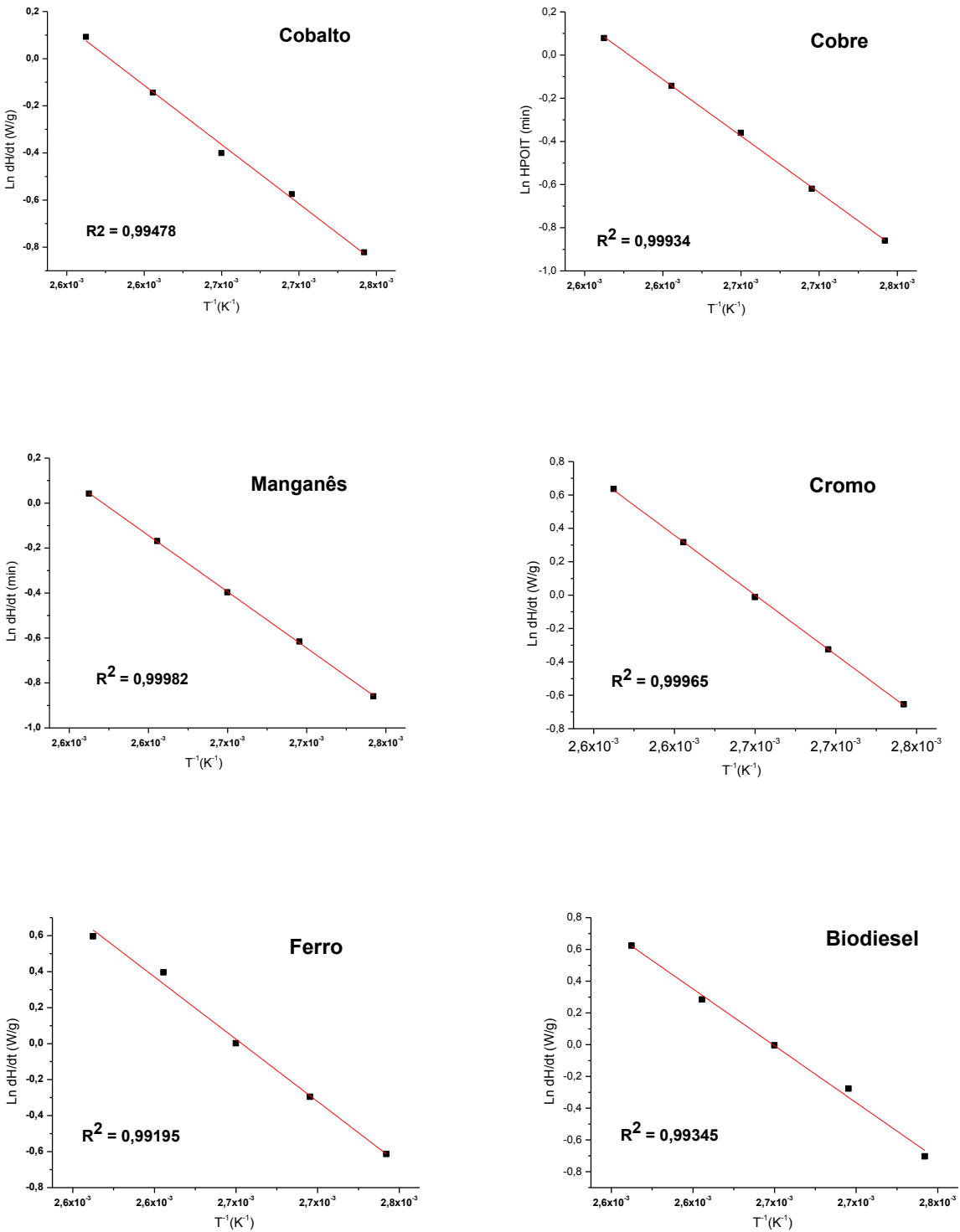


Figura 4.8. Curvas  $\ln dH/dt$  versus  $T^{-1}$ .

Tabela 4.1. Energia de ativação obtida pelos métodos B e C.

Amostras	Método B Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Método C Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Cobalto</b>	99,8±20,0	52,2 ± 1,9
<b>Cobre</b>	92,4 ± 1,4	54,5 ± 0,7
<b>Manganês</b>	92,6 ± 5,9	52,1 ± 0,3
<b>Cromo</b>	67,0 ± 4,5	74,5 ± 0,7
<b>Ferro</b>	98,9 ± 2,9	72,0 ± 3,2
<b>Biodiesel</b>	79,4 ± 8,4	74,4 ± 3,0

#### 4. CONCLUSÃO

As curvas isotérmicas apresentaram aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. As modelagens cinéticas pelos métodos B e C apresentaram bons ajustes lineares, com resultados satisfatórios de energia de ativação. O método C apresentou o melhor ajuste, com coeficiente de determinação maior que 0,99 para todas as amostras. Os valores de energia ativação obtidos pelo método C estão de acordo com o efeito catalítico observado por outros métodos de avaliação da estabilidade oxidativa, no qual os íons cobalto, cobre e manganês são mais ativos no processo oxidativo em relação aos íons de ferro e cromo.

# CAPÍTULO 4



## AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

### RESUMO

Antioxidantes sintéticos e naturais são utilizados na indústria de alimentos e de biodiesel com objetivo de aumentar o tempo de vida útil desses produtos. O método analítico oficial utilizado para determinar a estabilidade à oxidação dos biodieseis, óleos e gorduras é o Rancimat, normatizado pela EN 14112. Por este método, as amostras são submetidas a tempos prolongados na temperatura de 110 °C. Entretanto, alguns antioxidantes volatizam-se ou decompõe-se a temperaturas iguais ou inferiores à do método, levando a falsos resultados de eficiência antioxidante. Portanto, foram utilizadas as técnicas de análise térmica TG/DTA nos modos dinâmico e isotérmico (110 °C) para avaliar a estabilidade térmica de antioxidantes comerciais. Os antioxidantes sintéticos apresentaram a seguinte ordem de maior resistência térmica: PG > TBHQ > BHA > BHT. O BHT, BHA e TBHQ apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica menor que 110 °C, volatilizando-se nas primeiras horas de análises. Os antioxidantes naturais tiveram boa resistência térmica:  $\alpha$ -tocoferol > ácido caféico > ácido ferúlico > ácido gálico. Os antioxidantes com propriedades quelantes apresentam a seguinte ordem de estabilidade térmica: ácido ascórbico > ácido cítrico > EDTA. O ácido gálico e o EDTA apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica menor que 110 °C.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras que possuem alto teor de ácidos graxos insaturados são altamente susceptíveis à degradação oxidativa. A exposição ao ar, calor, luz e contaminantes metálicos pode causar auto-oxidação (CHIRINOS *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011). Este processo produz vários compostos como aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos, polímeros que modificam as propriedades dos produtos (WANG *et al.*, 2011). O biodiesel, por ser derivado de óleos e gorduras está propenso ao processo oxidativo devido à presença de ésteres poli-insaturados em sua composição (JAIN; SHARMA, 2011a). Desta forma, o processo oxidativo do biodiesel durante o armazenamento afetará as propriedades físico-químicas do combustível, podendo causar problemas no funcionamento do motor (MAIA *et al.*, 2011).

Para estender o período de indução da oxidação ou diminuir a taxa de oxidação, são utilizados antioxidantes (CHIRINOS *et al.*, 2011). O uso destes produtos e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados (ALMEIDA *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2006; YETTELLA; HENBEST, 2011; RAMALHO; JORGE, 2006) e estes podem ser classificados como primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, quelantes e antioxidantes mistos (MAIA, *et al.*, 2011; RAMALHO; JORGE, 2006). Os primários promovem a remoção ou a inativação de radicais livres durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de hidrogênio, interrompendo a reação em cadeia (JAIN; SHARMA, 2011a; MAIA, *et al.*, 2011; RAMALHO; JORGE, 2006). Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada (RAMALHO; JORGE, 2006).

BHA, BHT, PG e TBHQ são os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria (RAMALHO; JORGE, 2006; GUZMAN *et al.*, 2009). Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis e os ácidos fenólicos (WOJDYLO; OSZMIANSKI; CZEMERYYS, 2007; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). Os agentes quelantes mais comuns são ácido cítrico e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA) (RAMALHO; JORGE, 2006; WYRZYKOWSKI *et al.*, 2011). Atualmente, os mesmos antioxidantes utilizados em óleos e gorduras têm sido estudados e comercializados para o biodiesel (MITTELBAACH; SCHOBBER, 2003; JAIN; SHARMA, 2011e; XIN; IMAHARA; SAKA, 2009; KARAVALAKIS; STOURNAS, 2010; WAYNICK, 2005).

Maia *et al.* (2011) avaliaram a estabilidade do biodiesel de soja quando aditivados com BHA, BHT e TBHQ puros e com misturas pelo planejamento centróide simplex. Os resultados revelaram que os três oxidantes empregados separadamente e a mistura ternária apresentaram período de indução acima de 6 h, a 110 °C e o BHA e TBHQ apresentaram maior eficiência de proteção.

Diversos autores (MEDINA *et al.*, 2012; MICHOTTE *et al.*, 2011) realizaram estudos visando verificar o potencial antioxidante dos ácidos fenólicos, com o objetivo de substituir os antioxidantes sintéticos, largamente utilizados na conservação de alimentos lipídicos. Os compostos fenólicos têm se destacado como poderoso antioxidante contra a deterioração oxidativa de ácidos graxos poliinsaturados. Dentre estes, o ácido cafeico e o ferúlico são amplamente reconhecidos como eficientes antioxidantes (MEDINA *et al.*, 2012, SANTOS *et al.*, 2011).

O método analítico oficial utilizado para determinar a estabilidade a oxidação dos biodieseis, óleos e gorduras é o Rancimat normatizado pela EN 14112 (2003)

que mensura o Período de Indução (PI). Por este método, as normas norte-americana (ASTM D 6751-11b, 2011) e européia (EN 14214, 2010) especificam o limite mínimo que o biodiesel deve resistir a oxidação de 3 e 6 horas, respectivamente.

Estes estudos mostram a utilização do método Rancimat para otimizar a quantidade de antioxidante necessária para atingir os limites especificados pelos padrões internacionais para comercialização dos produtos (MAIA *et al.*, 2011; JAIN; SHARMA, 2011e). Por este teste, o processo de oxidação é acelerado pela ação da temperatura e do oxigênio do ar. A amostra é aquecida a 110 °C e injetado ar no volume de 10 L/h e os produtos formados pela oxidação são carreados para uma célula de condutividade contendo água deionizada. O tempo de indução é determinado pelo o ponto de inflexão da curva de condutividade (JAIN; SHARMA, 2010b).

Desta forma, os antioxidantes são submetidos a tempos prolongados na temperatura de 110 °C. Alguns desses antioxidantes podem volatilizar ou se decompor a esta temperatura, levando a falsos resultados de PI (WAYNICK, 2005; SANTOS *et al.*, 2011). Portanto, este trabalho tem como objetivo analisar o perfil térmico dos antioxidantes comerciais e determinar a temperatura inicial de decomposição e o tempo que o antioxidante leva para se decompor/volatilizar a 110°C.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. Antioxidantes**

Foram avaliados, neste trabalho, os antioxidantes: TBHQ [2-(1,1-dimetiletil)-1,4-dihidroxibenzeno], BHT [2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol], BHA [2-(1,1-

dimetiletil)-4-metoxifenol], PG [3,4,5-trihidroxibenzoato de propila],  $\alpha$ -tocoferol, ácido gálico, ácido caféico, ácido ferulico, ácido ascórbico, ácido cítrico e EDTA.

## **2.2. Análise Térmica**

As curvas termogravimétricas (TG) no modo não isotérmicas foram obtidas em um Analisador Térmico da Shimadzu, Simultaneous DTA-TG, modelo DTG-60 H, em atmosfera de ar sintético, na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com aproximadamente 10 mg de amostra, no intervalo de temperatura de 25-1000  $^{\circ}\text{C}$ . Foram obtidas simultaneamente as curvas de análise térmica diferencial (DTA).

As amostras que apresentaram variação de massa no método não isotérmico até a temperatura de 110  $^{\circ}\text{C}$ , foram analisadas pelo método isotérmico. As curvas TG no modo isotérmico foram obtidas em um Analisador Térmico da Shimadzu, Simultaneous DTA-TG, modelo DTG-60 H, em atmosfera de ar sintético, com aproximadamente 10 mg de amostra, na temperatura de 110  $^{\circ}\text{C}$ .

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Antioxidantes sintéticos**

Os antioxidantes sintéticos estudados neste trabalho, BHA, BHT, TBHQ e PG (Figura 5.1) são os mais utilizados em biodiesel e na indústria de alimentos. A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre inibindo o processo oxidativo (JAIN; SHARMA, 2011f).

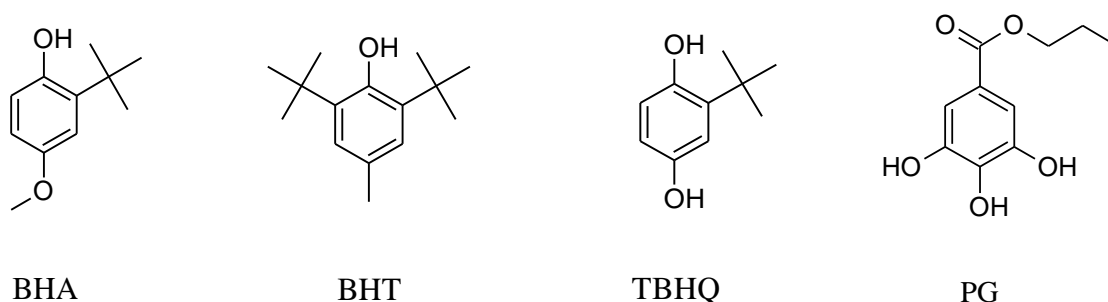


Figura 5.1. Estrutura dos antioxidantes sintéticos.

As curvas termogravimétricas, no método dinâmico (Figura 4.2a-4.2c), do BHA, BHT e TBHQ iniciaram a perda de massa em temperatura menor que 100 °C (Tabela 4.1) e apresentaram uma única etapa de decomposição térmica. Na temperatura de 250 °C, houve total volatilização/decomposição desses três antioxidantes. O PG (Figura 4.2 d), sintetizado a partir do propanol e ácido gálico, foi o que apresentou perfil térmico diferenciado com maior resistência térmica (temperatura inicial de decomposição de 184 °C) e duas etapas de decomposição.

As curvas DTA (Figura 4.2a-4.2c) do BHA, BHT e TBHQ apresentaram duas transições endotérmicas. A primeira transição endotérmica pode ser atribuída à fusão dos antioxidantes por não apresentar nenhuma variação de massa e a segunda transição é atribuída à volatilização e/ou decomposição (Tabela 4.2). Para o PG (Figura 4.2d), foram evidenciadas duas transições endotérmicas, a primeira transição endotérmica pode ser atribuída à fusão do PG e a segunda atribuída a volatilização e decomposição, seguida de um transição exotérmica atribuída ao processo de combustão do composto formado em altas temperaturas.

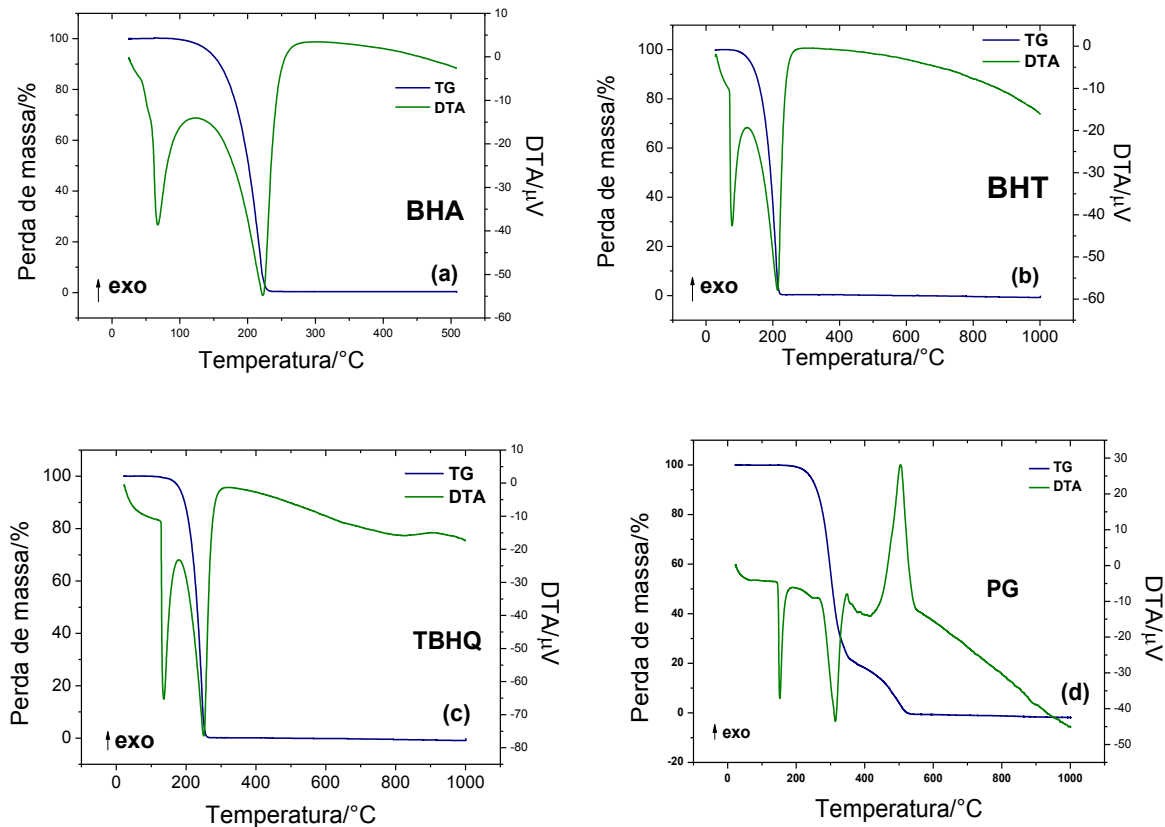


Figura 5.2. Curvas TG/DTA dinâmicas (a) BHA (b) BHT (c) TBHQ (d) PG.

A Figura 5.3 mostra o perfil térmico a 110 °C para os antioxidantes BHA, BHT e TBHQ. O tempo para que toda amostra de BHT volatilizasse 100 % foi de 90 minutos, para o BHA foi de 155 minutos e o TBHQ foi 1500 minutos (Tabela 4.1). A ordem de maior resistência térmica,  $PG > TBHQ > BHA > BHT$ , corrobora com os dados de proteção antioxidante obtido pelo método de oxidação acelerada Rancimat mostrado na literatura (MAIA *et al*, 2011; JAIN; SHARMA, 2011e). Isso evidencia que é necessário conhecer o perfil térmico dos antioxidantes, pois a utilização de métodos acelerados, dependendo das condições de análise utilizadas, pode levar a resultados não confiáveis.

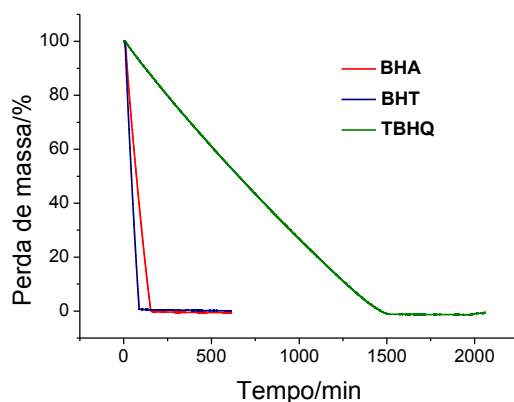


Figura 5.3. Curvas TG isotérmicas do BHA, BHT e TBHQ.

Tabela 5.1. Valores obtidos das curvas TG dinâmicas e isotérmicas.

Antioxidantes	Dinâmicas			Isotérmica a 110 °C	
	Etapas	Temperatura/°C	$\Delta m/\%$	Tempo/min	$\Delta m/\%$
BHA	1 <sup>a</sup>	85-239	100	155	100
BHT	1 <sup>a</sup>	71-235	100	90	100
TBHQ	1 <sup>a</sup>	98-272	100	1500	100
PG	1 <sup>a</sup>	184-388	81	-	-
	2 <sup>a</sup>	388-549	19		

Tabela 5.2. Valores obtidos das curvas DTA.

Antioxidantes	DTA		
	Transição	Processo	Temperatura/°C
BHA	1 <sup>a</sup>	endo	68
	2 <sup>a</sup>	endo	222
BHT	1 <sup>a</sup>	endo	78
	2	endo	214
TBHQ	1 <sup>a</sup>	endo	136
	2 <sup>a</sup>	endo	250
PG	1 <sup>a</sup>	endo	152
	2 <sup>a</sup>	endo	314
	3 <sup>a</sup>	exo	504

Estes resultados mostram que BHT e BHA irão volatilizar durante as primeiras horas de análises para testes acelerados, como no método Rancimat a 110 ° C. Esta volatilização também foi enfatizada por Karavalakis e Stournas (2010). Assim, sugere-se modificar o método normatizado para temperaturas menores. Pode-se também utilizar os métodos de petroOxy e P-DSC que realizam o ensaio sob pressão (ARAÚJO *et al.*, 2011, DANTAS *et al.*, 2011). Estes métodos já vêm sendo discutidos na literatura como método alternativo ao Rancimat, com a vantagem de serem mais rápidos e no caso do P-DSC por necessitar de pequenas quantidades de amostras (MOSER, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2009).

Outra problemática é a utilização desses antioxidantes em óleos de frituras, pois, quando submetidos ao stress térmico não oferecem proteção antioxidante aos óleos vegetais nas temperaturas de frituras.

Além disso, a segurança desses antioxidantes sintéticos tem sido questionada devido aos seus efeitos tóxicos e carcinogênicos em animais e humanos. O TBHQ, por exemplo, não é permitido no Canadá e na Comunidade Econômica Européia pelo motivo de reduzir o nível de hemoglobina e a hiperplasia de células basais (RAMALHO; JORGE, 2006). Portanto, a alta volatilidade e instabilidade destes antioxidantes sintéticos em altas temperaturas têm levado a indústria a procurar por antioxidantes naturais (CHIRINOS *et al.*, 2011).

- **Antioxidantes naturais**

Os antioxidantes naturais mais utilizados são tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas (Figura 4.4).

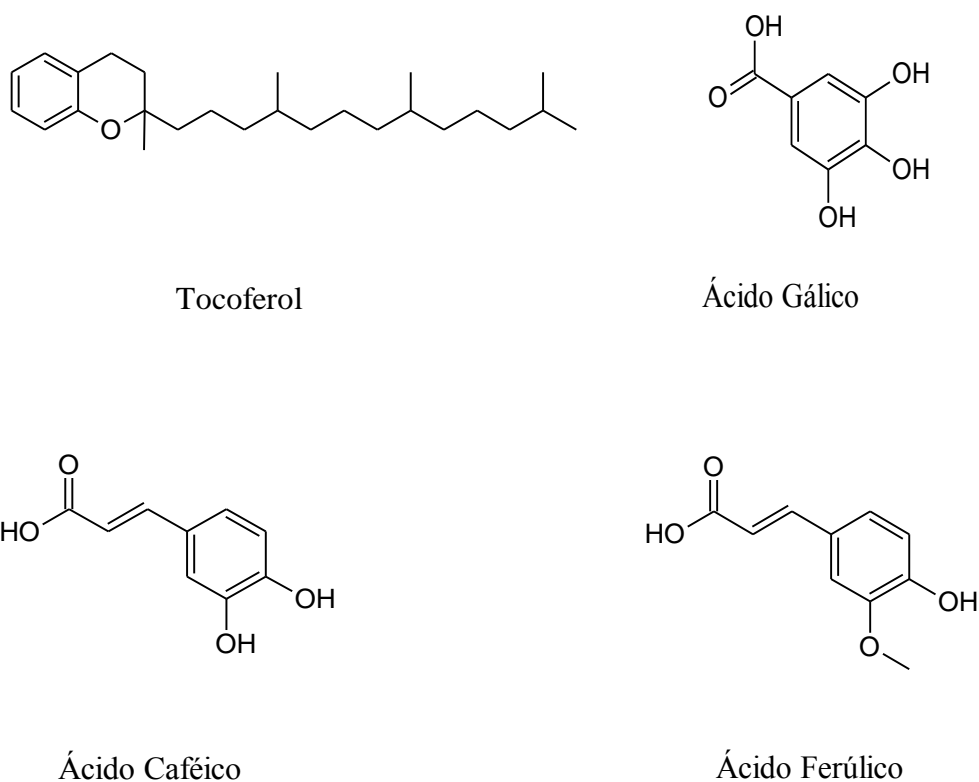


Figura 5.4. Estrutura dos antioxidantes.

O perfil termogravimétrico para o  $\alpha$ -tocoferol (Figura 5.5) apresentou temperatura inicial de perda de massa de 199 °C com três etapas de variação de massa, sendo a primeira a mais significativa, que pode estar associada ao processo endotérmico de decomposição e/ou volatilização da amostra, evidenciado na curva de análise térmica diferencial. Este antioxidante apresentou boa resistência térmica podendo ser utilizados em ensaios acelerados de oxidação.

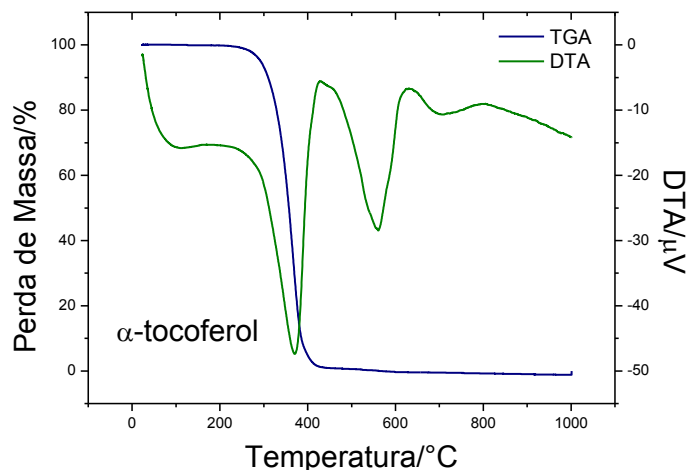


Figura 5.5. Curvas TG/DTA dinâmicas do  $\alpha$ -tocoferol.

### 3.2. Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos caracterizam-se pela presença de um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, que conferem propriedades antioxidantes (RAMALHO; JORGE, 2006).

O ácido gálico (Figura 4.6a) apresentou temperatura inicial de decomposição térmica de 68 °C equivalente à perda de massa de 9% (Tabela 4.3). No modo isotérmico a 110 °C (Figura 4.6b), o tempo necessário para o ácido gálico perder os 9 % de massa foi de 13 minutos, mantendo-se estável por 10 horas.

Este primeiro evento de perda de massa é atribuído ao teor de água de acordo com Galves e colaboradores (1996). Esses autores também argumentaram que o ácido gálico sofre uma descarboxilação fácil e térmica para produzir pirogallol. O segundo evento, em 213 °C, corresponde à liberação de dióxido de carbono após aquecimento. O terceiro evento, a 316 °C, provavelmente corresponde à maior

perda de grupos hidroxila. Finalmente, o quarto pico corresponde à decomposição residual de ácido gálico (GALVES; FECHTAL; RIEDL, 1996).

Estes resultados mostram que em testes acelerados, como o método padrão Rancimat a 110 °C, o ácido gálico volatiliza dentro de alguns minutos de análise, mas provavelmente mantém a sua atividade antioxidante.

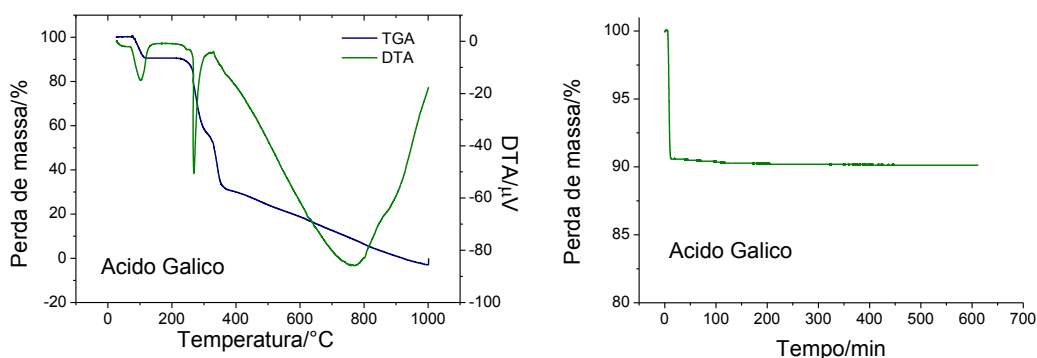


Figura 5.6. Ácido Gálico (a) Curvas TG/DTA dinâmicas (b) Curva TG isotérmica a 110 °C.

Os perfis térmicos dos ácidos caféico e ferrúlico (Figura 5.7) apresentaram, respectivamente, 3 e 4 etapas de decomposição térmica, com temperatura inicial de perda de massa de 170 °C para o caféico e 147 °C para o ferrúlico (Tabela 4.3).

Os ácidos fenólicos apresentaram a seguinte estabilidade térmica: ácido caféico > ácido ferrúlico > ácido gálico.

Os ácidos fenólicos apresentam boa eficiência antioxidante, agem como sequestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (GALVES; FECHTAL; RIEDL, 1996). Estudos mostram a ação de dois sítios de potencial quelação, o catecol e os grupos carboxilato (BOILET; CORNARD; LAPOUGE, 2005; CORNARD; LAPOUGE, 2004).

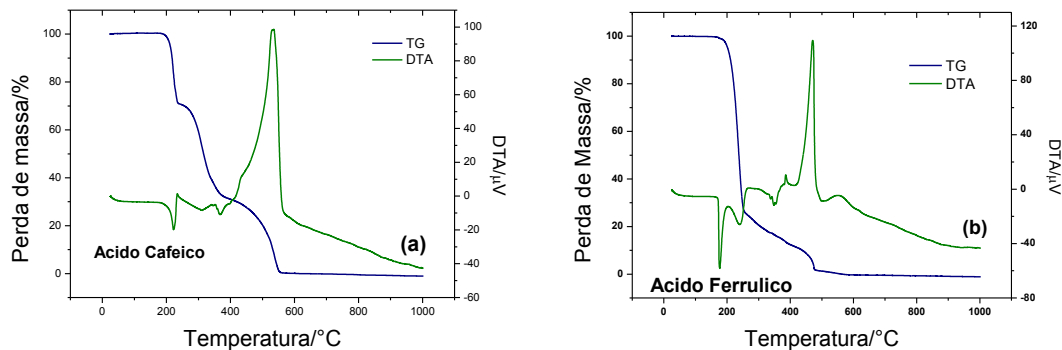


Figura 5.7. Curvas TG/DTA dinâmicas do ácido caféico (a) e ácido ferrúlico (b).

Tabela 5.3. Valores obtidos das curvas TG/ DTA.

Antioxidantes	TG - Dinâmicas			DTA		
	Etapas	Temperatura/°C	$\Delta m/\%$	Transição	Processo	T/°C
$\alpha$ -tocoferol	1 <sup>a</sup>	199-432	99	1 <sup>a</sup>	endo	371
	2 <sup>a</sup>	432-800	1	2 <sup>a</sup>	endo	561
				3 <sup>a</sup>	endo	707
Ácido Gálico	1 <sup>a</sup>	68-123	9	1 <sup>a</sup>	endo	102
	2 <sup>a</sup>	213-311	34	2 <sup>a</sup>	endo	268
	3 <sup>a</sup>	311-375	25	3 <sup>a</sup>	endo	766
	4 <sup>a</sup>	375-996	32			
Ácido Ferrúlico	1 <sup>a</sup>	147-268	75	1 <sup>a</sup>	endo	177
	2 <sup>a</sup>	268-407	12	2 <sup>a</sup>	endo	240
	3 <sup>a</sup>	407-492	11	3 <sup>a</sup>	endo	348
	4 <sup>a</sup>	492-606	2	4 <sup>a</sup>	exo	386
				5 <sup>a</sup>	exo	471
				6 <sup>a</sup>	exo	553
Ácido caféico	1 <sup>a</sup>	170-246	30	1 <sup>a</sup>	endo	222
	2 <sup>a</sup>	246-394	39	2 <sup>a</sup>	endo	312
	3 <sup>a</sup>	394-570	31	3 <sup>a</sup>	endo	368
				4 <sup>a</sup>	exo	535

### 3.3. Desativadores de metais

Vários compostos como ácido cítrico, EDTA e ácido ascórbico (

Figura 5.8) são comumente usados para aumentar a vida útil de alimentos contendo lipídios devido às suas propriedades quelantes.

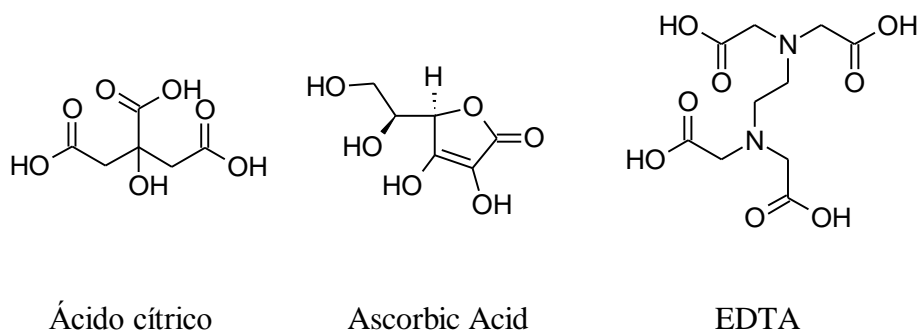


Figura 5.8. Estrutura dos quelantes avaliados no presente trabalho.

A Figura 5.9 mostra o perfil térmico do ácido cítrico, ácido ascórbico e EDTA. O ácido cítrico e ácido ascórbico apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica maior que 110 °C. A temperatura inicial de decomposição do EDTA foi de 90 °C apresentando perda de massa de 10 % na primeira etapa. No método isotérmico a 110 °C, o EDTA demorou 60 minutos para volatilizar os 10%.

Portanto, o ácido cítrico e o ácido ascórbico mostram-se resistentes ao método Rancimat, sendo que os quelantes apresentam a seguinte ordem de estabilidade térmica: ácido ascórbico > ácido cítrico > EDTA.

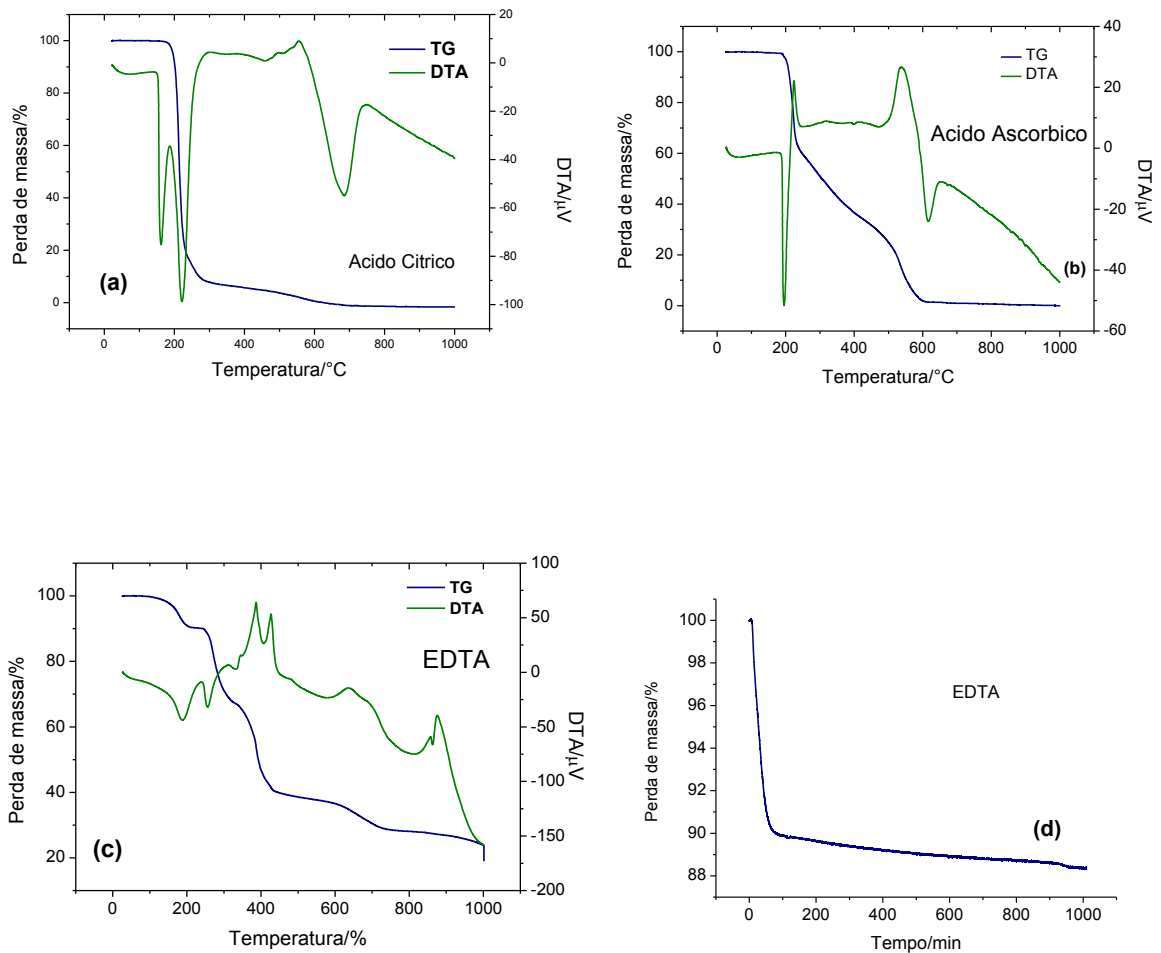


Figura 5.9. Curvas TG/DTA dinâmicas (a) Ácido cítrico (b) Ácido ascórbico (c) EDTA e TG isotérmica (d) EDTA.

Tabela 5.4. Valores obtidos das curvas TG/ DT.

Antioxidantes	Dinâmicas			DTA		
	Etapas	T/°C	$\Delta m/\%$	Transição	Processo	T/°C
Ácido Cítrico	1 <sup>a</sup>	148-310	92	1 <sup>a</sup>	endo	162
	2 <sup>a</sup>	310-750	8	2 <sup>a</sup>	endo	221
				3 <sup>a</sup>	endo	459
				4 <sup>a</sup>	endo	685
Ácido Ascorbico	1 <sup>a</sup>	186-248	40	1 <sup>a</sup>	endo	195
	2 <sup>a</sup>	248-466	30	2 <sup>a</sup>	exo	224
	3 <sup>a</sup>	466-653	30	3 <sup>a</sup>	exo	537
				4 <sup>a</sup>	endo	616
EDTA	1 <sup>a</sup>	90-215	10	1 <sup>a</sup>	endo	188
	2 <sup>a</sup>	237-330	23	2 <sup>a</sup>	endo	256
				3 <sup>a</sup>	endo	332
	3 <sup>a</sup>	330-441	27	4 <sup>a</sup>	exo	387
				5 <sup>a</sup>	exo	427
	4 <sup>a</sup>	441-759	12	6 <sup>a</sup>	exo	636
				7 <sup>a</sup>	exo	858
	5 <sup>a</sup>	759-1000	3	8 <sup>a</sup>	exo	876

#### 4. CONCLUSÃO

Os antioxidantes sintéticos comerciais avaliados por TG/DTA apresentaram temperatura inicial de decomposição menor que 110 °C, com exceção do PG. A ordem de maior resistência térmica foi: PG > TBHQ > BHA > BHT. O BHA e BHT tiveram total perda de massa nas primeiras horas de análises isotérmicas a 110 °C, 90 e 155 minutos, respectivamente. Os antioxidantes naturais tiveram boa resistência térmica:  $\alpha$ -tocoferol > ácido caféico > ácido ferúlico > ácido gálico. Apenas o ácido gálico mostrou temperatura inicial de decomposição térmica menor que 110 °C. Os agentes quelantes apresentam a seguinte ordem de estabilidade

térmica: ácido ascórbico > ácido cítrico > EDTA. O ácido cítrico e ácido ascórbico apresentaram temperatura inicial de decomposição térmica maior que 110 °C.

Portanto, os antioxidantes que apresentaram temperatura inicial de perda de massa igual ou inferior a 110 °C podem apresentar falsos resultados quando avaliados pelo método Rancimat. Assim, sugere-se modificar o método normatizado para temperaturas menores ou utilizar os métodos de petroOxy e P-DSC que realizam o ensaio sob pressão.

# CAPÍTULO 5



## ÁCIDO CAFÉICO: UM EFICIENTE ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL DE SOJA CONTAMINADO COM METAIS

### **RESUMO**

Os compostos fenólicos são amplamente reconhecidos pela sua capacidade antioxidante. Dentre estes, destaca-se o ácido caféico, que se mostrou eficiente em minimizar a formação de radicais do processo oxidativo do biodiesel de soja, de acordo com o período de indução (IP) obtido pelo método Rancimat. Sua eficiência foi muito superior aos antioxidantes usuais, como butil-hidroxitolueno (BHT) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Com temperatura de decomposição de 170 °C, o ácido caféico mantém suas propriedades, apresentando excelente atividade antioxidante, mesmo quando submetido a testes de oxidação acelerada. A contaminação com metais levou a uma diminuição significativa da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, entretanto, quando pequenas quantidades de ácido caféico (500 mg.L<sup>-1</sup>) também estiveram presentes no combustível, os valores de IP superiores a 6 h foram obtidos, atingindo o limite especificado pela EN 14214 e pelo Regulamento Técnico ANP N° 1/2008.

Palavras-chave: Ácido Caféico, Biodiesel, Metais, Soja.

## 1. INTRODUÇÃO

A oxidação lipídica é um fator crítico na perda de qualidade durante o armazenamento dos biocombustíveis (IGLESIAS *et al.*, 2009) em particular do biodiesel de soja. O perfil de ésteres de ácidos graxos que o compõe favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa, devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, em especial os ácidos oléico (C18: 1), linoléico (C18: 2), linolênico (C18: 3) (FERRARI; SOUZA, 2009). Desta forma, a estabilidade à oxidação é um fator preocupante que deve ser monitorado, pois os produtos da degradação prejudicam o funcionamento dos motores (MCCORMICK; WESTBROOK, 2010; SANTOS *et al.*, 2009), sendo a exposição ao ar, luz, temperatura, bem como a presença de metais, fatores mais relevantes à degravabilidade (JAIN; SHARMA, 2010a, 2011d).

Os compostos fenólicos têm se destacado como poderosos antioxidantes contra a deterioração oxidativa de ácidos graxos poli-insaturados, porque a estrutura química destes compostos favorece a formação de radicais estáveis (MUSUDA *et al.*, 2008; XING; WHITE, 1997). O ácido caféico (AC) e o ácido clorogênico são amplamente reconhecidos como antioxidantes (PAZDZIOCH-CZUCHRA; WIDENSKA, 2002).

A relação estrutura-reatividade do ácido caféico foi estudada por Bakalbassis e colaboradores (2003) o qual analisou a capacidade antioxidante por meio de cálculo teórico usando a Teoria Funcional de Densidade (DFT).

Até onde conhecemos, a atividade antioxidante do ácido caféico em biodiesel ainda não foi avaliada. Apenas trabalhos relatando seu uso em óleos foram encontrados, conforme relatado abaixo.

Iglesias e colaboradores (2009) estudaram a capacidade antioxidante do ácido caféico e o mecanismo sinérgico com o ácido ascórbico e  $\alpha$ -tocoferol em músculo de peixe. Sun-Waterhouse e colaboradores (2011) investigaram o efeito de compostos fenólicos sobre a estabilidade durante armazenamento de óleos de abacate e coco na ausência e presença de AC ou ácido *p*-cumárico (pAC), armazenados em 20 e 60 °C por 50 dias. Os resultados mostraram que o armazenamento a 60 °C acelerou a oxidação do óleo, enquanto o AC ou pAC diminuiu a oxidação de óleos de abacate e coco.

Kowalski (2010) avaliou a influência de compostos fenólicos como a quercetina, AC, ácido protocatecuico na inibição das mudanças na concentração de ácido linoléico durante o aquecimento de óleos extraídos a partir do milho, semente de uva, amendoim, colza, gergelim e soja. Os resultados confirmaram a eficiência destes compostos fenólicos em evitar tais mudanças.

Ramalho e Jorge (2006) constataram as diferenças de potencial existentes entre alguns ácidos fenólicos. Uma comparação quantitativa do comportamento cinético da inibição oxidativa foi realizada utilizando os ácidos *p*-hidroxibenzóico, vanílico, sirínico, e 3,4-diidroxibenzóico e ácidos *p*-cumárico, ferúlico, sinápico e caféico. A atividade antioxidante dos compostos estudados apresentou a seguinte ordem: ácido caféico > 3,4-diidroxibenzóico > sinápico > sirínico > ferúlico > *p*-cumárico > vanílico. O maior potencial antioxidante do ácido caféico e o 3,4 diidroxibenzóico foi atribuído à presença das hidroxilas nas posições 3 e 4. A presença de dois grupamentos hidroxilas na estrutura do ácido caféico tem contribuído para elevar o potencial antioxidante (RAMALHO; JORGE, 2006).

Outro mecanismo de ação antioxidante do ácido caféico de especial relevância é a sua capacidade de se ligar a íons metálicos, impedindo ou minimizando a participação destes metais no processo de iniciação da oxidação

(BOILET; CORNARD; LAPOUGE, 2005). Este composto apresenta dois sítios potenciais para quelação, o grupo catecol e o carboxilato. Cálculos quânticos mostraram que os ligantes envolvidos neste complexo sofrem pequenas alterações na deslocalização eletrônica (CORNARD; LAPOUGE, 2004).

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade antioxidante do AC no biodiesel de soja contaminado com metais, comparando sua eficiência com os antioxidantes mais utilizados comercialmente, BHT e TBHQ.

## 2. EXPERIMENTAL

**Materiais.** Biodiesel foi obtido pela transesterificação alcalina do óleo de soja bruto utilizando KOH como catalisador. O processo foi realizado em duas etapas, na primeira etapa, uma solução de etanol com KOH foi adicionada ao óleo, com relação molar de 1:6 (óleo: etanol) e 1% (m/m) de KOH em relação ao óleo. Na segunda etapa, uma solução de metanol com KOH foi adicionada ao biodiesel, a fim de garantir a transesterificação completa dos mono, di e triacilglicerídeos remanescentes. Nesta segunda etapa, 10% (w/w) da solução metanol e KOH foram usados em relação ao biodiesel. Após a síntese, o biodiesel foi lavado com ácido clorídrico e água destilada e depois seco a vácuo a 80 °C por 30 min (KULKARNI; DALAI, 2006).

**Contaminação com metais.** Os nitratos de metais de transição Cu, Cr, Fe, Co, e Mn ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) foram dissolvidos em etanol e adicionados ao biodiesel de soja. Nenhuma turbidez foi observada após esta adição, indicando que a solubilidade

desejada foi atingida. As concentrações dos sais metálicos de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 mg.L<sup>-1</sup> foram adicionadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

**Antioxidantes.** BHT, TBHQ e ácido caféico, todos da marca Sigma Aldrich, nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> foram avaliados em biodiesel na presença de 2 mg.L<sup>-1</sup> de cada sal metálico.

**Propriedades físico-químicas.** As propriedades físico-químicas do biodiesel foram avaliadas seguindo as normas ASTM D6751-11b (2011) e EN 14214 (2010) e o Regulamento Técnico N° 1/2008 da Resolução ANP 7/2008 (ANP, 2008) e os resultados foram apresentados no capítulo II (Tabela 2.2).

**Estabilidade Oxidativa.** O método de estabilidade oxidativa por Rancimat foi utilizado para estimar o efeito catalítico dos metais e a eficiência dos antioxidantes. Este ensaio foi realizado no equipamento Rancimat 873 da Metrohm, na temperatura de 110 °C, de acordo com a norma EN ISO 14112. O período de indução (PI) foi obtido pela *onset* da curva de condutividade.

**Análise termogravimétrica.** As curvas termogravimétricas foram obtidas em condições não isotérmicas em um Analisador Térmico, TA Instruments SDT 2960, em atmosfera de ar sintético, na razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com aproximadamente 10 mg de amostra, no intervalo de temperatura de 25-400 °C para as amostras de BHT e TBHQ e 25-700 °C para o ácido caféico. A temperatura mais alta foi usada na análise de ácido caféico devido à presença de eventos térmicos que ocorrem acima da temperatura utilizada para os outros antioxidantes.

### 3. RESULTADOS

Pequenas concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  reduziram significativamente o período de indução do biodiesel (Figura 6.1). Estes resultados confirmam o efeito catalítico dos metais no processo oxidativo e podem ser considerados os principais iniciadores deste processo. De acordo com a literatura, a autooxidação e decomposição de hidroperóxido por metais são processos muito ativos em lipídeos, pois a presença de metais de transição levam a formação de radicais (SCHAICH, 2005).

Os valores do período de indução foram praticamente constantes em concentrações superiores a  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada metal, evidenciando a influência catalítica dos metais em pequenas concentrações, pois tiveram quase o mesmo efeito sobre a estabilidade à oxidação quando submetidos a maiores concentrações (SARIN *et al.*, 2009)

O efeito catalítico de cada metal tem um efeito distinto e depende de fatores como estado de oxidação, o potencial redox, solventes, disponibilidade de oxigênio e outros. O mecanismo mais simples para a catálise de metal envolve a transferência de elétrons de uma ligação dos lipídios para um metal, levando à formação radical. Em alguns casos, a formação de complexos ativados com  $\text{O}_2$  pode ocorrer (SHAHIDI, 2005).

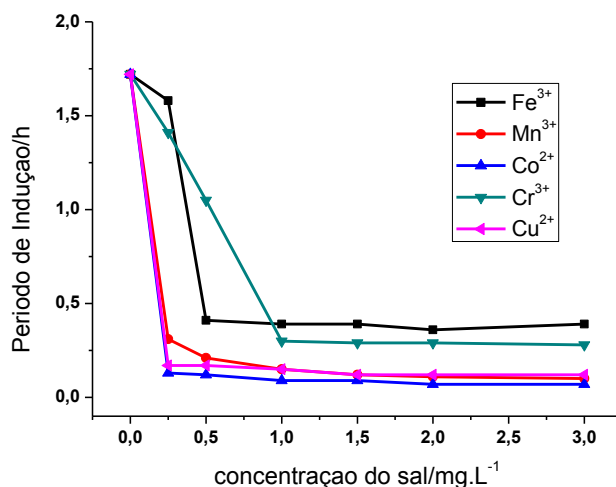


Figura 6.1. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade do biodiesel de soja.

Segundo a literatura, diferentes fatores podem ser responsáveis pelo efeito catalítico dos metais na oxidação. Apesar disso, não há nenhuma razão clara para os comportamentos diferentes. Acreditamos que a variação observada na Figura 6.1 pode estar relacionada com a coordenação do metal em solução. Nos complexos de esfera externa, o fluxo de elétrons é diretamente da camada de valência do metal para o grupo-alvo; a transferência de elétrons é rápida e seletiva. Complexos de esfera interna envolvem ligantes ligados ao metal e o fluxo de elétrons é através dos ligantes, sendo lenta e menos exigentes (SHAHIDI, 2005; ROCHA; TOMA, 2002). No presente caso, observou-se que os metais trivalentes levam a uma menor redução do período de indução do que os bivalentes. Isto pode ser atribuído à maior atração exercida pelos cátions trivalentes, levando à formação de complexos de esfera interna com uma menor atividade catalítica. Neste sentido, cátions bivalentes podem formar complexos de esfera externa, com rápida transferência de elétrons e, conseqüentemente, uma maior redução do período de indução.

A avaliação do processo oxidativo do biodiesel na presença de metais e dos antioxidantes, ácido caféico, BHT e TBHQ, mostrou maior eficiência para o ácido caféico (Figuras 5.2-5.4).

O BHT melhorou o período de indução do biodiesel contaminado (Figura 6.2), mas não foi suficiente para atender às 6 horas exigidas pelas especificações da EN 14214. Apenas biodieseis com antioxidantes nas concentrações acima de 1000 mg.L<sup>-1</sup> contaminado com os metais Fe<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, que apresentaram período de indução acima de 3 horas, em conformidade com os limites estabelecidos pela ASTM D 6751-08.

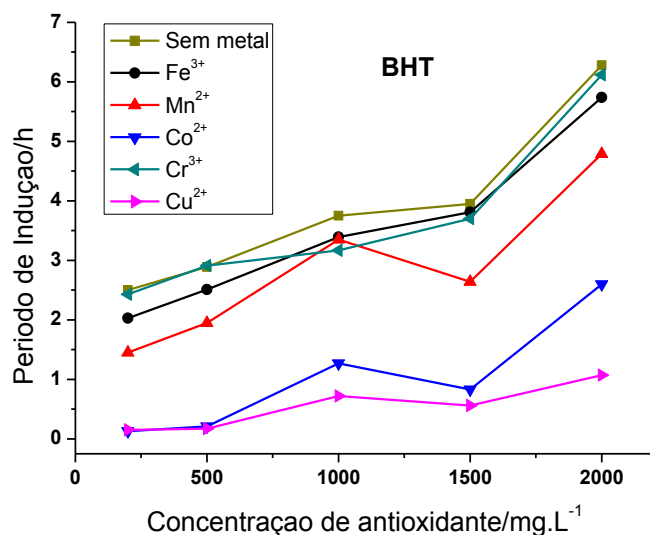


Figura 6.2. Influência da concentração do BHT na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L<sup>-1</sup> do sal.

O TBHQ mostrou-se mais eficiente em relação ao BHT, conforme mostrado na Figura 5.3, mas apenas o biodiesel com antioxidante na concentração de 2000 mg/L, na presença dos íons Fe<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, atingiu o período de indução de 6 horas. Estes resultados confirmam a melhor atividade do TBHQ em relação ao BHT para o biodiesel de soja puro, como relatado na literatura [RAMALHO; JORGE, 2006;

KARAVALAKIS; STOURNAS, 2010). Esta mesma tendência pode ser observada no biodiesel de soja contaminado com metais de transição (Figuras 5.2 e 5.3).

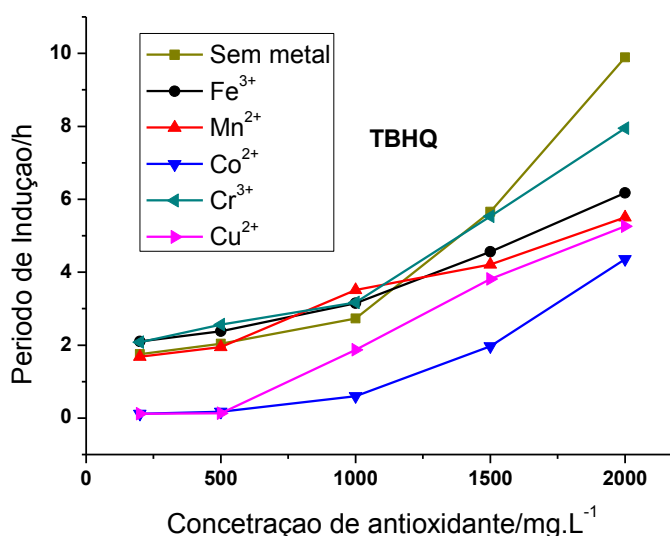


Figura 6.3. Efeito da concentração do TBHQ na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L<sup>-1</sup> do sal.

BHT e TBHQ são ativos nas etapas de iniciação e propagação, doando elétrons para os radicais livres levando a sua eliminação e, conseqüentemente, diminuem a taxa de oxidação. Como Fe<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup> são os metais menos ativos, enquanto Co<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> são os mais ativos, acreditamos que estes antioxidantes não alteraram o comportamento dos metais em relação à esfera de coordenação dos complexos.

O ácido caféico, por sua vez, elevou o período de indução do biodiesel contaminado com Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> para mais de 6 horas com a concentração de apenas 500 mg.L<sup>-1</sup>. Somente o biodiesel contendo Cu<sup>2+</sup> na mesma concentração de AC apresentou PI de 5,6 como mostrado na Figura 6.4. Com 1000 mg.L<sup>-1</sup> de AC, todas as amostras atingiram o período de indução desejado. Assim,

uma pequena quantidade de ácido caféico (em relação aos antioxidantes comerciais - BHT e TBHQ) (EN 14214, 2010; ALBERICI *et al.*, 2010; SARIN, *et al.*, 2010b) foi necessária para atingir o limite especificado pela EN 14214 e pela Resolução N° 7/2008 da ANP para o biodiesel.

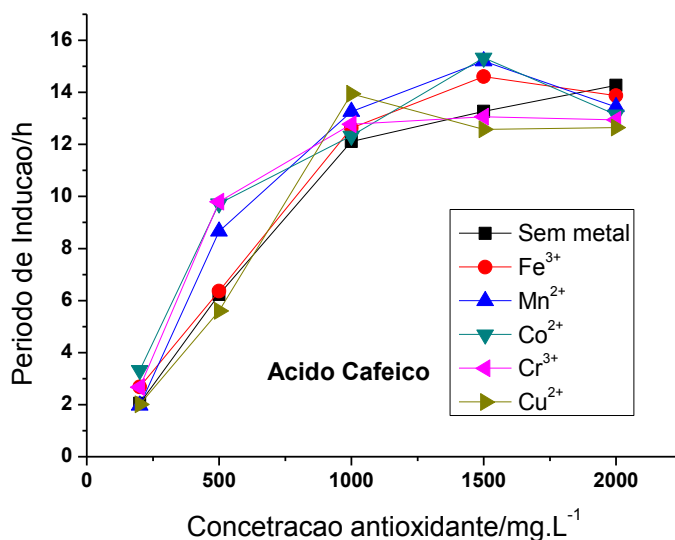


Figura 6.4. Efeito da concentração do ácido caféico na estabilidade do biodiesel contaminado com 2 mg.L<sup>-1</sup> do sal.

Segundo a literatura, comportamento antioxidante do AC é atribuído a dois mecanismos. O primeiro é devido a sua capacidade em estabilizar o radical fenoxil por ressonância (antioxidante primário). Isto ocorre pela doação do hidrogênio fenólico ao radical formado no processo oxidativo. O outro mecanismo é atribuído à quelação de íons metálicos presentes em biodiesel (BOILET; CORNARD; LAPOUGE, 2005).

Estudos sugerem que uma conformação planar de ácido caféico pode ser usado para compreender o seu comportamento como antioxidante primário. Esta planaridade favorece a deslocalização de elétrons em um sistema  $\pi$  expandido,

estabilizando a molécula com estrutura de maior estabilidade (VANBESIEN; MARQUES, 2003). O mecanismo é ilustrado na Figura 6.5.

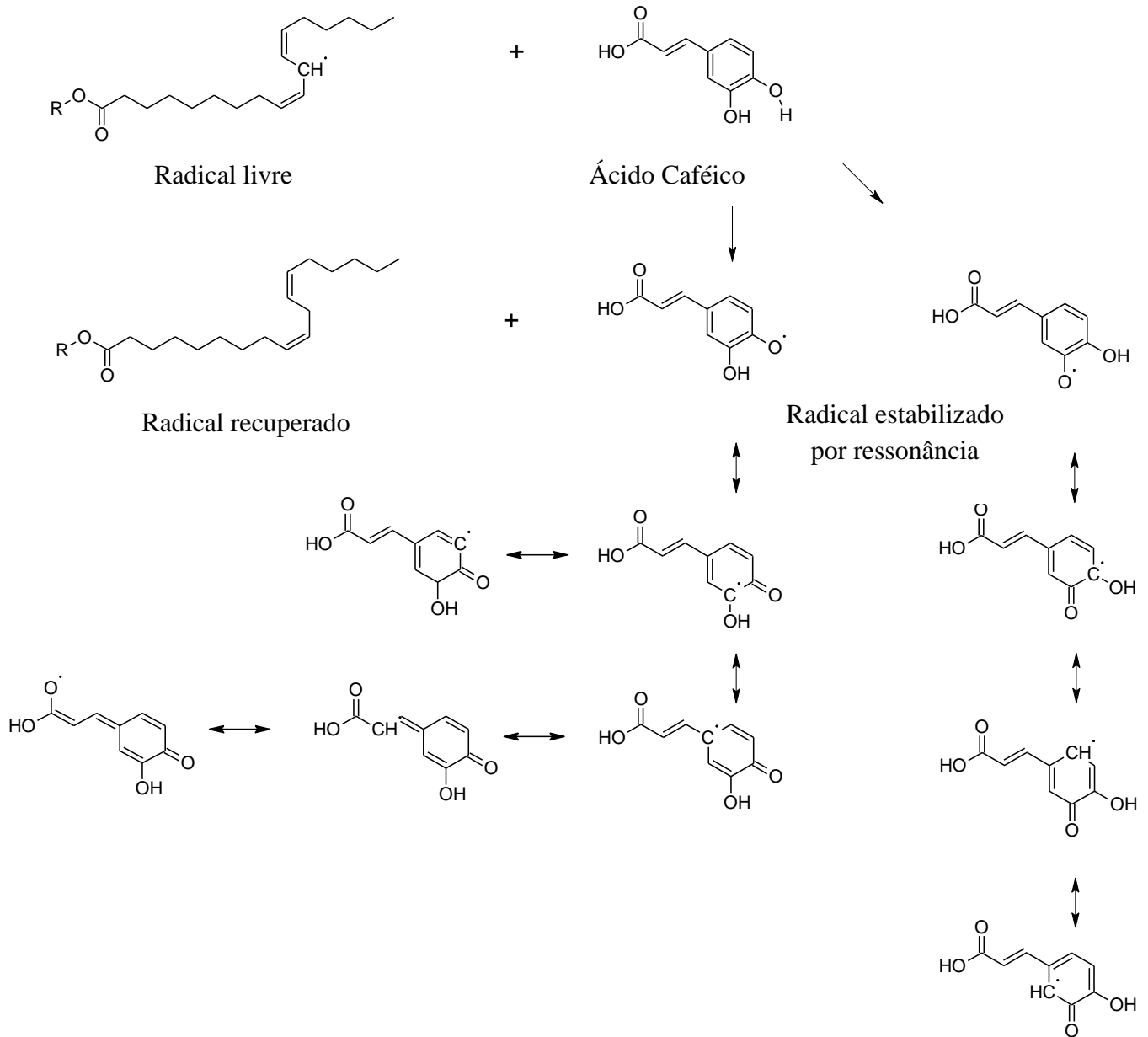
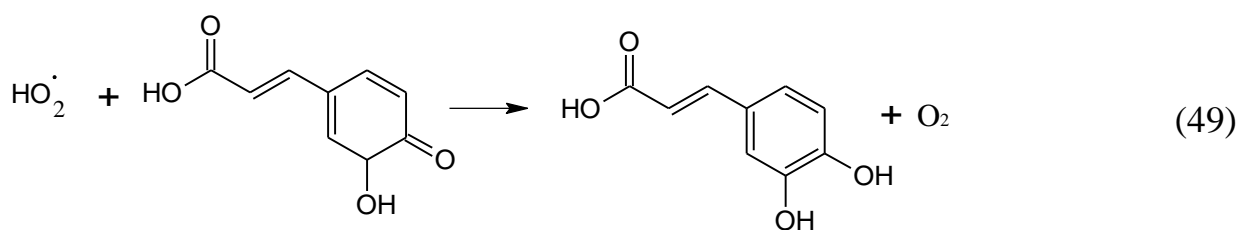
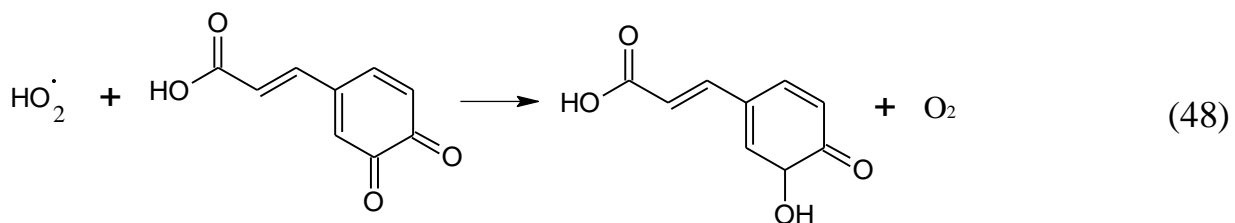
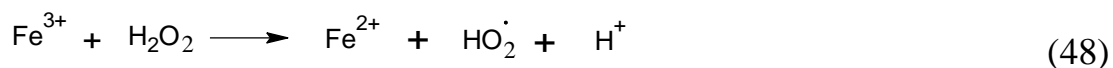


Figura 6.5. Mecanismo de ação do ácido caféico.

A capacidade do ácido caféico em interagir com íons metálicos é atribuída a dois sítios quelantes: catecol e grupos carboxílicos. Boilet e colaboradores (2005) demonstraram que o grupo carboxilato apresenta maior poder complexante para o Pb(II), enquanto que Cornard e Lapouge (2004) mostraram um comportamento completamente diferente para o Al (III), que coordena preferencialmente o grupo catecol. No presente caso, parece que uma maior quantidade de AC foi necessária para a complexação do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . De acordo com a Figura 6.4, o biodiesel com esses metais só atingiu um maior período de indução, quando  $1.000 \text{ mg.L}^{-1}$  de antioxidante foi utilizado.

Baixas concentrações de metais tiveram influência significativa para acelerar os processos degenerativos no biodiesel sem ácido caféico. Contudo, a interação dos metais com o AC contribuiu para valores mais elevados do período de indução em relação ao biodiesel com ácido caféico sem metais. Este comportamento pode ser atribuído à coordenação do metal com o grupo carboxilato, levando a uma maior atração da densidade eletrônica na região metal e, conseqüentemente, facilitando a liberação dos átomos de hidrogênio no catecol. Bem como, também pode ocorrer a regeneração da quinona em catecol. Semiquinona ou quinona reage com o radical  $\text{HO}_2$  gerado através da reação de Fenton (Equações 46 e 47) em dois passos (equações 48 e 49) (CHEN *et al.*, 2002).



A maior eficiência do AC em relação ao BHT e TBHQ pode ser atribuída à quelação dos metais pelo AC, reduzindo seu efeito catalítico desses metais na etapa de iniciação.

Segundo a literatura, os antioxidantes perdem sua eficiência durante o armazenamento. Tang *et al.* (2010) avaliaram a adição de diferentes antioxidantes, incluindo BHT e TBHQ em biodiesel de soja, sem adição de metais durante o armazenamento usando o método Rancimat. A queda elevada no período de indução foi observada para o BHT, mesmo após um mês de armazenamento, enquanto que um aumento foi observado para o TBHQ com até nove meses de armazenamento com uma pequena diminuição para períodos maiores. Sun-Waterhouse *et al.* (2011) avaliaram a adição de AC em comparação com o ácido p-AC em óleos de coco e abacate armazenadas durante 50 dias a 20 °C e 60°C usando métodos clássicos como índice de peróxido e conteúdo fenólico total. A

maior eficiência foi observada para o AC em relação ao p-AC, enquanto que nenhuma diminuição na eficiência do AC foi observada durante o armazenamento.

Durante os ensaios pelo método Rancimat, as amostras de biodiesel são submetidas à temperatura de 110 °C. Esta temperatura pode ocasionar a volatilização e/ou decomposição de alguns antioxidantes, como também alterar sua estrutura (STADLER *et al.*, 1996). Como consequência, uma menor eficiência pode ser obtida.

As curvas TG (Figura 6.6) foram utilizadas para investigar o comportamento térmico dos antioxidantes BHT, TBHQ e AC. Apenas o AC apresentou estabilidade térmica até 170 °C, enquanto que os outros antioxidantes já sofreram decomposição/volatilização, até mesmo abaixo de 100 °C, como mostrado na Tabela 5.1.

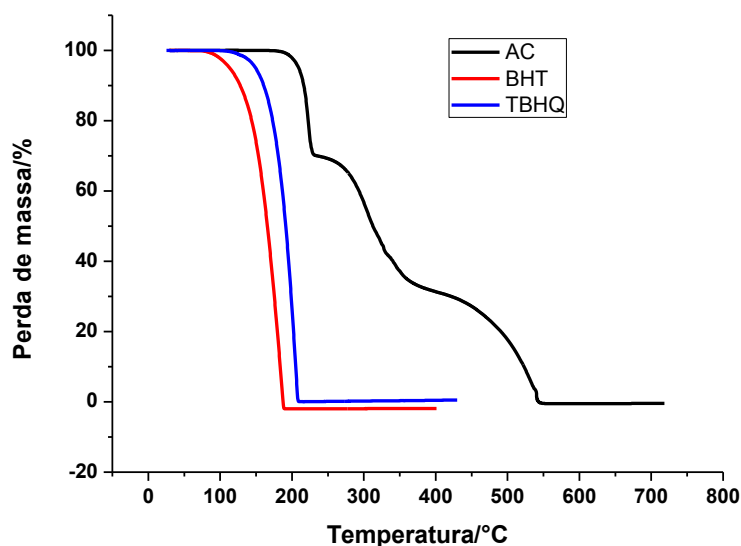


Figura 6.6. Curvas termogravimétricas do AC, BHT e TBHQ.

Os resultados obtidos indicaram que o AC manteve suas propriedades mesmo quando submetidos a testes de oxidação acelerada a 110 °C. Entretanto, os

antioxidantes BHT e TBHQ apresentaram estabilidade térmica nas temperaturas 73 e 94 °C, respectivamente. Portanto, a eficiência destes antioxidantes pode ter sido comprometida quando foram submetidos a análises pelo método Rancimat.

Tabela 6.1. Resultados obtidos das curvas TG.

Antioxidante	Etapas	Temperatura Inicial/°C	Temperatura Final/°C
AC	1 <sup>a</sup>	170	236
	2 <sup>a</sup>	236	394
	3 <sup>a</sup>	394	556
TBHQ	1 <sup>a</sup>	94	214
BHT	1 <sup>a</sup>	73	189

#### **4. CONCLUSÃO**

O biodiesel de soja contaminado com metais diminuiu expressivamente sua estabilidade oxidativa, sendo necessário apenas 500 mg.L<sup>-1</sup> de ácido caféico para aumentar o período de indução para mais de 6 horas, limite especificado pela EN 14214. A alta eficiência da atividade antioxidante do ácido caféico no biodiesel de soja está associada a sua capacidade de estabilizar o radical fenol por ressonância e a quelação do metal. O comportamento térmico do ácido caféico ratificou o seu uso como antioxidante no biodiesel de soja, e a temperatura de decomposição é superior a utilizada na análise de estabilidade oxidativa pela técnica Rancimat.

# CAPÍTULO 6



## CONCLUSÃO GERAL

Os métodos Rancimat, PetroOxy e P-DSC foram úteis na avaliação da influência catalítica dos metais presentes no biodiesel. Os íons metálicos ferro, cromo, cobre, cobalto e manganês reduziram significativamente a estabilidade do biodiesel de soja. As curvas dinâmicas de P-DSC confirmaram o efeito catalítico dos metais. As energias de ativação foram obtidas e o método baseado na determinação do fluxo de calor máximo das curvas isotermas foi o que apresentou melhor ajuste. Os antioxidantes naturais (ácido caféico, ácido ferúlico,  $\alpha$ -tocoferol) apresentaram resistência térmica superior aos antioxidantes sintéticos (BHT, TBHQ e BHA), quando analisados por termogravimetria. O ácido caféico apresentou, além de alta resistência térmica, alta eficiência antioxidante quando avaliado no biodiesel na presença de metais, devido a sua capacidade de estabilizar o radical fenol por ressonância e por quelação do metal, apresentando-se como antioxidante eficiente multifuncional.

## REFERÊNCIAS

ADHVARYUA, A.; ERHANA, S. Z.; LIUA Z.S.; PEREZB, J. M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 364, p. 87-97, 2000.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, p. 623-628, 2007.

ALBERICI, R. M.; SIMAS, R. C.; ABDELNUR, P. V.; EBERLIN, M. N.; SOUZA, V.; SÁ, G. F.; DARODA, R. J. **Energy Fuels**, v. 24, p. 6522–6526, 2010.

ALBUQUERQUE, A. R.; **Autoxidação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos: Estudo Teórico-Experimental**. João Pessoa, 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba.

ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. F. M.; DANIEL D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M. R.; MUÑOZ, R. A. A. Behavior of the antioxidant tert-butyl hydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, p.3480-3484, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E 2070 - 08 - Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods. American National Standard. 2008. doi: 10.1520/E2070-08.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).  
ASTM D7545 – 09 - Standard Test Method for Oxidation Stability of  
Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT).  
American National Standard. 2009. doi: 10.1520/D7545-09.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).  
ASTM D7545 – 09 - Standard Test Method for Oxidation Stability of  
Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT).  
American National Standard. 2009. doi: 10.1520/D7545-09.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).  
ASTM D6751-11b. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend  
Stock (B100) for Middle Distillate Fuels; ASTM: West Conshohocken,  
PA, 2011; doi:10.1520/D6751-11B.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).  
ASTM E698 - 11- Standard Test Method for Arrhenius Kinetic  
Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential  
Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method. American  
National Standard. 2011. doi: 10.1520/E0698-11.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E  
BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução n° 7. 2008. URL  
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
(ANP). Boletim mensal de biodiesel. Dezembro de 2011.

ARAÚJO, S.V.; LUNA, F. M. T.; ROLA JR, E. M.; AZEVEDO, D. C.  
S.; CAVALCANTE JR, C. L. A rapid method for evaluation of the  
oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and  
concentration. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.1272-1277, 2009.

ARAÚJO, S. V.; ROCHA, B. S.; LUNA, F. M. T.; ROLA JR, E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1152–1155, 2011.

BAKALBASSIS, E. G.; NENADIS, N.; TSIMIDOU, M. A. Density Functional Theory Study of Structure–Activity Relationships in Caffeic and Dihydrocaffeic Acids and Related Monophenols. **JAOCs**, v. 80, p. 459-466, 2003.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. **Fuel**, v. 91, p. 119–125, 2012.

BOILET, L.; CORNARD, J. P.; LAPOUGE, C. Determination of the Chelating Site Preferentially Involved in the Complex of Lead(II) with Caffeic Acid: A Spectroscopic and Structural Study. **J. Phys. Chem. A**, v. 109, p. 1952-60, 2005.

CANDEIA, R. A.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BICUDO, T. C.; N. QUEIROZ; BARROS FILHO, A. K. D.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Influence of the storage on the thermo-oxidative stability of methyl and ethyl esters by P-DSC. **JTAC**, v. 106, p. 581–586, 2011.

Chen, F.; Ma, W. H.; He, J. J.; Zhao, J. C.; **J. Phys. Chem. A**, v. 106, p. 9485- 9490, 2002.

CHIRINOS, R.; HUAMÁN, M.; BETALLELUZ-PALLARDEL, I.; PEDRESCHI R.; CAPOS, D. Characterisation of phenolic compounds of Inca muña (*Clinopodium bolivianum*) leaves and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil during frying. **Food Chemistry**, v. 128, 711-716, 2011.

CORNARD, J. P.; LAPOUGE, C. Theoretical and Spectroscopic Investigations of a Complex of Al(III) with Caffeic **Acid J. Phys. Chem. A**, v. 108, p. 4470-4478, 2004.

DANTAS M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773–778, 2011.

Das, L. M.; Bora, D.K.; Pradhan, P.; Naik, M. K.; Naik, S. N. Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. **Fuel**, v. 88, p. 2315–2318, 2009.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized–differential scanning calorimetry (P–DSC). **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 49, p. 1633–1641, 2006.

DUNN, R. O. Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by stability index (OSI). **J. American Oil Chem. Soc.**, v. 82, p. 381-387, 2005.

EN 14112, Fat and oil derivatives — Fatty Acid Methyl Esters (FAME) — Determination of Oxidation Stability (accelerated oxidation test), European Committee for Standardization, Berlin, 2003.

EN 14214, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, CEN: Brussels, Belgium, 2010.

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

GALVEZ, J. M. G.; FECHTAL, M.; RIEDL, B. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde. **Thermochimica Acta**, V. 274, P.149-163, 1996.

GUIDORIZZI, H. L. **Curso de Calculo**. Vol 1. 6 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001.

GUZMAN, R.; TANG, H.; SALLEY, S.; SIMON NG, K. Y. Synergistic Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Soybean Oil- and Poultry Fat-Based Biodiesel. **J Am Oil Chem Soc**. v. 86, p.459–467, 2009.

IGLESIAS, J.; PAZOS, M.; ANDERSEN, M.L.; SKIBSTED, L. S.; MEDINA, I. Caffeic Acid as Antioxidant in Fish Muscle: Mechanism of Synergism with Endogenous Ascorbic Acid and  $\alpha$ -Tocopherol. **J. Agric. Food Chem**. v. 57, p. 675–681, 2009.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667-678, 2010.

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

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 438–448, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Long term storage stability of Jatropha curcas biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 5409–5415, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 2045–2050, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation Development for the Effect of Metal Contaminants on the Thermal Stability of Jatropha curcas Biodiesel. **Energy Fuels**, v. 25, p. 1276–1283, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Oxidation stability of blends of jatropha biodiesel with diesel. **Fuel**, v. 90, p. 3014–20, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Study of oxidation stability of Jatropha curcas biodiesel/diesel blends. **International Journal of Energy and Environment**, v. 2, p.533–542, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 93, p. 252–257, 2012.

KARAVALAKIS G, STOURNAS S. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Energy Fuels**, v. 24, p. 3682–3686, 2010.

KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D.; STOURNAS, S. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, p. 369-374, 2011.

KOWALSKI, R.; Changes of linoleic acid concentration during heating of some plant-origin oils with polyphenol addition. **Journal of Food Quality**. v. 33, p. 269-282, 2010.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

LEONARDO, R. S.; VALLE, M. L. M.; DWECK, J. An alternative method by pressurized DSC to evaluate biodiesel antioxidants efficiency. **J Therm Anal Calorim**. doi: 10.1007/s10973-011-2175-4.

LIANG, YC.; MAY, CY.; FOON, CS.; NGAN, MA.; HOCK, CC.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, p. 867-870, 2006.

LIWINIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; STUDZINKI, M. Effects of selected phenol derivatives on the autoxidation of linolenic acid investigated by DSC non-isothermal methods. **Thermochimica Acta**, v. 307, p. 97-106. 1997

LITWINIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T. A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil. **Thermochimica Acta**, v. 319, p. 185-191. 1998.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols, **Thermochimica Acta**, v. 331, p. 79, 1999.

LITWINIENKO, G. Autooxidation of unsaturated fatty acids and their esters. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 639-646, 2001.

LITWINIENKO, G. Analysis of lipid oxidation by differential scanning calorimetry. In: *Analysis of Lipid Oxidation*. Eds. A. Kamal-Edin, J. Pokorny, AOCS Press, Champaign, IL (USA) 2005, p. 152–193.

LÔBO I. P.; FERREIRA S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MAIA E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1750-1755. 2011

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Energy Fuels**, v. 24, p. 690–698, 2010.

MEDINA, I.; UNDELAND, I.; LARSSON, K.; STORRØ, I.; RUSTAD, T.; JACOBSEN, C.; KRISTINOVÁ, V.; GALLARDO, J. M. Activity of caffeic acid in different fish lipid matrices: A review. **Food Chemistry**; v. 131, p. 730-740. 2012.

MICHOTTE, D.; ROGEZ, H.; CHIRINOS, R.; MIGNOLET, E.; CAMPOS, D.; LARONDELLE, Y. Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1228–1231, 2011.

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

MOSER, B. R.; Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 86, p, 699–706. 2009.

MUSUDA, T.; YAMADA, K.; AKIYAMA, J.; SOMEYA, T.; ODAKA, Y.; TAKEDA, Y.; TORI, M.; NAKASHIMA, K.; MAEKAWA, T.; SONE, Y. Antioxidation Mechanis Studies of Caffeic Acid: Identification of Antioxidation Products of Methyl Caffeate from Lipid Oxidation.**J. Agric. Food Chem.**, v. 56, p. 5947-5952, 2008.

NEUMANN, A.; JEBENS, T.; WIEMBICKI, V. A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels. **American Laboratory**, v. 40: p. 22-23, 2008.

OSTROWSKA-LIGEZA, E.; BEKAS, W.; KOWALSKA, D.; LOBACZ, M.; WRONIAK M.; KOWALSKI B. Kinetics of commercial olive oil oxidation: Dynamic differential scanning calorimetry and Rancimat studies Eur. **J. Lipid Sci. Technol.**, v. 112, p. 268–274, 2010.

PARDAUIL, J. J. R.; SOUZA, L. K. C.; MOLFETTA, F. A.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5873–5877, 2011.

PATTAMAPROMA, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance. **Renewable Energy**, v. 37, p. 412-418, 2012.

PAZDZIOCH-CZOCHRA, M.; WIDENSKA, A. Spectrofluorimetric determination of hydrogen peroxide scavenging activity. **Anal. Chim. Acta.**, v. 452, p. 177- 1784, 2002.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA A. G. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **J Therm Anal Calorim.**, v. 106, p. 787–791, 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.

ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002.

RODRIGUES FILHO, M. G.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M.; VASCONSELOS, A. F. F. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by P-DSC and uv/vis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, p. 605–609, 2009.

SANTOS, N. A.; SANTOS, J. R. J.; SINFRÔNIO, F. S. M., BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, A. G. Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques. **J. Thermal Anal Calorim.**, v. 97, p. 611–614, 2009.

SANTOS, N. A.; DAMASCENO, S. S.; ARAUJO, P. H. M.; MARQUES, V. C.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES, JR. V. J.; QUEIROZ, N.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Caffeic acid: an efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. **Energy Fuels**, v. 25, p. 4190–4194, 2011.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, p. 1271-1275, 2009.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; RAKESH, S.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Effect of Metal Contaminants and Antioxidants on the Oxidation Stability of the Methyl Ester of Pongamia. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 87, p. 567–572, 2010a.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; RAKESH, S.; MALHOTRA, R. K. Oxidation Stability of Palm Methyl Ester: Effect of Metal Contaminants and Antioxidants. **Energy Fuels**, v. 24, n.2652–2656, 2010b.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K.; RAKESH, S.; SHARMA, M.; KHAN, A. A. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 35, p. 2333-2337, 2010c.

SBIRRAZZUOLI, N.; GIRAULT, Y.; ELÉGANT, L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 – Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, v. 293, p. 25-37, 1997.

SCHAICH, K. M. **Industrial Oil and Fat Products**, 6. ed. New York: John Wiley and Sons, 2005.

SHAHIDI, F., Ed. Bailey's **Industrial Oil and Fat Products**, Vol. 1. 6. ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New Jersey, 2005.

SIMON, P.; KOLMAN, L. DSC study of oxidation induction periods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 813-820, 2001.

STADLER, R. H.; WELTI, D. H.; STAMPFLI, A. A.; FAY, L. B. Antioxidant properties of novel tetraoxygenated phenylindan isomers formed during thermal decomposition of caffeic Acid. **J. Agric. Food Chem.**, v. 44, p. 898-905, 1996.

SUN-WATERHOUSE, D.; THAKORLAL, J.; ZHOU, J. Effects of added phenolics on the storage stability of avocado and coconut oils. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 1575- 1585, 2011.

SZTERK, A.; ROSZKO M.; SOSINSKA, E.; DEREWIAKA, D.; LEWICKI, P. P. Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 87, p. 637–645, 2010.

TAN, C. P.; MAN, Y. B. C. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends Food Sci Technol.**, v. 13, p. 312–318, 2002.

TAN, C. P.; MAN, Y. B. C.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Application of Arrhenius Kinetics to Evaluate Oxidative Stability in Vegetable Oils by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. **JAACS**, v. 78, p. 1133–1138, 2011.

TANG, H.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. **Fuel**, v. 87, p. 3006–3017, 2008.

TANG, H.; DE GUZMAN, R. C.; SIMON NG, K. Y.; SALLEY, S. O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel. **Energy Fuel**, v. 24, p. 2028–2033, 2010.

ULKOWSKI, M.; MUSIALIK, M.; LITWINIENKO, G. Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative

stability of lecithin and linolenic acid. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53, p. 9073–9077, 2005.

VANBESIEN, E.; MARQUES, M. P. M. Ab initio conformational study of caffeic acid. *Journal of Molecular Structure*. **Theo Chem.**, v. 625, p. 265–275, 2003.

WANG, H.; LIU, F.; YANG, L.; ZU, Y.; WANG, H.; QU, S.; ZHANG, Y. Oxidative stability of fish oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during long-term storage. **Food Chemistry**, v. 128, p. 93–99, 2011.

WAYNICK, J. A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. CRC Project No. AVFL-2b, 2005.

WOJDYLO, A.; OSZMIAŃSKI, J.; CZEMERYYS, R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. **Food Chemistry**, v. 105, p. 940-949, 2007.

WYRZYKOWSKI, D.; HEBANOWSKA, E.; NOWAK-WICZK, G.; MAKOWSKI, M.; CHMURZYNSKI, L. Thermal behavior of citric acid and isomeric aconitic acids. **J Therm Anal Calorim.**, v. 104, p. 731–735, 2011.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, p. 282–286, 2009.

XING, Y.; WHITE, P. J. Identification and Function of Antioxidants from Oat Groats and Hulls. **JAOCS.**, v. 74, p. 303-307, 1997.

YETTELLA, R. R.; HENBEST, B.; PROCTOR, A. Effect of Antioxidants on Soy Oil Conjugated Linoleic Acid Production and Its Oxidative Stability. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 7377–7384, 2011.

## APÊNDICE

### PUBLICAÇÕES MESTRADO – DOUTORADO

Santos, N. A.; Cordeiro, A. M. T. M. ; Damasceno, S. S.; Aguiar, R. T.; Rosenhaim, R.; Carvalho Filho, J. R.; Santos, I. M. G.; Maia, A. S.; Souza, A. G. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. Fuel (Guildford), 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.074. (Doutorado).

Santos, N. A.; Damasceno, S. S.; Araújo, P. H. M.; Marques, V. C.; Rosenhaim, R.; Fernandes, V. J. ; Queiroz, N.; Santos, I. M. G.; Maia, A. S.; Souza, Antonio G. Caffeic Acid: An efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. Energy & Fuels (Print), 25:4190-4194, 2011. (Doutorado)

Santos, N. A.; Rosenhaim, R.; Dantas, M. B.; Bicudo, T. C.; Cavalcanti, E. H. S.; Barro, A. K.; Santos, I. M. G.; SOUZA, A. G. Rheology and MT-DSC studies of the flow properties of ethyl and methyl babassu biodiesel and blends. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. (Mestrado).

Santos, N. A.; Santos, J. R. J.; Sinfrônio, F. S. M.; Bicudo, T. C.; Santos, I. M. G.; Antoniosi Filho, N. R.; Fernandes, V. J.; Souza, A. G. Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97:611-614, 2009. (Mestrado)

Santos, N. A.; Tavares, M.L.A.; Rosenhaim, R.; F.C. Silva ; Fernandes Jr, V. J. ; Santos, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87:649-652, 2007. (Mestrado)

Dantas, M. B.; Santos, N. A.; Soledade, L. E. B. ; Conceição, M. M.; Santos, I. M. G.; Fernandes Junior, J. V.; Sousa, A. G.; Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87:835-839, 2007.

Silva, M. C. D.; Silva, L. M. ; Santos, N. A. ; Conceição, M. M. ; Souza, A. G.; dos Santos, A. O. Study of ethylic Babassu biodiesel properties at low temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106:363-367, 2011.

Melo, M. L. S.; Santos, N. A. ; Rosenhaim, R. ; Souza, A. G.; Athayde Filho, P. F. Use of thermal analysis techniques for evaluation of the stability and chemical properties of papaya biodiesel (*Carica Papaya L.*) at low temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106:831-836, 2011.