



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE BODIESEL B100 EM MISTURA
COM ANTIOXIDANTES: APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO
DE MISTURA SIMPLEX-CENTROIDE**

Londrina
2011

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE BIODIESEL B100 EM MISTURA
COM ANTIOXIDANTES: APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO
DE MISTURA SIMPLEX-CENTROIDE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato.
Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz H. Dall'Antonia.

Londrina
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M217e Maia, Elaine Cristina Rodrigues.
Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes.
Aplicação do delineamento de mistura simplex-centróide / Elaine Cristina
Rodrigues Maia. – Londrina, 2011.
96 f. : il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Co-orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química – Teses. 2. Biodiesel – Oxidação – Teses. 3. Antioxidantes
– Teses. 4. Combustíveis fósseis – Teses. 5. Mistura (Química) – Teses. I.
Borsato, Dionísio. II. Dall'Antonia, Luiz Henrique. III. Universidade Estadual de
Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV.
Título.

CDU 541 1

ELAINE CRISTINA RODRIGUES MAIA

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE BIODIESEL B100 EM MISTURA COM
ANTIOXIDANTES: APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURA
SIMPLEX-CENTROIDE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Ricardo Celeste
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Profa. Dra. Flaveli Aparecida de S. Almeida
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 25 de Fevereiro de 2011.

Dedicatória

À Deus, ao meu lindo e amado esposo,
aos meus filhos amados ,á minha família,
ao meu querido orientador, meus amigos
e a todos os que me apoiaram nesse
projeto .

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar sabedoria e saúde para realizar mais um projeto de vida.

Ao meu lindo e amado esposo Valdemir, companheiro de todas as horas, ouvido atento até mesmo quando não entendia nada.

Aos meus queridos filhos Guilherme e Matheus pelo apoio e paciência das horas de dedicação ao estudo.

Ao meu irmão Paulo que além do incentivo para seguir adiante, ainda é um peso literário.

A minha querida mãe Augusta e toda família, pela confiança e motivação.

Ao meu orientador Prof.Dr. Dionísio Borsato, um segundo pai de coração, pela amizade, compreensão, carinho, incentivo e confiança para realização desse trabalho.

As amigas e amigos de mestrado, Raquel, Renata, Sabrina, Adriana, em especial ao meu amigo de todas as horas Edmar e a todos que fizeram parte dessa jornada.

Ao professor Luiz Henrique pelo apoio nas horas difíceis e ao querido amigo Danilo pelo café.

Aos amigos do laboratório de Combustíveis em especial a Kelly e o Gabriel.

Aos professores do departamento de Química.

MAIA, Elaine Cristina Rodrigues. **Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes**: aplicação do delineamento simplex-centróide. 2011. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

RESUMO

Os combustíveis fósseis são uma importante fonte de energia, porém, são recursos finitos e extremamente poluidores. O biodiesel surge como uma importante alternativa energética, sendo uma fonte renovável e limpa, emitindo menos poluentes. As vantagens deste biocombustível, no entanto, esbarram em sua alta instabilidade oxidativa. O alto teor de insaturações permite a formação de radicais livres, sendo o biodiesel facilmente oxidado na presença de luz, calor, umidade ou em contato com o ar. Os antioxidantes surgem como alternativa para impedir ou retardar a degradação do biocombustível. Neste trabalho, avaliou-se a estabilidade oxidativa de biodiesel B100 de óleo de soja em diferentes temperaturas na presença de três antioxidantes sintéticos comerciais, butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT) e terc-butilhidroquinona (TBHQ), puros ou em mistura, a partir do delineamento experimental de mistura simplex-centróide, utilizando-se o programa Statistica v.9. A ordem de reação e a constante de velocidade também foram calculadas para todos os ensaios a 30, 50 e 80°C. Pelo método Rancimat utilizou-se as temperaturas de 100, 110, 120 e 130°C. Os resultados, exceto à 120°C, mostraram que o tratamento contendo TBHQ puro mostrou-se o mais eficiente, fato comprovado pelos resultados obtidos do delineamento, pela mistura ótima obtida e pela constante de velocidade. Misturas binárias e ternárias contendo TBHQ também apresentaram apreciável efeito antioxidante.

Palavras-chave: Antioxidantes. Biodiesel. Delineamento de mistura. Oxidação e biocombustível.

MAIA, Elaine Cristina Rodrigues. **Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes**: aplicação do delineamento simplex-centróide. 2011. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

ABSTRACT

Fossil fuels are an important source of energy, however, are finite resources and highly polluters. Biodiesel comes as an important alternative energy as a renewable and cleaner, emitting fewer pollutants. The advantages of this biofuel, however, are hindered by their high oxidative instability. The high content of unsaturated allows the formation of free radicals, and biodiesel easily oxidized in the presence of light, heat, humidity or in contact with air. Antioxidants are an alternative to prevent or slow the degradation of biofuel. In this study, we evaluated the oxidative stability of B100 biodiesel from soybean oil at different temperatures in the presence of three commercial synthetic antioxidants, butylhydroxyanisole (BHA), butylhydroxytoluene (BHT) and tert-butylhydroquinone (TBHQ), pure or blended, from the experimental mixture of simplex-centroid, using the program Statistica v.9. The reaction order and rate constant were also calculated for all trials at 30, 50 and 80° C. By the Rancimat method used at temperatures of 100, 110, 120 and 130° C. The results, except at 120°C, showed that the treatment containing pure TBHQ proved to be the most effective, proven by design, the optimum mixture obtained and the rate constant. Binary and ternary mixtures containing TBHQ also showed appreciable antioxidant effect.

Keywords: Antioxidants. Biodiesel. Design of mixing. Oxidation and biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A soja.....	17
Figura 2 - Esquema Geral da Auto-oxidação de Ácidos Graxos Poliinsaturado.....	22
Figura 3 - Butilhidroxianisol.....	26
Figura 4 - Butilhidroxitolueno	26
Figura 5 - Terc-Butilhidroquinona.....	26
Figura 6 - Delineamento experimental simplex-centróide para três componentes.....	29
 Capítulo II	
Figura 1 - Delineamento experimental simplex-centróide para três Componentes	42
Figura 2 - Índices de Peróxidos a 30°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.....	46
Figura 3 - Índices de Peróxidos a 50°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.....	47
Figura 4 - Índices de Peróxidos a 80°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.....	47
Figura 5 - Retas ajustadas a 30°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.....	50
Figura 6 - Retas ajustadas a 50°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.....	50
Figura 7 - Retas ajustadas a 80°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.....	51
 Capítulo III	
Figura 1 - Delineamento experimental simplex- centróide para três Componentes	62

Figura 2 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (3) para os períodos de indução correspondentes a 100°C	66
Figura 3 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (4) para os períodos de indução correspondentes a 110°C	67
Figura 4 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (5) para os períodos de indução correspondentes a 120°C	68
Figura 5 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (6) para os períodos de indução correspondentes a 130°C	69
Figura 6 - Otimização conjunta do período de indução do biodiesel B100, utilizando software Statística 9.0, para todas as temperaturas utilizadas nos ensaios	70
Figura 7 - Período de indução em função da temperatura do biodiesel de óleo de soja estabilizado com antioxidantes e do controle com extrapolação a 25°C	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja 18

Capítulo II

Tabela 1 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (30°)44

Tabela 2 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (50°C).....44

Tabela 3 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (80°C)..... 45

Tabela 4 - Tempo, em dias, para que o Índice de Peróxido máximo fosse atingido para os sete tratamentos e o controle para 30, 50 e 80°C..... 48

Tabela 5 - Coeficientes de correlação linear r , ordem da reação n e a constante de velocidade k para os sete tratamentos e o controle para temperatura de 30; 50 e 80°C.....52

Capítulo III

Tabela 1 - Valores médios dos períodos de indução (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide..... 64

Tabela 2 - Períodos de indução (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide a 25°C..... 72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1.1 Contexto Energético	15
1.1.2 Matérias-Primas para Combustíveis Renováveis	16
1.1.3 O Óleo de Soja	16
1.1.4 Biodiesel	18
1.1.5 Biodiesel do Óleo de Soja	20
1.1.6 Estabilidade Oxidativa	21
1.1.7 Determinação da Estabilidade Oxidativa	23
1.1.8 Período de Indução	24
1.1.9 Antioxidantes	24
1.2 OBJETIVOS.....	26
1.2.1 Geral.....	26
1.2.2 Específicos	26
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
1.3.1 Índice de Peróxido	27
1.3.2 Avaliação da Estabilidade Oxidativa pelo Teste de Oxidação em Estufa.....	27
1.3.3 Teste Rancimat	28
1.3.4 Delineamento Experimental para Mistura (STATISTICA, 2009).....	28
1.3.5 Determinação das Constantes Cinéticas.....	29
1.3.6 Análise Cromatográfica com Detector Espectrômetro de Massa (CG-EM)	29
1.3.7 Análise Estatística	30
1.4 REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO II - APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE SOJA COM ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS.....	35
CAPITULO III - TESTE RANCIMAT - ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BODIESEL B100 EM MISTURA COM ANTIOXIDANTES	56
4 CONCLUSÕES GERAIS	76

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (FERRARI et al., 2005).

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (DEMIRBAS, 2003).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoólise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel (RAMOS et al., 2003). A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres de ácidos graxos como melhor sucedâneo ao diesel que os óleos vegetais "in natura" (RAMOS et al., 2003).

Quimicamente, os óleos vegetais são triésteres ou triglicéridos naturais de ácidos graxos saturados ou insaturados, contendo cadeias de 8 a 24

átomos de carbono com diferentes graus de insaturações. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura, e constituem uma fonte diversificada da base química dos biocombustíveis (FERREIRA et al., 2008).

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (FERREIRA et al., 2008). Como produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos, tem número de cetano equivalente ao diesel, teor médio de oxigênio em torno de 11%, maior viscosidade, maior ponto de fulgor que o diesel convencional, possui um nicho de mercado específico diretamente associado às atividades agrícolas (FERREIRA et al., 2008).

Por outro lado, enquanto combustível, necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (NETO et al., 2000).

Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas destacam-se as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, mamona e algodão. A soja é a matéria-prima mais viável para a utilização imediata na produção de biodiesel. (VARGAS et al., 1998).

Algumas características devem ser consideradas para o biodiesel como ter boa biodegradabilidade, ter uma inerente lubrificidade na forma pura, apresentar competitividade com o diesel em termos de propriedades combustíveis e, além disso, não contribuir para a emissão de aromáticos e óxidos de enxofre (KNOTHE, 2007; BORSATO et al., 2010).

No entanto, ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada mais rapidamente com o tempo e pode

alterar-se devido à ação do ar, da luz, da temperatura e da umidade. O seu contato com contaminantes, tanto de natureza inorgânica quanto microbiana, também tende a introduzir variações na qualidade do produto, sendo a oxidação decorrente da exposição ao ar atmosférico um dos principais problemas de degradação a que o biodiesel está sujeito (MEHER, 2006).

O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (FERRARI; SOUZA, 2009). A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção associado, principalmente, ao grau de insaturação dos ésteres que o compõem, além da umidade, temperatura e absorção de luz (BORSATO et al., 2010; MAIA et al., 2010).

A manutenção da qualidade do biodiesel, necessária para difundir seu uso como combustível alternativo, dependerá do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante um longo tempo de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a auto-oxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes, pró-oxidantes como hidroperóxidos e presença de metais catalíticos. Muitas tentativas para aumentar a relativa resistência à oxidação de derivados de gordura têm apresentado aplicação para o biodiesel (ALVES et al., 2006)

Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos e gorduras são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes e/ou estabilizadores (BORSATO et al., 2010; MAIA et al., 2010).

O biodiesel obtido a partir destes óleos normalmente possui pouco ou nada de antioxidantes naturais, assim, torna-se menos estável (McCORMICK et al., 2007). Surge então a necessidade de aplicar antioxidantes sintéticos para aumentar a estabilidade do biocombustível e assim manter suas propriedades por um período maior (BORSATO et al., 2010; MAIA et al., 2010).

Geralmente usam-se formulações que contém diversas combinações de antioxidantes distintos e agentes quelantes. Isso permite um manejo mais fácil dos antioxidantes e a vantagem de poder combinar as distintas propriedades dos diferentes compostos. Na seleção de um composto antioxidante

ou formulação de antioxidantes, deve-se examinar antes de tudo, as condições de manufatura, manejo e posteriormente comparar com as características dos compostos antioxidantes (RITACO; DI LUCIANO, 1977).

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um ingrediente requer algumas formas particulares de experimentos para a mistura (THOMPSON, 1981). Delineamentos para mistura são empregados em vários experimentos para o desenvolvimento de produtos. As respostas dependem somente das proporções dos componentes presentes na mesma e não da quantidade absoluta na mistura (CORNELL, 2002).

Portanto, a formulação ótima de um produto não é estritamente um problema tecnológico, tão pouco um problema comercial, somente. Em geral, ambas as áreas oferecem restrições que contribuem para determinar quais formulações são possíveis (GACULA, 1993). Para fazer um bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como um ponto de partida para a tomada de decisão. Os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos (CHEN et al., 1993; DERRINGER; SUICH, 1980).

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura podem gerar várias respostas simultaneamente, o que pode dificultar a interpretação da melhor solução (CHEN et al. 1993; ARTEAGA et al., 1994). Porém, Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições.

No capítulo I será apresentada uma visão geral do trabalho sob a forma de revisão bibliográfica, materiais e métodos, objetivos e referências consultadas. Os demais capítulos foram elaborados na forma de artigos para publicação e serão posteriormente colocados nas normas das revistas a serem encaminhados.

Foi realizado no capítulo II o estudo da estabilidade oxidativa em estufa à 30,50 e 80 °C com aplicação do delineamento simplex-centroide. Determinou-se os valores da correlação lineares, as constantes de velocidades e as ordens de reações a cada temperatura.

No capítulo III foi realizado o estudo da estabilidade oxidativa em método acelerado utilizando o aparelho Rancimat 873 à 100, 110, 120 e 130°C com aplicação do delineamento simplex-centroide em que foi analisada a melhor mistura

, a otimização geral de todas as temperaturas e, em acordo com os dados da literatura especializada, foi obtido um valor de tempo de armazenamento mais próximo do real.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Contexto Energético

As matrizes energéticas são compostas, basicamente, por dois tipos de energia: não-renováveis e renováveis. Segundo Goldemberg (2005) as fontes de energia não renováveis são aquelas produzidas a partir da decomposição de matérias vivas em períodos geomorfológicos antigos, e têm esta designação por serem esgotáveis, precisando, para se recompor, um longo ciclo biológico. Além disso, as mesmas têm por característica a liberação, quando da sua, combustão de gases nocivos aos seres humanos, como o dióxido de enxofre (SO₂) e o gás carbônico (CO₂), sendo este último responsável pela aceleração do efeito estufa.

As energias renováveis são caracterizadas por terem a possibilidade de retornarem ao meio pelo qual foram geradas, com menor impacto ambiental, sendo que as estas vêm tendo um aumento significativo de demanda nos últimos anos, respondendo atualmente a quase 10% do total da energia consumida no planeta (MME, 2005).

Este aumento se deve, em parte, ao fato de que a concentração de CO₂ atmosférico teve um aumento de 31% nos últimos 250 anos. Estes valores tendem a aumentar significativamente se as fontes emissoras de gases de efeito estufa não forem controladas, como a queima de combustíveis fósseis e a produção de cimento, responsáveis pela produção de cerca de 75% destes gases (MME, 2005).

1.1.2 Matérias-Primas para Combustíveis Renováveis

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável, e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. A mesma compreende todo material orgânico, não-fóssil, que tenha conteúdo de energia química no seu interior, o que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, lixo orgânico, resíduo de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais (OMACHI et al., 2004).

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida e infra-estrutura em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (DEMIRBAS, 2003; RAMOS, 2003; KUCEK, 2007).

1.1.3 O Óleo de Soja

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Sua planta (Figura 1), pertencente à classe Dicotyledoneae, subclasse Archichlamydae, ordem Rosales, subordem Leguminosinae, família Leguminosae, subfamília Papilionaceae, tribo Phaseoleae, gênero *Glycine* L., subgênero *Glycine* (Moench) e à espécie *Glycine Max* (L.) Merrill.



Fonte: Researches_Soja e CODETEC, respectivamente.

Figura 1 - A Soja

A soja possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (SIMONNE et al., 2000).

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja, demonstrado na Tabela 1, são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA; HANNA, 1999; NETO et al., 2000).

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do Óleo de Soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 - 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5- 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúico	C 22:1	0,3 (máx.)

Fonte: EMBRAPA

A soja é uma das culturas que mais cresceu nos últimos 32 anos, em todo o planeta, chegando a uma produção de 189,2 milhões de toneladas/ano. Atualmente, é a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produzir de imediato este combustível. Isso ocorre porque cerca de 90 % da produção brasileira de óleo é derivada dessa matéria-prima. Entretanto, segundo Freitas (2004), apesar da produção da soja ser abundante, o atual nível de suprimentos não a torna ainda apta a fornecer o volume de óleo suficiente para abastecer o novo segmento do mercado como produção do biodiesel.

1.1.4 Biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biocombustível como sendo: *“Combustível derivado da biomassa renovável para*

uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. E para o biodiesel, a definição na mesma lei foi: *“Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.* Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Segundo a literatura, (WANG et al., 2000; GERPEN, 2005), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens. São elas:

a) Vantagens: Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão. E, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel, possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera, possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança, apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade deste e seus entornos.

b) Desvantagens: O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena, em torno de 5%, em relação ao diesel convencional, cristalização em baixas temperaturas, em regiões de clima muito frio a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros, todas estas características apontadas são importantes para a viabilização do biodiesel.

No aspecto ambiental o gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores pode ser absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então, a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promovendo a diminuição de CO₂ na atmosfera, o que reduziria o aquecimento global .

Tecnologicamente o biodiesel promoverá o aprimoramento de tecnologias, favorecendo a indústria nacional de bens e serviços. Uma vez que não haveria a necessidade de adaptações dos motores do ciclo a diesel com injeção direta de combustível, a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade da ANP) puro ou misturado ao diesel convencional, melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado.

No aspecto econômico ressalta a possibilidade da produção de biodiesel contribuir para a redução da dependência externa do país, com a substituição de parte do diesel mineral importado, favorecendo a balança comercial do país.

Logo, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, com o intuito de, não só utilizar o biodiesel puro nos motores por compressão, mas misturá-lo ao diesel fóssil, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão do motor a diesel, minimize tanto os efeitos nocivos ambientais, como os fatores que afetam a vida útil do motor. Essa mistura é representada em todo o mundo por “BXX”, em que o XX significa a porcentagem de biodiesel nessa mistura (por exemplo: B20 significa 20% do biodiesel e 80% de diesel) (The Non Technical Barriers Network, 1998).

1.1.5 Biodiesel do Óleo de Soja

Várias pesquisas correspondentes ao biodiesel do óleo de soja, podem ser evidenciadas em que se buscam a otimização da síntese do processo a partir da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos ou do craqueamento dos triacilglicerídeos (SHARMA et al.,2003; SANTOS et al., 1998).

Aprimoramento das especificações do biodiesel, referindo-se ao controle de qualidade do biocombustível, a fim de que se possa assegurar melhor o desempenho no motor (FERRARI et al., 2005).

Verificar o perfil do biodiesel de soja em misturas binárias (OLIVEIRA et al., 2006; ALISKE et al., 2007), aditivos (DOMINGOS et al., 2007) e outros e observar o comportamento do biodiesel durante o processo de armazenagem, verificando a sua estabilidade oxidativa.

1.1.6 Estabilidade Oxidativa

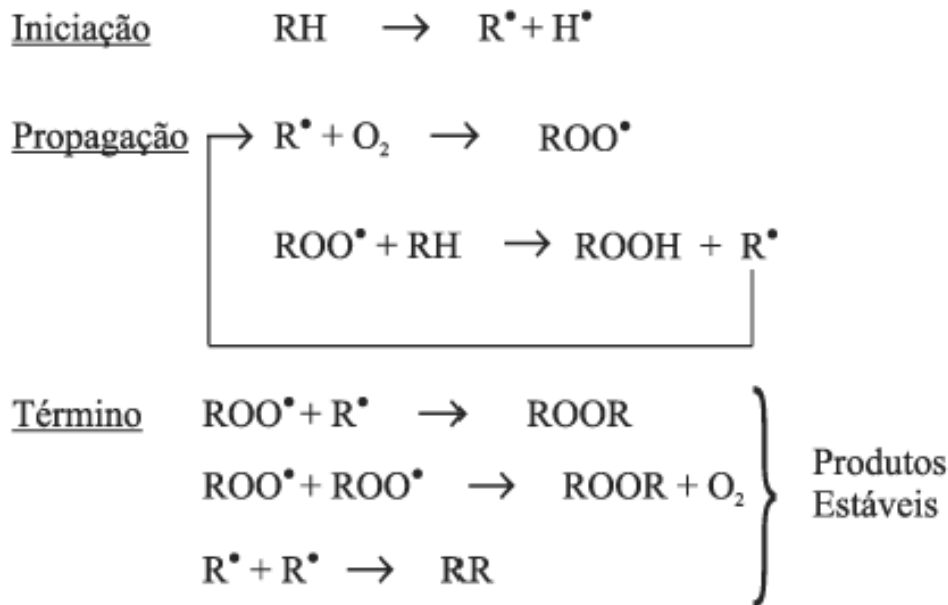
Este item, recentemente, vem sendo bastante investigado pela comunidade científica. Segundo Knothe (2006), algumas oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas, as quais são incorporadas pelo biodiesel, durante o processo de obtenção.

Exemplos são oleaginosas com alto grau de insaturação (tal como, a soja), que causa ao biocombustível processos de oxidações, dificultando assim, a armazenagem do mesmo (KNOTHE, 2006).

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

A oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos (RAMOS et al., 2003).

Nos óleos e gorduras a oxidação acontece através da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os produtos formados são distinguíveis por suas características organolépticas. O radical livre ($R \cdot$) é uma espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável (Figura 2).



Sendo, R^\bullet = Radical livre, RH = Ácido graxo insaturado, ROO^\bullet = Radical peróxido, ROOH = Hidroperóxidos

Figura 2 - Esquema Geral da Autoxidação de Ácidos Graxos Poliinsaturados

Fonte: Ramalho *et. al.*, (2006).

Na fase inicial ou de indução formam-se os radicais livres, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo. Ocorre um baixo consumo de oxigênio e baixa formação de peróxido. A formação do radical livre (R^\bullet) se dá pela supressão de um átomo de hidrogênio do carbono α -metileno adjacente à dupla ligação alílico do ácido graxo insaturado. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais com Fe, Cu, Cr e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente a dupla ligação (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo (BOBBIO; BOBBIO, 2001; OZAWA; GONÇALVES, 2006).

A terceira etapa, ou terminação, caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Considerando que o biodiesel é derivado do óleo, o seu processo de oxidação ocorrerá de forma semelhante. Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (FREEDMAN et al., 1989).

Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis. A estabilidade oxidativa portanto é definida como a resistência da amostra à oxidação sendo expressa pelo período de indução (IP) tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas (GARCIA-MESA et al., 1993).

1.1.7 Determinação da Estabilidade Oxidativa

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever o tempo de armazenagem de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente.

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras. A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável (FRANKEL, 1993).

1.1.8 Período de Indução

O período de indução atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (KNOTHE, 2007).

Para Frankel (1993) os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida em que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, sob longo tempo de armazenamento (LOBO; FERREIRA, 2009; BORSATO et al., 2009).

1.1.9 Antioxidantes

A manutenção da qualidade do biodiesel, necessária para difundir seu uso como combustível alternativo, dependerá do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longo tempo de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a auto-oxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes, pró-oxidantes como hidroperóxidos e presença de metais catalíticos. Muitas tentativas para aumentar a relativa resistência à oxidação de derivados de gordura têm apresentado aplicação para o biodiesel (ALVES et al., 2009)

Os antioxidantes ocorrem naturalmente em óleos vegetais e os mais comuns são os tocoferóis. O biodiesel obtido a partir destes óleos normalmente possui pouco ou nada de antioxidantes naturais, assim, torna-se menos estável (McCORMICK et al., 2007).

Surge então a necessidade de aplicar antioxidantes sintéticos para aumentar a estabilidade do biocombustível, e assim manter suas propriedades por um período maior. O uso de antioxidantes e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados e podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os principais antioxidantes e mais conhecidos deste grupo são os compostos fenólicos sintéticos, tais como butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), e naturais como os tocoferóis (BORSATO et al., 2009).

Com o objetivo de retardar os processos oxidativos, responsáveis por alterações na cor, acidez e textura, alguns compostos antioxidantes são adicionados podendo ser naturais ou sintéticos e atuam de diversas maneiras: interrompendo a cadeia de reações oxidativas cedendo um hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável diminuindo, assim, o número de radicais livres, reduzindo a velocidade da oxidação e prolongando-se o período de indução, que consiste no tempo que o material analisado necessita para começar a apresentar sinais detectáveis de oxidação (AMAROWICZ et al., 2004; ORDÓÑEZ et al., 2005).

O sinergismo apresentado por antioxidantes primários tem sido estudado e os resultados têm demonstrado que, em alguns casos, dependendo da temperatura de ensaio, a mistura é mais eficiente que o antioxidante utilizado isoladamente (RAMALHO; JORGE, 2006; BORSATO et al., 2010).

Foram utilizados os antioxidantes (PA) Butilhidroxianisol (BHA), Butilhidroxitolueno (BHT) e Terc-Butilhidroquinona (TBHQ) representadas na figuras abaixo, cujas quantidades foram estabelecidas pelo delineamento de mistura e adicionados diretamente ao Biodiesel antes da avaliação da estabilidade oxidativa

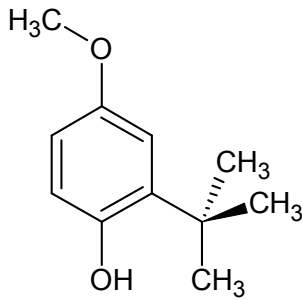


Figura 3 - BHA
Butilhidroxianisol

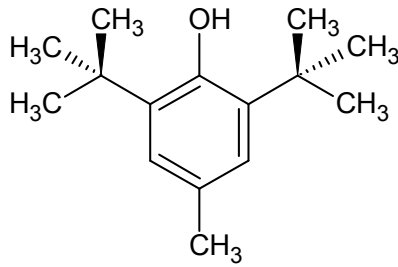


Figura 4- BHT
Butilhidroxitolueno

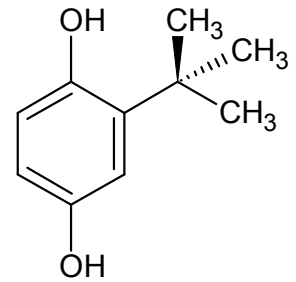


Figura 5-TBHQ
Terc-Butilhidroquinona

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Apresentar uma análise da cinética de oxidação do biodiesel através do acompanhamento da reação de oxidação em diferentes temperaturas, na presença de misturas de antioxidantes.

1.2.2 Específicos

- Acompanhar a cinética da reação de oxidação do biodiesel a partir da análise quantitativa de peróxidos em diferentes temperaturas.
- Estabelecer a ordem da reação de oxidação de biodiesel.
- Determinar a energia de ativação da reação de oxidação de biodiesel.
- Calcular o tempo de estocagem do biodiesel, em condições ambientes, a partir dos resultados obtidos para temperaturas superiores.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Índice de Peróxido

Foi determinado de acordo com o método AOAC Cd 8-53 (A.O.C.S. 1998) em que o índice de peróxidos representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos, e é expressa em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de matéria graxa (LUZIA; JORGE, 2009).

O Índice de peróxido é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Como os peróxidos são os primeiros compostos formados quando um óleo deteriora, toda óleo oxidado dá resultado positivo nos testes de peróxidos. O índice de peróxido é facilmente determinado dissolvendo-se o óleo em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionando-se iodeto de potássio e titulando o iodo liberado (o I⁻ é oxidado a I₂ pelo peróxido da amostra) com solução padrão de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador.

1.3.2 Avaliação da Estabilidade Oxidativa pelo Teste de Oxidação em Estufa

As amostras de biodiesel foram em triplicatas contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex centróide, bem como as amostras controle, foram levadas ao aquecimento em estufa a 30; 50 e 80°C pelo período suficiente para determinar o término do índice de peróxido (FERRARI; SOUZA, 2009).

1.3.3 Teste Rancimat

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14112 para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel com valor mínimo de período de indução de 6 h. Neste método, uma amostra do alquiléster (biodiesel) é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (LOBO e FERREIRA, 2009)

Foi determinada a estabilidade oxidativa do biodiesel adicionado de antioxidantes estabelecidos pelo delineamento experimental, em temperaturas de 100, 110, 120 e 130°C com o uso do aparelho Rancimat, modelo 873. O processo de oxidação de biodiesel foi acelerado pela ação da temperatura e oxigênio. O teste foi efetuado em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

As amostras de biodiesel foram em triplicatas contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex centróide, bem como as amostras controle, pelo período suficiente para determinar período de indução.

1.3.4 Delineamento Experimental para Mistura (STATISTICA, 2009).

Foi utilizado o planejamento experimental de mistura simplex-centróide (Figura 6) com duas repetições no ponto central, com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo q o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%, (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

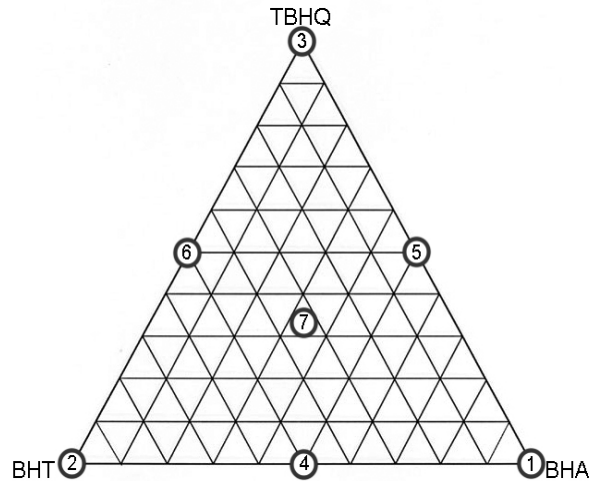


Figura 6 - Delineamento experimental simplex centróide para três componentes.

1.3.5 Determinação das Constantes Cinéticas

A ordem da reação foi obtida utilizando a equação $v = dC/dt = kC^n$ onde n é a ordem ($0 \leq n < 1$), C o produto da reação e k a constante de velocidade (XIN *et al.*, 2009).

1.3.6 Análise Cromatográfica com Detector Espectrômetro de Massa (CG-EM)

Foi utilizado um cromatógrafo modelo GC-17A com detector de ionização de chama Marca Shimadzu, com uma coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μ m de espessura de filme. A temperatura do Injetor Split foi de 340°C e a temperatura do detector de 340°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à temperatura de 50°C por 2 minutos e, após isso, aquecida na razão de 10°C/min até 180°C permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15°Cmin⁻¹ até 340°C permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,5 mLmin⁻¹ e o volume de injeção de 2,0 μ L com razão

de split 10. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu.

1.3.7 Análise Estatística

Os coeficientes de regressão foram estimados utilizando o software Statistica (STATISTICA, 2009).

1.4 REFERÊNCIAS

- ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. **Fuel**, n. 86, p.1461–1464, 2007.
- ALVES, M. V.; ROCHA, M. I.; ZOTIN, F.M.Z.; PINTO, R. R. C. Estabilidade e filtrabilidade do óleo diesel. **Boletim Téc. da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 49, n.1/3, dez. 2006.
- AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAM, P.; BARL, B.; WEIL, J. A.; Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies . **Food Chemistry** , v 84, n. 4, p. 551-562, 2004.
- ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M.C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization . (Review) **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 243-253, 1994.
- A.O.C.S - American Oil Chemist's Society. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**, 5th ed. Champaign, USA: A.O.C.S., 1998.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2001.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA ,L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO ,K. R. Aplicação do delineamento simplex –centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. **Química nova**, v. 33, n. 8, p.1 726-1731, 2010.
- BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Balanco energético nacional**. Brasília, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

CHEN, J. S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of Food Science**, n. 58, p. 535-538, 1993.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 3.ed. New York: Jonh Wiley and Sons, 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society** , n. 18, p. 416-423, 2007.

EN 14112:2003 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **European Committee for Standardization**, Berlin, 2003.

FRANKEL, E. N. In Search of Better methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. **Trends in Food Science & Technology** , n. 4, p. 220-225, 1993.

FREEDMAN, B. E.; BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 1601-1605, 1989.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; ESCABIO, A. Biodiesel de soja-Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

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

FERREIRA, L. F.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, 539-545, 2008.

FREITAS, S. M. Biodiesel à base de óleo de soja é a melhor alternativa para o Brasil? **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 86-89, jan. 2004.

GACULA, M.C. Design and analysis of sensory optimization, Trumbull. **Food & Nutrition Press**, 1993.

GARCIA-MESA, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D. E.; VARCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n. 70, p. 245-247, 1993.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, n. 86, p.1097–1107, 2005.

GOLDENBERG, J. Ethanol learning curve-the Brazilian experience Biomass and Bioenergy, **Pergamon**, v. 26 ,n. 3, p.301-304, Jun. 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, n. 88, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. **Fuel**, n. 84 ,p. 1059-1065, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUCEK, K. T.; CESAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n. 84, v. 4, p. 385-392, 2007.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. **Bioresource Technology**, n. 70, p. 1-15, 1999.

MAIA, E. C. R.; SPACINO ,K. R.; BORSATO, D.; DALL'ANTONIA ,L. H.; GUEDES, C. L. B.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2010.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M. M.; LAWRENCE, R.; **Fuel Processing Technoogy** , n. 88, p. 651, 2007.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, n. 27, v. 5, p. 435–437, 1996.

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

OMACHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. **Biomassa & Energia** / Rede Nacional de Biomassa para Energia. Viçosa: RENABIO: UFV. v. 1, n. 1, p. 29-36, 2004.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, p. 1278–1284, 2006.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. I. H.; CORTECERO, M. D. S.; Tecnología de alimentos: componentes dos alimentos e processos, **Artmed**, v. 1, p. 294, 2005

OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidación lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. **Aceites e Grasas**, n. 2, p. 330-338, 2006.

PETRIELLA, C.; RESNIK, S. L.; LOZANO, R. D.; CHIRIFE, J. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: color changes due to nonenzymatic browning. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 3, p. 622-626, 1985.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, n. 29, p. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

RITACO, M.; DI LUCIANO, V. Grau de absorção do oxigênio durante a auto-oxidação de substância gordurosa. **Revista Indústria Alimentar**, n. 10, p. 14-26, 1977.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, n. 21, v. 5, p. 560-563, 1998.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochemica Acta**, n. 402, p. 1-18, 2003.

SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C.I. Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 48, p. 6061-6069, 2000.

STEINBERG, M. D.; HUNTER, W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, n. 26, p. 71-130, 1984.

STATISTICAL FOR WINDOWS, GRAPHICS SOFTWARE. Tulsa, OK, USA, v. II, 2009.

THE NON TECHNICAL BARRIERS NETWORK; Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Paris – França, Julho 1998.

THOMPSON, D. R. Designing mixture experiments – A review. **Transactions of the Assae**, St. Joseph, v. 24, n. 4, p. 1077-1086, 1981.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review; **Journal of the Brazilian Chemical Society** , n. 9 ,v. 1 ,p. 199-210, 1998.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. **Environ. Sci. Technol.**, n. 34, p. 933-939, 2000.

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

CAPÍTULO II

APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE SOJA COM ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS.

Resumo

O biodiesel, que pode ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácido graxo derivado de fontes renováveis, a sua estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação dos componentes do biodiesel B100 são empregados antioxidantes ou estabilizadores. O objetivo desse trabalho foi apresentar uma análise da eficiência dos antioxidantes sintéticos, quando adicionados ao biodiesel de óleo de soja e estudar a oxidação do biodiesel através do acompanhamento da ordem reação em diferentes temperaturas com antioxidantes. Com as temperaturas utilizadas verificou-se que o tratamento contendo o antioxidante TBHQ, isoladamente, mostrou-se o mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel B100, fato comprovado pelo delineamento, pela mistura ótima obtida e pela constante de velocidade.

2.1 INTRODUÇÃO

Com a primeira crise petrolífera em 1973, a biomassa passou a ser considerada e, em alguns casos, promovida como alternativa ao combustível fóssil como fonte de energia. Atenção particular foi atribuída ao potencial de utilização da biomassa como base para a produção de combustíveis alternativos para veículos a motor diesel ou a gasolina, dada a quase exclusiva dependência do setor dos transportes em relação ao petróleo (FERREIRA et al. 2008).

Dentre os biocombustíveis destaca-se o biodiesel, que pode ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácido graxo derivado de fontes renováveis, podendo ser produzido a partir da reação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool, geralmente metanol, na presença de um catalisador, normalmente uma base forte, como hidróxido de sódio ou de potássio. Este método de produção é conhecido como transesterificação (BORSATO, 2010).

Nota-se que uma atenção recente tem sido focada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biocombustível com o ar ambiente, reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Assim sendo, manter a qualidade do

biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem é um consenso entre produtores, fornecedores e usuários do combustível. A estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente (FERRARI; SOUZA, 2009).

A estabilidade depende da interação com compostos sulfurosos, nitrogenados, dienos e oxigênio, que pode levar à formação de sedimentos e alteração de cor, dependendo do tipo e quantidade de materiais instáveis presentes. A pureza do combustível com relação à presença de água, partículas sólidas, produtos de degradação do biodiesel e de microrganismos também são fatores de influência (FERRARI; SOUZA, 2009).

A manutenção da qualidade do biodiesel, necessária para difundir seu uso como combustível alternativo depende do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a autooxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes, pró-oxidantes como hidroperóxidos e presença de metais catalíticos (FERRARI; SOUZA, 2009).

Os ácidos graxos do biodiesel podem ser oxidados por diferentes rotas, tais como: (1) Reações hidrolíticas que são catalisadas pela ação de calor e umidade liberando ácidos graxos livres (RAMALHO; JORGE, 2006); (2) Reações de foto-oxidação onde o mecanismo em óleos insaturados é ativado essencialmente pela radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores, que absorvem energia luminosa de comprimento de onda na faixa do UV próximo e do visível e a transferem para o oxigênio tripleto $^3\text{O}_2$, o qual é um di-radical O-O (KNOTHE, 2007) gerando o estado singleto $^1\text{O}_2$; (3) Reações de auto-oxidação, que é um processo associado à reação do oxigênio com ácido graxo insaturado, sendo uma reação em cadeia e ocorre em três etapas conforme proposto por Farmer e Sandralingan (1942).

De acordo com Farmer e Sandralingan (1942), na iniciação que corresponde ao período de indução que precede a oxidação, as moléculas de óleos ou gorduras se convertem em radicais gordurosos livres. Diversos agentes, como a luz, em especial na faixa do UV, calor e íons de metais pesados, principalmente cobre e ferro, são os principais iniciadores do processo de auto-oxidação.

Na propagação os radicais livres formados reagem com o substrato para dar origem a novos radicais livres e hidroperóxidos. Durante a etapa de propagação, especialmente em presença de agentes catalíticos, a decomposição dos hidroperóxidos em radical alcoxi e hidroxil, conduz à formação de uma grande variedade de aldeídos, cetonas, ácidos, etc., responsáveis pelo odor característico dos óleos (LILLARD; DAY, 1964).

A terminação que corresponde à formação de produtos estáveis, produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão, e rearranjos dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). Smouse (1995) completa que além destes fatores, a estabilidade oxidativa depende também da estocagem da semente e do óleo, da presença de sabões, de fosfolípidios e de pigmentos no óleo e das condições do processo de desodorização (FERRARI; SOUZA, 2009).

Muitas tentativas para aumentar a relativa resistência à oxidação de derivados de gordura têm apresentado aplicação para o biodiesel (KNOTHE, 2005).

Com o objetivo de retardar os processos oxidativos, responsáveis por alterações na cor, acidez e textura, alguns compostos antioxidantes são adicionados podendo ser naturais ou sintéticos e atuam de diversas maneiras: interrompendo a cadeia de reações oxidativas cedendo um hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável diminuindo, assim, o número de radicais livres, reduzindo a velocidade da oxidação e prolongando-se o período de indução, que consiste no tempo que o material analisado necessita para começar a apresentar sinais detectáveis de oxidação (AMAROWICZ et al., 2004; ORDÓÑEZ et al., 2005).

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de ação como primários ou secundários. Os primários são compostos fenólicos, atuam interrompendo a cadeia da reação através da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis ou reagem com radicais livres, formando o complexo lipídio-antioxidante que, por sua vez, pode reagir com outro radical livre. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é seqüestrado pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical relativamente estável (A^\bullet) procedente do antioxidante (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os principais e mais conhecidos antioxidantes primários desse grupo são compostos fenólicos sintéticos, tais como butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), terc-butilhidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os antioxidantes secundários retardam a reação de autooxidação por diferentes mecanismos, que incluem complexação com metais, seqüestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete (LUZIA; JORGE, 2009).

Os tratamentos com inibidores de oxidação são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura. Antioxidantes como TBHQ ou BHT são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação na viscosidade, acidez e índice de peróxido do biodiesel (DUNN, 2002). Os antioxidantes conhecidos por aumentar a resistência à oxidação de óleos vegetais incluem ascorbil palmitato, tocoferóis, BHA e propil galato (PG) (FERRARI; SOUZA, 2009).

O sinergismo apresentado por estes antioxidantes primários como o BHA, TBHQ e BHT tem sido estudado e os resultados demonstrado que, em alguns casos, dependendo da temperatura de ensaio, a mistura é mais eficiente que o antioxidante utilizado isoladamente (RAMALHO; JORGE, 2006; BORSATO et al., 2010).

Embora existam muitas publicações a respeito do efeito de antioxidantes naturais e artificiais na estabilidade de óleos e gorduras, pouco está disponibilizado com relação ao efeito destes no comportamento de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados como biodiesel (FERRARI; SOUZA, 2009).

Existem diversos métodos utilizados para a avaliação dos parâmetros da oxidação, dentre eles podem ser citados a determinação do índice de peróxidos, os ácidos graxos residuais não oxidados, os dienos conjugados, os compostos aldeídicos, os ácidos oxidados e os compostos voláteis. A determinação do índice de peróxidos representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos, e é expressa em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de matéria graxa. No decurso da sua decomposição produzem-se compostos de natureza muito

diversa como aldeídos, cetonas, hidroxiácidos, hidrocarbonetos, polímeros, os quais são genericamente designados produtos secundários (LUZIA; JORGE, 2009).

Para evitar a auto-oxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia, como temperatura e luz, que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, minimizando ao máximo o contato com oxigênio e bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídios (RAMALHO; JORGE, 2006).

Existe uma considerável evidência de que os antioxidantes fenólicos como o BHT e o BHA possuem atividade sinérgica, quando usados combinados. Isto implica em que o efeito conjunto dos dois é maior que a soma dos efeitos individuais obtidos quando usados em separados. Na seleção de formulações de antioxidantes é muito importante considerar esses efeitos sinérgicos (RITACO; DI LUCIANO, 1977).

O sinergismo apresentado por antioxidantes primários tem sido estudado e os resultados têm demonstrado que, em alguns casos, dependendo da temperatura de ensaio, a mistura é mais eficiente que o antioxidante utilizado isoladamente (RAMALHO; JORGE, 2006; BORSATO et al., 2010).

Geralmente usam-se formulações antioxidantes que contém diversas combinações de antioxidantes distintos e agentes quelantes. Isso permite um manejo mais fácil dos antioxidantes e a vantagem de poder combinar as distintas propriedades dos diferentes compostos. Na seleção de um composto antioxidante ou formulação de antioxidantes, devem examinar-se antes de tudo as condições de manufatura, manejo e posteriormente comparar com as características dos compostos antioxidantes (RITACO; DI LUCIANO, 1977).

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um ingrediente requer algumas formas particulares de experimentos para a mistura (THOMPSON, 1981). Delineamentos para mistura são empregados em vários experimentos para o desenvolvimento de produtos. As respostas dependem somente das proporções dos componentes presentes na mesma e não da quantidade absoluta na mistura (CORNELL, 2002).

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura é que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e/ou inferior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Foi proposta uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento (McLEAN; ANDERSON, 1966).

Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos e, como os delineamentos de Scheffé, permitem explorar toda a região experimental (STEINBERG; HUNTER, 1984).

Portanto, a formulação ótima de um produto não é estritamente um problema tecnológico, tão pouco um problema comercial, somente. Em geral, ambas as áreas oferecem restrições que contribuem para determinar quais formulações são possíveis (GACULA, 1993).

Para fazer um bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como um ponto de partida para a tomada de decisão. Os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos. (CHEN et al. 1993; DERRINGER; SUICH, 1980).

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura podem gerar várias respostas simultaneamente, o que pode dificultar a interpretação da melhor solução (CHEN et al. 1993; ARTEAGA et al., 1994). Porém, Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições.

O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma análise da eficiência de antioxidantes sintéticos, quando adicionados ao biodiesel B100, bem como estudar a cinética de oxidação do biodiesel através do acompanhamento da reação de oxidação em diferentes temperaturas com antioxidantes.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Biodiesel

Utilizou-se Biodiesel B100 obtido por transesterificação de óleo de soja por rota metílica utilizando-se o metóxido de sódio como catalisador, cedido pelo Departamento de Química da UNICENTRO-PR.

2.2.2 Análise Cromatográfica

Foi utilizado um cromatógrafo modelo GC-17A com detector de ionização de chama Marca Shimadzu, com uma coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μ m de espessura de filme. A temperatura do Injetor Split foi de 340°C e a temperatura do detector de 340°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à temperatura de 50°C por 2 minutos e, após isso, aquecida na razão de 10°Cmin⁻¹ até 180°C permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15°Cmin⁻¹ até 340°C permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,5 mLmin⁻¹ e o volume de injeção de 2,0 μ L com razão de split 10. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu.

2.2.3 Antioxidantes

Foram utilizados os antioxidantes grau P. A. Butilhidroxianisol (BHA) Synth, Butilhidroxitolueno (BHT) Synth e Terc-Butilhidroquinona (TBHQ) Acros, cujas quantidades, não ultrapassando 6,0 x 10⁻³ molL⁻¹, estabelecidas pelo delineamento de mistura e adicionados diretamente ao Biodiesel antes da avaliação da estabilidade oxidativa.

2.2.4.Índice de Peróxido (I. P.)

Foi determinado por titulação com tiosulfato de sódio pelo método AOAC Cd 8-53 (A.O.C.S., 1998) (LUZIA; JORGE, 2009).

2.2.5. Avaliação da Estabilidade Oxidativa pelo Teste de Oxidação em Estufa

As amostras de Biodiesel contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex-centróide, bem como as amostras controle, foram levadas ao aquecimento em estufa a 30, 50 e 80°C pelo período necessário para que todas as amostras atingissem o Índice de Peróxido máximo. As amostras do controle e ponto central foram em triplicatas e nos demais pontos em amostra única. A análise foi repetida uma vez para os pontos com amostragem única.

2.2.6 Delineamento Experimental para Mistura (STATISTICA, 2009).

Foi utilizado o planejamento experimental de mistura simplex-centróide (Figura 1) com duas repetições no ponto central, com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo q o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%, (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

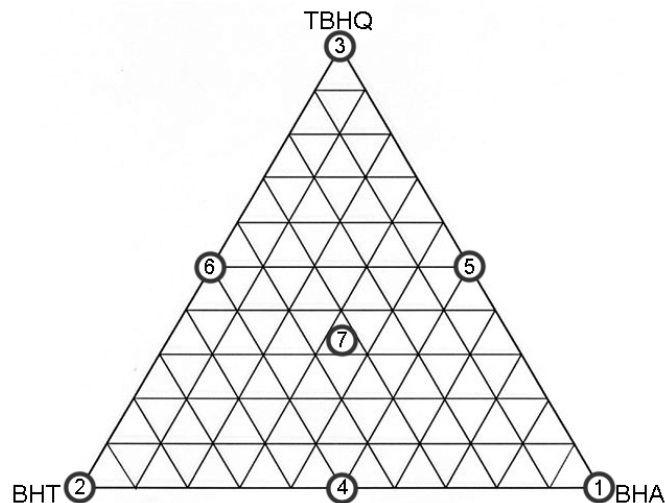


Figura 1 - Delineamento experimental simplex centróide para três componentes.

2.2.7 Análise Estatística

O teste de Tukey aplicado às médias e os coeficientes de regressão foram estimados utilizando o software Statistica v.9.0.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise cromatográfica mostrou que o biodiesel utilizado consistia basicamente dos ésteres etil palmítico, etil oleato, etil linoleato, etil linoleneato bem como outros etil ésteres cuja composição varia do C14: 0 até C24:0. Os ésteres com composição química variando de C8 a C14, respectivamente, representaram 0,33%_{m/m} da amostra do biodiesel utilizado. O teor de éster metílico do ácido graxo C16: 0 foi de 14,81% e dos ésteres metílicos C18:0; C18:1 e C18:2 foi de 80,10%_{m/m}. Os ésteres formados por C20 a C22 representaram 2,04%_{m/m} da amostra do biodiesel. Portanto, estes ésteres juntos somam 97,28%_{m/m} das substâncias presentes no biodiesel B100 utilizado, estando em acordo com a especificação da União Européia, onde o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5%_{m/m} (KARAOSMANOGLU; BECKER, 1996). Além disso, o teor de mono, di e triglicerídeos presentes somaram juntos 0,35% e o teor de glicerina livre observado foi de 0,002%_{m/m}, valor bastante inferior ao da legislação brasileira, que prevê um teor máximo de glicerina livre de 0,02%_{m/m} (BRASIL, 2008).

A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando ele é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO et al., 2009).

O delineamento experimental de mistura simplex centróide foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ em biodiesel B100 obtido do óleo de soja. O delineamento foi composto de sete ensaios com duas repetições no ponto central (Figura 1).

As respostas expressas em valores médios dos sete ensaios e do controle, para o índice de peróxido do biodiesel, estão apresentadas na tabela 1, 2 e 3 para 30, 50 e 80°C, respectivamente. Na tabela 1 os tratamentos contendo TBHQ, isoladamente ou em mistura, apresentaram os menores índices de peróxido, em todos os ensaios realizados.

Tabela 1 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (30°C).

Tratamento	Mistura*	Índice de Peróxido (meq/kg amostra)			
		21 dias	42 dias	59 dias	95 dias
1	(1;0;0)	79,77	138,01	177,83	461,33
2	(0;1;0)	48,27	86,23	107,03	294,82
3	(0;0;1)	15,51	42,10	74,62	224,71
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	79,88	123,65	215,98	361,60
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	34,30	65,65	133,59	168,16
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	26,19	48,95	79,93	157,29
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	52,01	85,46	116,91	339,70
Controle	(0;0;0)	103,16	154,42	247,61	1293,31

* (%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

Na tabela 2 pode-se observar que os ensaios contendo antioxidantes retardaram a oxidação do biodiesel quando comparado ao controle, com exceção do tratamento um, para o 7º dia de ensaio e o tratamento três que apresentou o menor índice de peróxido em todos os ensaios.

Tabela 2 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (50°C).

Tratamento	Mistura*	Índice de Peróxido (meq/kg amostra)			
		7 dias	14 dias	21 dias	24 dias
1	(1;0;0)	117,77	149,06	236,13	307,09
2	(0;1;0)	78,72	88,66	118,84	128,60
3	(0;0;1)	22,44	28,64	41,00	55,16
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	105,94	149,22	257,69	491,74
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	32,53	57,74	84,85	136,64
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	32,15	48,06	67,14	115,16
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	66,92	75,47	99,35	149,11
Controle	(0;0;0)	114,45	405,87	944,42	1019,81

* (%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

Na tabela 3 a 80°C o tratamento contendo TBHQ retardou a oxidação no segundo e terceiro dias, observou-se que os demais ensaios não retardaram a oxidação do biodiesel quando comparada com o controle.

Tabela 3 - Valores médios dos Índices de Peróxido (meq/kg de amostra) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide (80°C).

Tratamento	Mistura*	Índice de Peróxido (meq/kg amostra)				
		1 dia	2 dias	3 dias	4 dias	5 dias
1	(1;0;0)	16,93	62,82	133,22	336,37	496,23
2	(0;1;0)	17,34	48,95	106,53	245,11	536,06
3	(0;0;1)	20,01	29,65	80,626	301,82	585,74
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	16,19	50,19	104,29	225,69	547,28
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	22,00	58,83	115,95	257,4	616,44
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	23,06	62,94	139,13	481,72	651,93
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	18,79	54,93	100,79	206,82	392,22
Controle	(0;0;0)	21,90	70,36	121,26	269,34	428,68

* (%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

Nota-se que em todas as proporções os antioxidantes retardaram a oxidação do biodiesel quando comparada com o controle com exceção dos ensaios realizados a 80°C.

De acordo com Frankel (1991), os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, muda-se o mecanismo da reação de oxidação, sendo que os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real. Porém, por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes e, segundo Frankel (1991), o método de estufa é o que apresenta menores limitações quando comparado com outros métodos.

A fim de comprovar a eficiência dos antioxidantes no retardamento da auto-oxidação do biodiesel B100 estudado, aplicou-se o Teste Tukey, em nível de 5%, (STATISTICA, 2009) comparando-se os valores obtidos das amostras contendo antioxidantes e o controle. A partir deste teste, pode-se observar quais os antioxidantes apresentaram diferenças significativas com o controle e assim comprovar que o efeito antioxidante foi efetivo.

Para os ensaios conduzidos a 30°C (Tabela 1), não houve diferença significativa entre o controle e os tratamentos 1 e 4 para o 21º dia. Para os demais ensaios verificou-se diferença significativa no mesmo nível de significância.

Na Tabela 2, para o 7º dia, apenas os tratamentos contendo TBHQ isoladamente ou em mistura binária com outros antioxidantes (Tratamentos 3, 5 e 6) apresentaram diferenças significativas em relação ao controle. Para o 14º, 21º e 24º dia, todos os tratamentos apresentaram valores consideravelmente menores que os obtidos para o controle, comprovando, portanto, a eficiência dos mesmos.

Para os ensaios conduzidos a 80°C (Tabela 3), houve diferença significativa entre o controle e o tratamento 3, apenas para o segundo e terceiro dias de ensaio, para os demais ensaios não verificou-se diferenças significativas.

Para cálculos estatísticos, consideraram-se apenas os primeiros 95, 24 e 5 dias de ensaios a 30, 50 e 80°C, respectivamente, pois estes foram os tempos necessários para que o controle atingisse o I.P. máximo nas respectivas temperaturas. As análises, porém, continuaram até que todas as amostras apresentassem o mesmo comportamento como pode ser observado nas figuras 2, 3 e 4. O índice de peróxido inicial do biodiesel utilizado foi de 5,14 meq.kg⁻¹ de amostra.

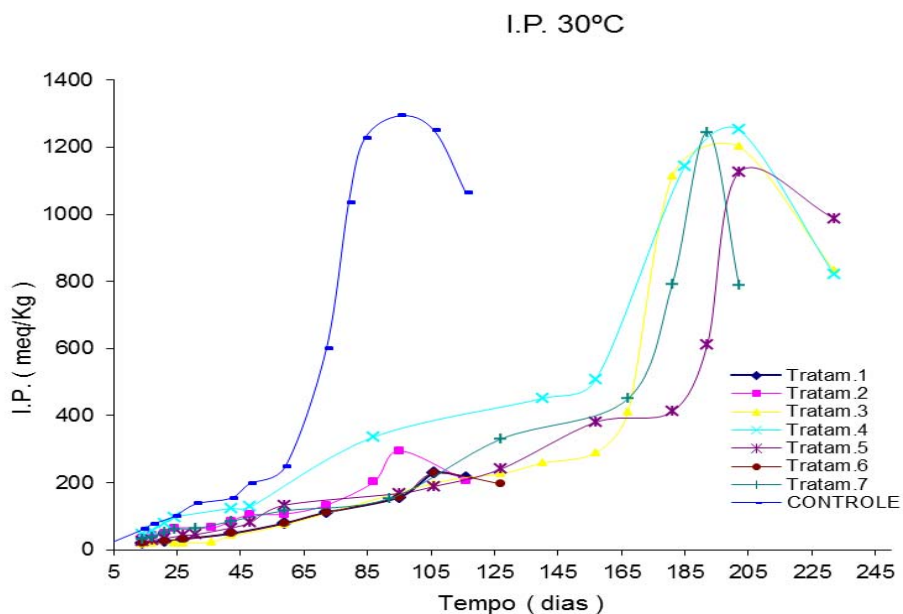


Figura 2 - Índices de Peróxido a 30°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.

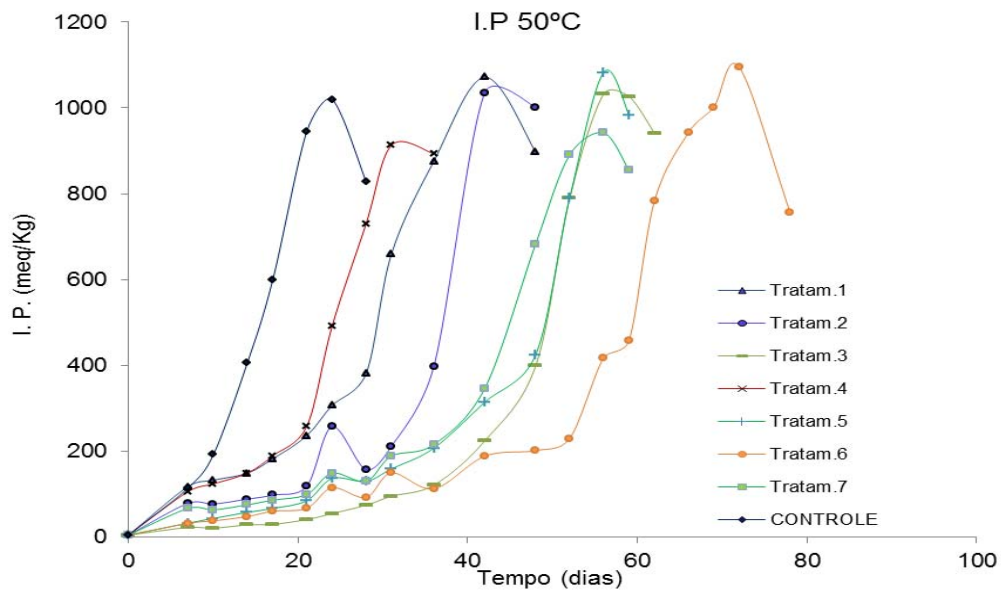


Figura 3 - Índices de Peróxido 50°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.

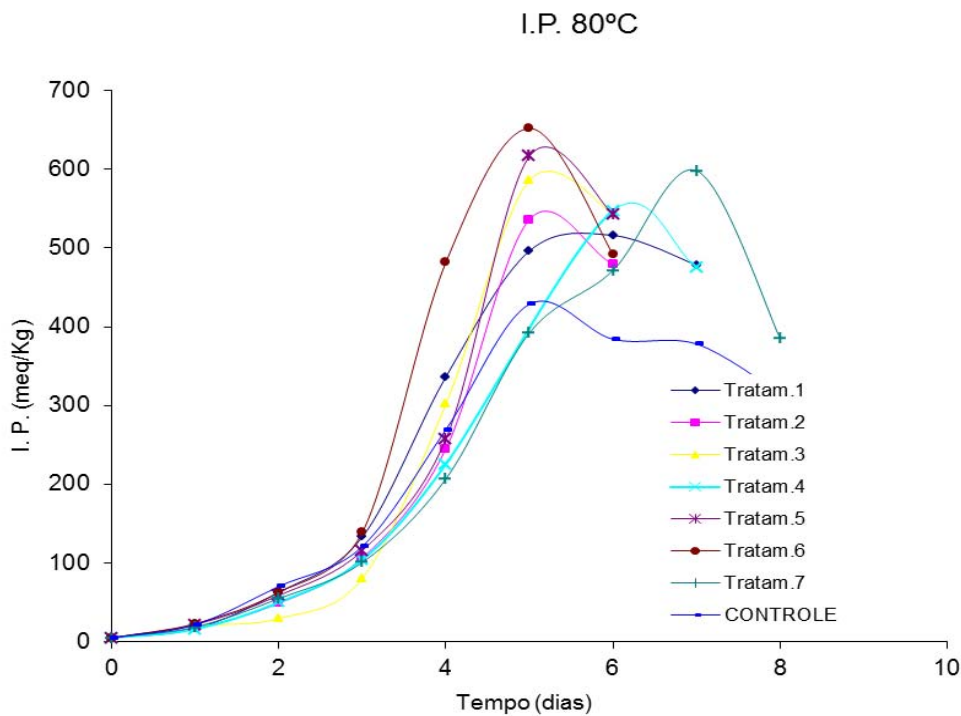


Figura 4 - Índices de Peróxido 80°C em função do tempo para os sete tratamentos e o controle.

A Tabela 4 mostra o dia em que foi observado o maior Índice de Peróxido para cada amostra, incluindo o controle para as diferentes temperaturas. Para 30°C os tratamentos 3, 4, 5 e 7 foram os que apresentaram maior tempo para

atingir o Índice de Peróxido máximo, com destaque para a mistura binária BHT e TBHQ (Tratamento 6) e o TBHQ do tratamento 3, que apresentou atividade antioxidante superior ao controle pelo período de 107 dias. A 50°C os tratamentos 3, 5, 6 e 7, os quais continham TBHQ, foram os que apresentaram maior tempo para atingir o I.P máximo, com destaque para a mistura binária BHT e TBHQ (Tratamento 6) que apresentou atividade antioxidante por 16 dias a mais. Para 80° C o único com destaque foi o tratamento sete com a mistura ternária.

Tabela 4 - Tempo, em dias, para que o Índice de Peróxido máximo fosse atingido para os sete tratamentos e o controle para 30, 50 e 80°C.

Tratamento	Mistura*	Tempo (dia)		
		30°C	50°C	80°C
1	(1;0;0)	181	42	6
2	(0;1;0)	95	42	5
3	(0;0;1)	202	56	5
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	185	31	6
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	202	56	5
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	106	72	5
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	192	56	7
Controle	(0;0;0)	95	24	5

* (%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

Quando não se tem a possibilidade de conhecer o verdadeiro mecanismo da reação podemos propor uma equação de ordem n mais geral para o ajustamento dos dados. De acordo com Petriella et al. (1985) quando a curva da reação em função do tempo apresenta um período de indução mais longo seguido de um rápido crescimento recomenda-se aplicar uma ordem de reação n variando de 0 a 1 indicando uma reação mais complexa. Desse modo, a ordem da reação foi obtida utilizando-se a equação (1):

$$v = \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1)$$

onde n é a ordem ($0 \leq n < 1$), C o produto da reação e k a constante de velocidade.

Integrando-se e logaritmando a equação (1), obteve-se a equação a seguir que correlaciona linearmente o logaritmo do tempo com o logaritmo do Índice de Peróxido, sendo um importante parâmetro utilizado para avaliar a eficiência de cada tratamento, determinando a constante de velocidade k para oxidação do biodiesel.

$$\log C = \left(\frac{1}{1-n} \right) \log[(1-n)k] + \left(\frac{1}{1-n} \right) \log t \quad (2)$$

Para calcular a ordem da reação n e a constante de velocidade foram utilizados os coeficientes angulares e lineares obtidos para cada uma das amostras (BORSATO, et al., 2010). O I.P. inicial foi subtraído de cada um dos I. P. obtidos antes dos cálculos. As figuras 5, 6 e 7 mostram as retas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados para os sete tratamentos e o controle. Os valores de k obtidos encontram-se na Tabela 5.

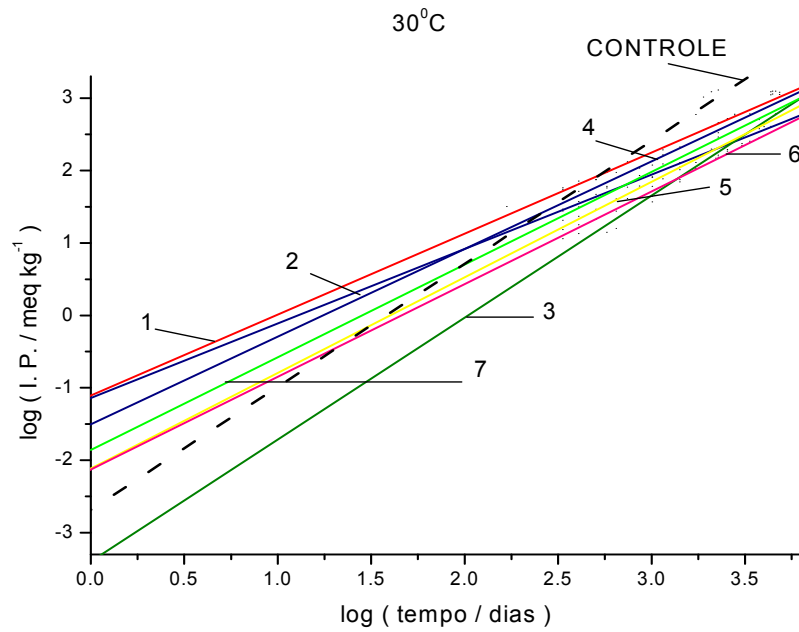


Figura 5 - Retas ajustadas 30°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.

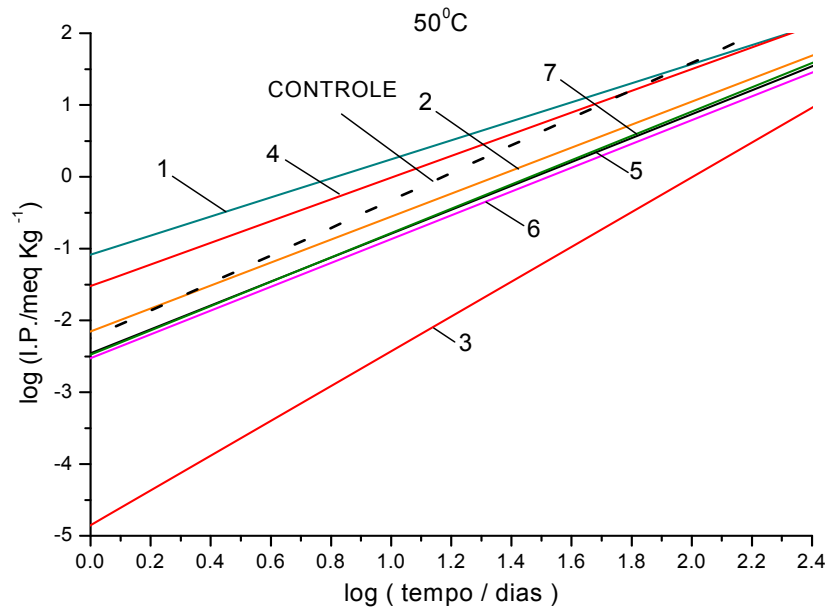


Figura 6 - Retas ajustadas 50°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.

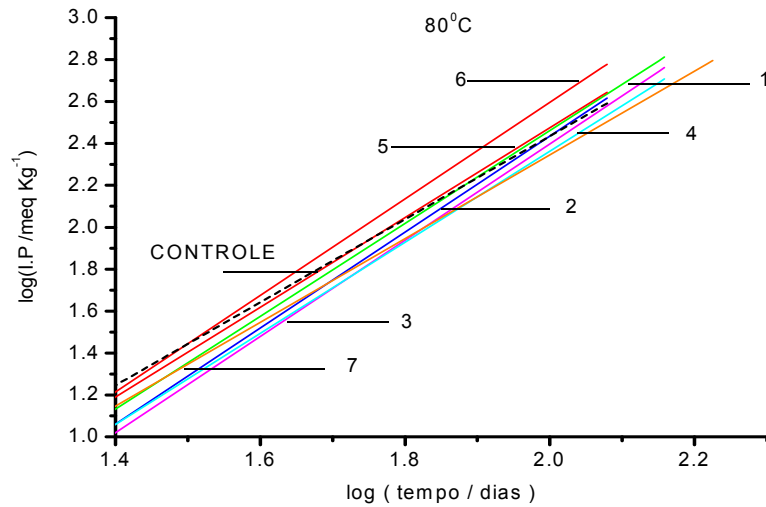


Figura 7 - Retas ajustadas 80°C do logaritmo de tempo em função do logaritmo do Índice de Peróxido para os sete tratamentos e o controle.

Na Tabela 5 encontram-se os valores de n , k e o coeficiente de correlação linear r de cada reta. Os coeficientes de correlação mostram que as equações de retas obtidas apresentaram um bom ajuste indicando que elas podem ser usadas para fins preditivos. A ordem de reação, n , ficou entre 0 e 1 indicando uma reação mais complexa e que o modelo cinético postulado (equação 1) foi adequado.

A 30 e 50°C as ordens das reações e as constantes de velocidade obtidas para os tratamentos 5, 6 e 7 mostraram certa similaridade de comportamento entre as misturas contendo TBHQ e a 80°C todos os valores obtidos foram próximos ao controle demonstrando que a essa temperatura os antioxidantes não retardaram a oxidação.

Tabela 5 - Coeficientes de correlação linear r , ordem da reação n e a constante de velocidade k para os sete tratamentos e o controle para temperatura de 30; 50 e 80°C.

Tratam.	n			k			r		
	30°C	50 °C	80 °C	30 °C	50 °C	80 °C	30 °C	50 °C	80 °C
1	0,1051	0,2459	0,5486	0,11428	0,2021	0,2861	0,9772	0,9350	0,9878
2	0,0269	0,3747	0,5631	0,0798	0,0721	0,2650	0,9395	0,8686	0,9806
3	0,4058	0,5873	0,5647	0,0163	0,0240	0,2540	0,9467	0,9525	0,9159
4	0,1254	0,3383	0,5399	0,0809	0,1485	0,2656	0,9582	0,9290	0,9968
5	0,2417	0,3994	0,5331	0,0329	0,0556	0,3063	0,9610	0,9554	0,9674
6	0,2177	0,3967	0,5655	0,0277	0,0496	0,3088	0,9693	0,9495	0,9682
7	0,2181	0,4090	0,4996	0,0451	0,0582	0,2980	0,9388	0,9401	0,9930
controle	0,4156	0,4780	0,4954	0,04616	0,1291	0,3353	0,9254	0,9962	0,9919

Como observado na tabela 5, o tratamento 3 contendo TBHQ apresentou as menores constantes de velocidade para as diferentes temperaturas e foi obtido os menores valores de k para os ensaios contendo TBHQ em mistura binária e ternária, com isso, caracterizando o excelente efeito antioxidante do *tert*-butilhidroquinona sobre o biodiesel B100 de óleo de soja.

2.4 CONCLUSÕES

O delineamento experimental de misturas simplex-centróide mostrou ser uma ferramenta estatística adequada para avaliar o efeito de antioxidantes sintéticos em biodiesel B100 obtido a partir do óleo de soja.

Com os valores obtidos de n a ordem da reação ficou entre 0 e 1 que à medida que se submete a amostra ao aquecimento muda-se o mecanismo da reação de oxidação indicando uma reação mais complexa.

Nas temperaturas utilizadas através dos resultados obtidos verificou-se que o tratamento contendo o antioxidante TBHQ, isoladamente, mostrou-se o mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel B100 de óleo de soja, fato comprovado pelo resultados obtidos do delineamento, pela mistura ótima obtida e pela constante de velocidade. Misturas binárias e ternárias contendo TBHQ também apresentaram apreciável efeito antioxidante sobre o biocombustível.

2.5 REFERÊNCIAS

A.O.C.S. - American Oil Chemists Society. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 5th ed. Champaign, USA: A.O.C.S., 1998.

AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAM, P.; BARL, B.; WEIL, J. A.; Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. **Food Chem**, v. 84,n. 4 ,p. 551- 562, 2004.

ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M.C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. (Review) **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 243-253, 1994.

BRASIL. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 - ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. **DOU**, 20.03.2008.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA ,L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO ,K. R. Aplicação do delineamento simplex –centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. **Química nova** , v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o statistica. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**, Rio de Janeiro, 2003.

CHEN, J. S.; LEE, C.M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, p. 535-538, 1993.

CORNELL, J. A. Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data. 3. ed. New York: *John Wiley and Sons*, 2002.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DUNN, R. O.; Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of

methyl soyate (biodiesel). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 79, n. 9, p. 915-920, 2002.

FARMER, E. H.; SANDRALINGAN, D. The course of antioxidation reactions in polysoprenes and allied compounds. Part I. The structure and reactive tendencies of peroxides olefins. **J. Chem. Soc.**, p. 1121-139, 1942.

FERREIRA, L. F.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.

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

FRANKEL, E. N. J. S. Review: Recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 54, n. 4, p. 495-511, 1991.

GACULA, M.C. **Design and analysis of sensory optimization**. Trumbull: Food & Nutrition Press, 1993.

KARAOSMANOGLU, F.; BECKER, U. G. Used oil as a fuel oil alternative. *Energy Sources*, New York, v. 18, n. 6, p. 637-644, 1996.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.

LILLARD, D. A.; DAY, E. A. Degradation of monocarbonyls from autoxidizing lipids. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Berlin, v. 41, n. 8, p. 549-522, 1964.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vértices designs of mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 8, n. 3, p. 447-454, 1966.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. I. H.; CORTECERO, M. D. S.; **Tecnología de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005. v.1, p.294.

PETRIELLA, C.; RESNIK, S. L.; LOZANO, R. D.; CHIRIFE, J. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: color changes due to nonenzymatic browning. **Journal of Food Science**. v. 50, n. 3, p. 622-626, 1985.

RAMALHO V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RITACO, M.; DI LUCIANO, V. Grau de absorção do oxigênio durante a auto-oxidação de substância gordurosa. **Revista Indústria Alimentar**, n. 10, p. 14-26, 1977.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N.A.M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995. p.17.

STEINBERG, M. D.; HUNTER, W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, v. 26, n. 2, p. 71-130. 1984.

STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE. v. 90, Tulsa, OK, USA, 2009.

THOMPSON, D. R. Designing mixture experiments – A review. **Transactions of the Assae**, St. Joseph, v. 24, n. 4, p. 1077-1086, 1981.

CAPITULO III
TESTE RANCIMAT
ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100 EM MISTURA
COM ANTIOXIDANTES

Resumo

Os antioxidantes são uma alternativa para prevenir ou retardar a degradação de biocombustíveis. Neste estudo, foi avaliada a estabilidade oxidativa do biodiesel B100, de óleo de soja, na presença de três antioxidantes sintéticos, butilhidroxianisol (BHA), tercbutilhidroquinona (TBHQ) e butilhidroxitolueno (BHT), puros ou misturados, a partir do delineamento de mistura simplex centróide. Os resultados mostraram que os três antioxidantes quando empregados isoladamente bem como a mistura ternária apresentaram período de indução superior a 6 horas, à temperatura de 110°C, estando em acordo com as especificações estabelecidas pela norma EN1412. Além disso, dependendo da temperatura, os antioxidantes BHA, TBHQ e BHT atuam de maneira diferente com destaque aos dois primeiros que apresentaram maior eficiência na prevenção do processo oxidativo do biodiesel B100 utilizado.

3.1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos, renovável e biodegradável, produzido a partir da reação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool, geralmente metanol, na presença de um catalisador, normalmente uma base forte, como hidróxido de sódio ou de potássio. Este método de produção de biodiesel é conhecido como transesterificação (GERPEN, 2005; KNOTHE, 2005; MEHER et al., 2006).

A combustão do biodiesel libera gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, porém esse gás é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, assumindo-se que o biodiesel tem um ciclo "fechado", o que diminui os impactos ambientais. Entretanto, para ser um sistema completamente fechado, é necessário se utilizar à rota etanólica, evitando-se o uso do metanol, que tem origem no petróleo (BORSATO et al., 2010).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos como caminhões, tratores, camionetas, automóveis ou estacionários tais como geradores de eletricidade e de calor. A

especificação do biodiesel para uso comercial é considerada uma etapa essencial para o desenvolvimento de programas de biodiesel, como atestam experiências européias e americanas. Por isso, pesquisas têm-se centrado no desenvolvimento e otimização de processos de obtenção de biodiesel, para atender as normas e especificações necessárias para o combustível ser utilizado comercialmente, sem comprometer a durabilidade das peças do motor dos veículos (MEHER et al., 2006; SHARMA; SINGH, 2008).

No Brasil, a Portaria 255/2003 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) estabeleceu uma especificação preliminar do biodiesel com algumas premissas considerando o uso em misturas até 20% (B20). São especificações similares à européia e a americana (KARAOSSANOGLU; BECKER, 1996), com alguma flexibilização para atender as características das matérias-primas nacionais. A utilização de biodiesel como combustível representa um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição, e, em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (NETO et al., 1999).

Outros tipos de materiais, como óleos vegetais e gorduras usadas em processos de fritura por imersão são também usados para a produção de biodiesel. Entretanto, estes sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativa (FERREIRA et al., 2008). Neste último caso, a oxidação acelerada pela alta temperatura do processo é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas do óleo. Este óleo torna-se escuro, viscoso, com aumento na acidez e desenvolvendo odor desagradável (ARELLANO, 1993).

Alterações de qualidade do biodiesel e misturas como elevação da acidez, da corrosividade e a formação de produtos indesejáveis como polímeros e depósitos foram observadas ao longo do tempo de estocagem (BONDIOLI et al., 2003, BONDIOLI et al., 2004).

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de insaturações dos ésteres que o compõem, umidade, temperatura e luz (FERRARI et al., 2009).

Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação do biodiesel são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes (JAIN; SHARMA, 2010). O uso de antioxidantes e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados e podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (RAMALHO; JORGE, 2006; JAIN; SHARMA, 2010).

Os principais e mais conhecidos antioxidantes primários deste grupo são os compostos fenólicos sintéticos, tais como butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), tercbutilhidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres, que podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

Domingos et al. (2007), utilizando o Rancimat à 110°C, estudaram a influência do BHA, BHT e TBHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel B100 de óleo de soja. Eles verificaram que, em baixas concentrações, o BHA mostrou-se mais efetivo e, em concentrações altas o TBHQ apresentou maior potencial estabilizador. De acordo com Ramalho e Jorge (2006), o BHA é um antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais. Apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e de palma. O BHT tem propriedades similares ao BHA sendo que o BHA e o TBHQ são sinergistas entre si. O BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA.

O TBHQ é um pó cristalino branco, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e não se complexa com íons de cobre e ferro. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT. O TBHQ é considerado também o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e

proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados (RAMALHO; JORGE, 2006).

O sinergismo apresentado por estes antioxidantes primários tem sido estudado e os resultados têm demonstrado que, em alguns casos, dependendo da temperatura de ensaio, a mistura é mais eficiente que o antioxidante utilizado isoladamente (RAMALHO; JORGE, 2006; BORSATO et al., 2010).

Na formulação de um produto muitas vezes, a proporção dos ingredientes na mistura, bem como, os níveis mínimos/máximos não são independentes uns dos outros. Experimentos de mistura são tipicamente realizados todas as vezes que a resposta é função das proporções das variáveis e não das quantidades absolutas. Nestes casos, delineamentos especiais para mistura são críticos para o emprego bem sucedido de experimentos envolvendo formulações (CORNELL, 2002).

Muitos trabalhos que empregam experimentos com misturas têm seguido os delineamentos e modelos de Scheffe (STEINBERG; HUNTER, 1984) e os delineamentos de vértice extremo de McClean e Anderson (1966).

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura é que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e/ou inferior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Foi proposta uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento (MCLEAN; ANDERSON, 1966). Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos que, como os delineamentos de Scheffe (1963), permitem explorar toda a região experimental (STEINBERG; HUNTER, 1984).

Portanto, a formulação ótima de um produto não é estritamente um problema tecnológico, tampouco um problema comercial, somente. Em geral, ambas as áreas oferecem restrições que contribuem para determinar quais formulações são possíveis (GACULA, 1993)

Para fazer bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como ponto de partida para tomada de decisão. Os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos (CHEN et al., 1993; DERRINGER; SUICH, 1980)

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura, podem gerar várias respostas simultaneamente que pode dificultar a interpretação da melhor solução (CHEN et al., 1993; ARTEAGA et al., 1994). Porém, Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições.

O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma análise da eficiência de antioxidantes sintéticos, utilizando delineamento experimental de misturas, quando adicionados ao biodiesel B100, proveniente do óleo de soja.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Biodiesel

Utilizou-se Biodiesel B100 obtido por transesterificação de óleo de soja por rota metálica utilizando-se o metóxido de sódio como catalisador, cedido pelo Departamento de Química da UNICENTRO-PR.

3.2.2 Análise Cromatográfica

Foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo GC-17A com detector de ionização de chama (Shimadzu), com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme. As temperaturas do Injetor Split e do detector foram mantidas à 340°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à 50°C por 2 minutos e, na seqüência, aquecida a razão de 10°C/min até 180 °C mantendo-a nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15°C/min até 340°C permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,5 mL/min e o volume de injeção de 2,0µL com razão de split 10. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu.

3.2.3. Antioxidantes

Foram utilizados os antioxidantes grau P.A. como o butilhidroxianisol (BHA) Synth, butilhidroxitolueno (BHT) Synth e terc-butilhidroquinona (TBHQ) Acros, cujas quantidades, na concentração de $6,0 \times 10^{-3}$ mol/L, foram estabelecidas pelo delineamento de mistura e adicionados diretamente ao Biodiesel B100 antes da avaliação da estabilidade oxidativa.

3.2.4 Avaliação da Estabilidade Oxidativa determinada pelo Teste Rancimat

As amostras de 3 g de biodiesel contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex centróide, bem como as amostras controle, foram levadas ao aquecimento acelerado a 100, 110, 120 e 130°C, com taxa de insuflação de ar de 10 Lh^{-1} , para determinação do período de indução. As amostras do controle e do ponto central foram realizadas em triplicatas e nos demais pontos em amostra única. O teste foi efetuado utilizando o Rancimat 873 em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

3.2.5 Delineamento experimental para mistura (STATISTICA , 2009)

Foi utilizado o planejamento simplex-centróide (Figura 1), com duas repetições no ponto central, com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo q é o número de componentes com soma igual a 1 ou 100% (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

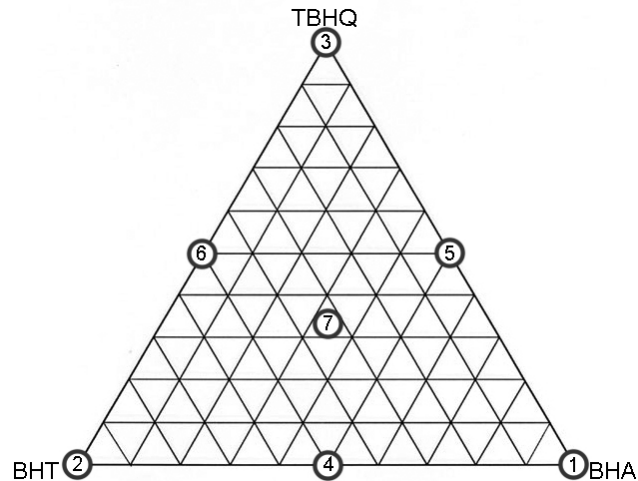


Figura 1 - Delineamento experimental simplex centróide para 3 componentes.

3.2.6 Modelo Matemático

A função utilizada foi do tipo

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^{\circ} x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij}^{\circ} x_i x_j + \gamma_{123}^{\circ} x_1 x_2 x_3 \quad (1)$$

Sendo y a função resposta dos dados experimentais; x_1 , x_2 e x_3 as variáveis independentes que correspondem à porcentagem de BHA, BHT e TBHQ na mistura, respectivamente e γ os parâmetros estimados (CORNELL, 2002).

3.2.7 Análise Estatística

Os coeficientes da regressão foram estimados utilizando o software Statistica v.9.0 (STEINBERG, 1984).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise cromatográfica mostrou que o biodiesel utilizado consistia basicamente dos ésteres etil palmítico, etil oleato, etil linoleato, etil linoleneato bem como outros etil ésteres cuja composição varia do C14:0 até C24:0. Os ésteres com composição química variando de C8 a C14, respectivamente, representaram 0,33%_{m/m} da amostra do biodiesel utilizado. O teor de éster metílico do ácido graxo C16:0 foi de 14,81% e dos ésteres metílicos C18:0; C18:1 e C18:2 foi de 80,10%_{m/m}. Os ésteres formados por C20 a C22 representaram 2,04%_{m/m} da amostra do biodiesel. Portanto, estes ésteres juntos somam 97,28%_{m/m} das substâncias presentes no biodiesel B100 utilizado, estando em acordo com a especificação da União Européia, onde o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5%_{m/m} (KARAOSMANOGLU; BECKER, 1996). Além disso, o teor de mono, di e triglicerídeos presentes somaram juntos 0,35% e o teor de glicerina livre observado foi de 0,002%_{m/m}, valor bastante inferior ao da legislação brasileira, que prevê um teor máximo de glicerina livre de 0,02%_{m/m} (BRASIL, 2008).

A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando ele é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO et al., 2009).

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou sua susceptibilidade à oxidação, o biodiesel B100, acrescentado de antioxidantes, foi submetido ao teste de oxidação acelerado (EN 14112, 2003).

O delineamento experimental de mistura simplex-centróide, composto de 7 ensaios com 2 repetições no ponto central (Tabela 1), foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA (x_1), BHT (x_2) e TBHQ (x_3) em biodiesel B100 obtido do óleo de soja.

As respostas expressas em valores médios dos 7 ensaios e do controle, para o período de indução do biodiesel, utilizando o teste de estabilidade acelerada no Rancimat, de acordo com o tempo de ensaio, estão apresentadas na

Tabela 1 que mostra ainda a influência dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel B100 utilizado. Observa-se que o aumento de temperatura provoca diminuição do período de indução e que, em todas as proporções, os antioxidantes retardaram a oxidação do biodiesel quando comparada com o controle. Além disso, o tratamento 5, no qual foi empregada a mistura binária, apresentou o maior período de indução nos ensaios a 100 e 130°C. Observou-se também que o BHT, quando utilizado isoladamente, apresentou menor eficiência ao ser comparado com o BHA e TBHQ a 110 °C e 120°C.

Tabela 1 - Valores médios dos períodos de indução (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide.

Tratamento	Mistura*	Período de indução (h)			
		100°C	110°C	120°C	130°C
1	(1;0;0)	12.38	8.06	3.54	1.54
2	(0;1;0)	12.23	6.20	2.53	1.91
3	(0;0;1)	11.17	9.78	3.27	1.55
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	11.83	4.62	3.45	1.56
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	14.42	7.91	2.55	2.05
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	6.09	3.55	2.7	1.59
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	12.12	6.84	2.78	1.57
Controle	(0;0;0)	5.94	3.28	1.62	0.99

*(%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

A especificação estabelecida pelo método de ensaio EN 14112 indica que o período de indução mínimo deve ser superior a 6 horas, a 110 °C. De acordo com a Tabela 1, para esta temperatura, o biodiesel B100 contendo os antioxidantes isoladamente, a mistura binária entre o BHA e TBHQ e a mistura ternária apresentaram período de indução superior ao mínimo estabelecido. O período de indução de 3,28 horas para o controle apresentou valor muito inferior ao mínimo estabelecido para 110°C mostrando a importância da presença dos antioxidantes na conservação do biodiesel B100 (BRASIL, 2008).

Segundo Frankel (1991), os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se

submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real. Porém, por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes (FRANKEL, 1991).

Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centróide, os modelos cúbicos a seguir, representados pelas equações (3), (4), (5) e (6), foram obtidos para 100, 110, 120 e 130°C, respectivamente, e os coeficientes de determinação (R^2) ajustados para as equações foram de 96,18%, 94,42%, 98,5% e 99,83%, respectivamente (STATISTICA, 2009).

$$Y_{100} = 12,38 x_1^* + 12,23 x_2^* + 11,17 x_3^* - 1,90 x_1 x_2 + 10,58 x_1 x_3 - 22,44 x_2 x_3 + 46,41 x_1 x_2 x_3 \quad (3)$$

$$Y_{110} = 8,06 x_1^* + 6,20 x_2^* + 9,78 x_3^* - 10,04 x_1 x_2 - 4,04 x_1 x_3 - 17,76 x_2 x_3 + 64,02 x_1 x_2 x_3 \quad (4)$$

$$Y_{120} = 3,54 x_1^* + 2,53 x_2^* + 3,27 x_3^* + 1,66 x_1 x_2 - 3,42 x_1 x_3 - 0,80 x_2 x_3 - 1,41 x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

$$Y_{130} = 1,54 x_1^* + 1,91 x_2^* + 1,55 x_3^* - 0,66 x_1 x_2 + 2,02 x_1 x_3 - 0,56 x_2 x_3 - 5,10 x_1 x_2 x_3 \quad (6)$$

Os termos que apresentam asterisco são significativos em nível de 5%. Todos os termos lineares apresentaram coeficientes positivos indicando que eles influenciam positivamente o período de indução. Por outro lado os termos de interação entre as variáveis x_2 e x_3 influenciaram a resposta de maneira negativa para todos os casos estudados.

A análise de variância mostrou que os termos lineares foram significativos em nível de 5%, para todas as temperaturas utilizadas. Para os ensaios realizados a 130°C todos os termos foram significativos em nível de 5% sendo o desvio da regressão não significativo no mesmo nível.

Os altos coeficientes de determinação total e a análise de variância mostraram que tais equações podem ser utilizadas para fins preditivos.

A região de combinação entre as três variáveis x_1 , x_2 e x_3 podem ser observadas através das curvas de nível, obtidas pelos modelos matemáticos,

apresentadas nas Figuras 2, 3, 4 e 5, correspondentes a 100, 110, 120 e 130°C, respectivamente. Elas mostram que dependendo da temperatura os antioxidantes atuam de maneira diferente. A Figura 2 mostra que a 100°C a mistura contendo 50% de BHA e 50% de TBHQ foi a que apresentou uma melhor eficiência na proteção do Biodiesel com um período de indução de 14 h.

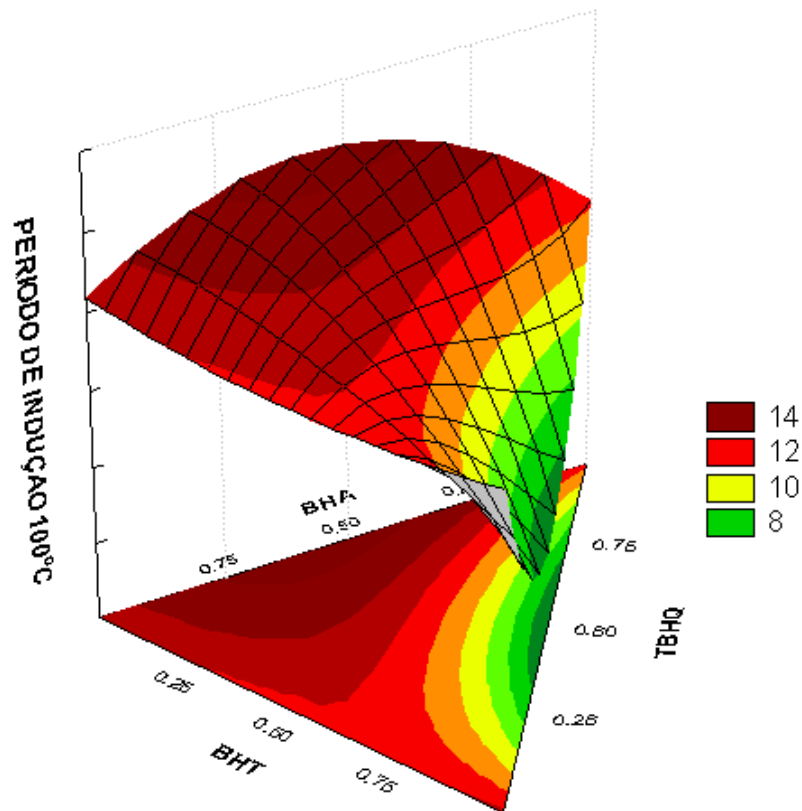


Figura 2 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (3) para os períodos de indução correspondentes a 100°C.

A Figura 3 mostra que a 110°C, cuja temperatura que representa um dos parâmetros utilizados para estabelecer a conformidade do biodiesel B100, a mistura contendo 100% de TBHQ foi a que apresentou uma melhor eficiência na proteção do Biodiesel com um período de indução estimado de 9 horas.

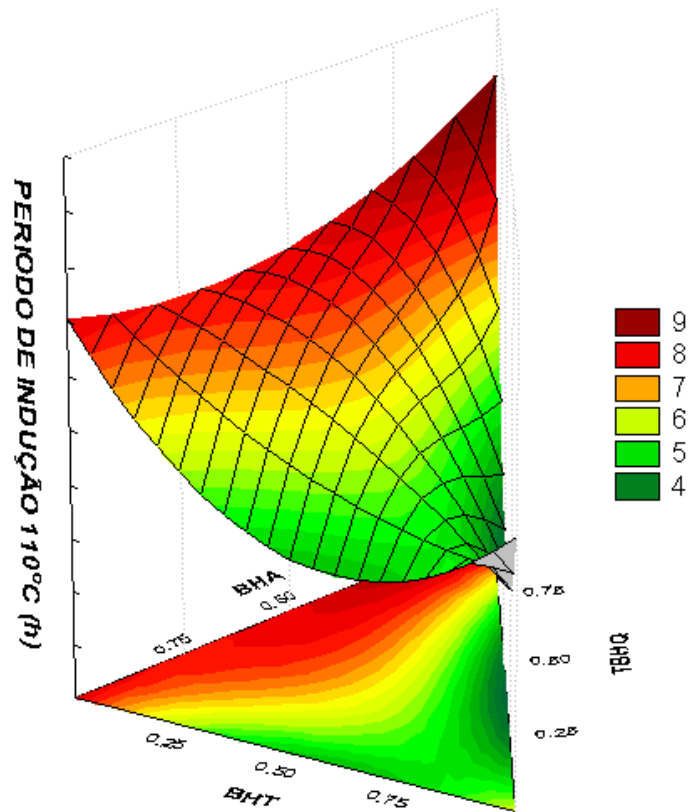


Figura 3 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (4) para os períodos de indução correspondentes a 110°C.

A Figura 4 mostra que a 120°C a mistura contendo 75% de BHA e 25% de BHT ou apenas o TBHQ foram as que apresentaram uma melhor proteção, contra o processo oxidativo, fornecendo uma estimativa do período de indução em torno de 3,6 horas.

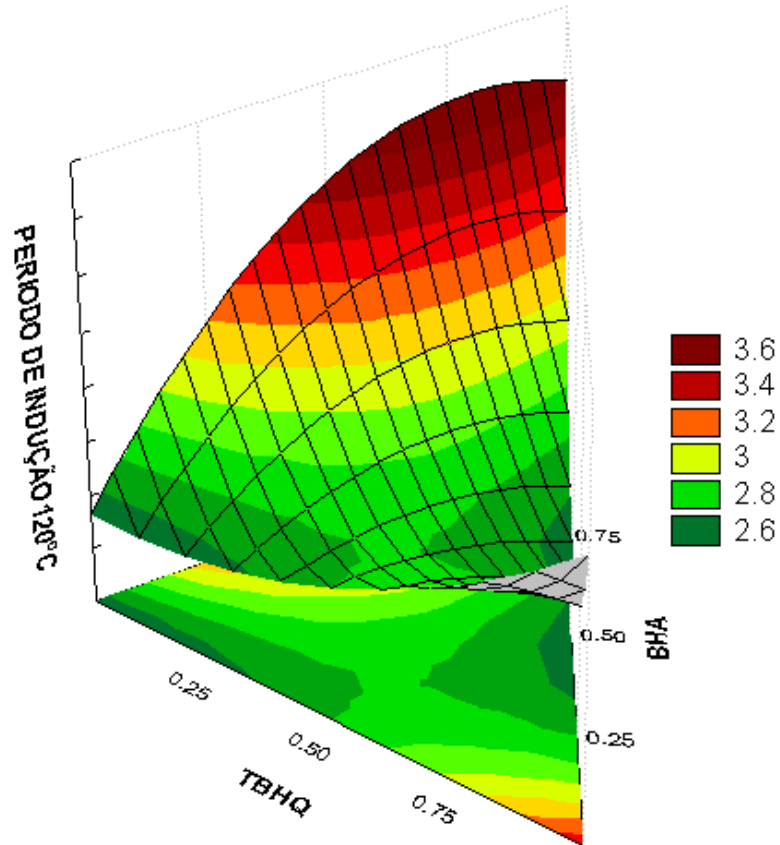


Figura 4 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (5) para os períodos de indução correspondentes a 120°C.

A Figura 5 mostra que a 130°C a mistura contendo 50% de BHA e 50% de TBHQ foi a que apresentou uma melhor eficiência na proteção do Biodiesel, isto é, um período de indução em torno de 2,0 horas.

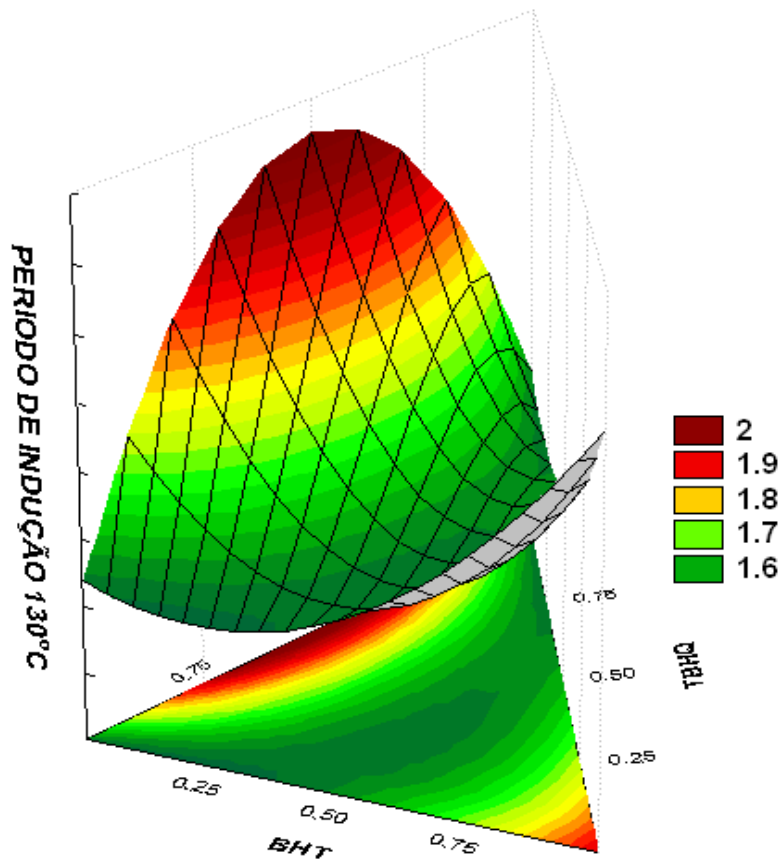


Figura 5 - Região de combinação entre as variáveis BHA, BHT e TBHQ obtida por meio da equação (3) para os períodos de indução correspondentes a 130°C.

Ao contrário do trabalho realizado por Domingos et al. (2007), que não evidenciou qualquer efeito sinérgico entre os antioxidantes utilizados, a otimização conjunta, utilizando o programa Statistica 9.0 (STATISTICA, 2009), conforme pode ser observado na Figura 6, a formulação contendo 75% de BHA e 25% de TBHQ indicou período de indução de 14,06; 7,73; 2,83; e 1,92 horas para as temperaturas na ordem apresentadas na Tabela 1 como a melhor condição para evitar o processo oxidativo do biodiesel B100 para todas as temperaturas de ensaio utilizadas.

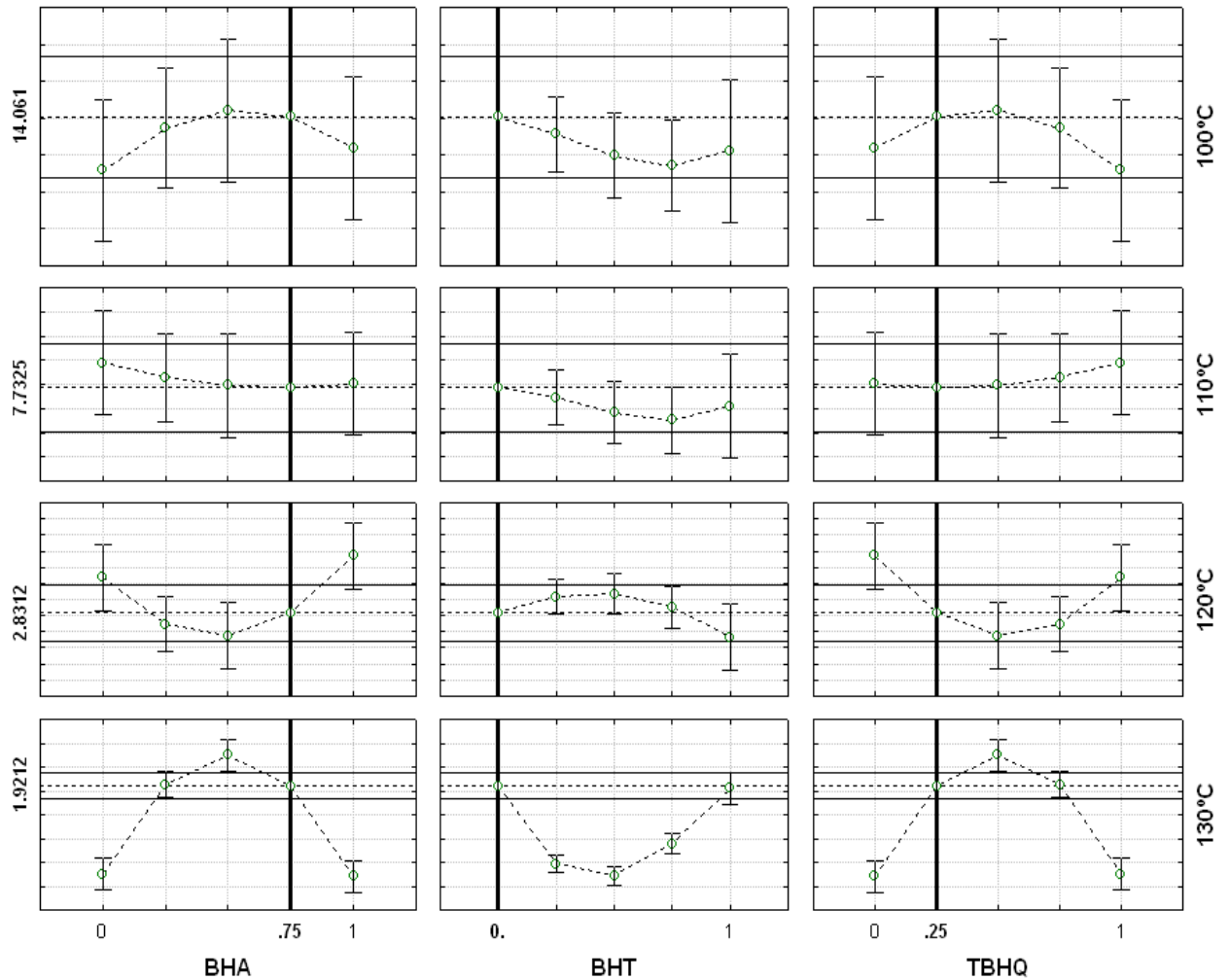


Figura 6 - Otimização conjunta do período de indução do biodiesel B100, utilizando software Statística 9.0, para todas as temperaturas utilizadas nos ensaios.

Hasenhuettl e Wan (1992) encontraram alta correlação linear entre o logaritmo natural do período de indução em função da temperatura, quando estudaram a estabilidade oxidativa de seis diferentes tipos de óleos vegetais, sem o uso de antioxidantes. Xin et al. (2009) verificaram o mesmo comportamento quando estudaram a estabilidade de biodiesel de óleo de girassol, contendo diferentes concentrações do antioxidante galato de propila.

A Figura 7 mostra a temperatura em função do período de indução para o biodiesel B100 de óleo de soja estabilizado com antioxidantes e controle para cada ensaio apresentado na Tabela 1.

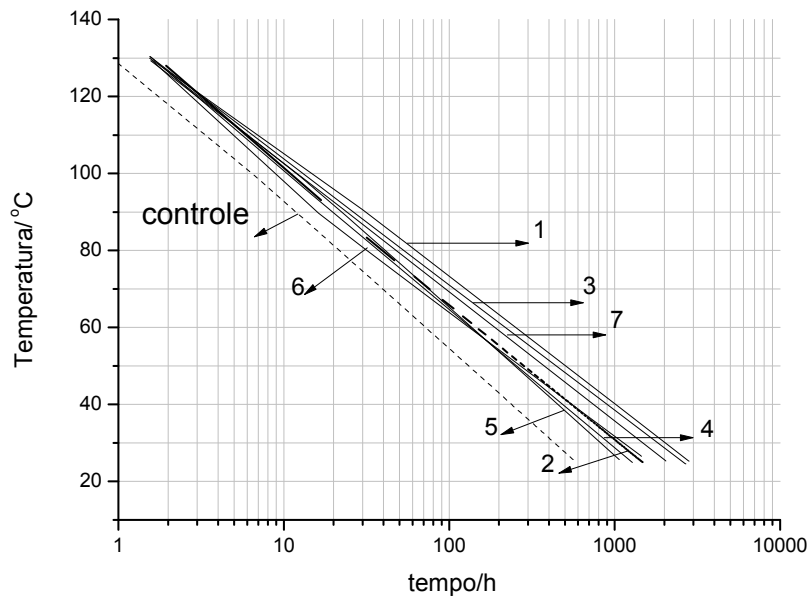


Figura 7 - Período de indução em função da temperatura do biodiesel de óleo de soja estabilizado com antioxidantes e do controle com extrapolação a 25 °C.

Foi observada uma alta correlação linear entre os diferentes tratamentos e o controle obtendo-se valores superiores a 0,94. As retas obtidas são úteis para correção da temperatura e sugerem a possibilidade de extrapolar os dados para se obter o tempo que corresponde ao período de indução para estocagem em temperatura de 25°C (tabela 2). Dessa maneira, verificou-se que os ensaios contendo antioxidantes apresentaram valores superiores às 562 horas observadas para o controle, com destaque para o tratamento um, contendo apenas o BHA, com 2815h, com o TBHQ o tratamento três com 2690 h, a mistura binária BHA e TBHQ, tratamento cinco, com 2656 horas e a mistura ternária, tratamento sete, com 2445 h, ficando os outros tratamentos com valores inferiores.

Tabela 2 - Períodos de indução (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex centróide a 25°C.

Tratamento	Mistura*	Período de indução(h) 25 °C
1	(1;0;0)	2815,00
2	(0;1;0)	1474,34
3	(0;0;1)	2690,77
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	1279,10
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	2656,33
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	1149,13
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	2445,00
Controle	(0;0;0)	562,90

*(%_{BHA}, %_{BHT}, %_{TBHQ})

3.4 CONCLUSÃO

O delineamento experimental de misturas simplex-centróide mostrou ser uma ferramenta estatística adequada para avaliar o efeito de antioxidantes sintéticos em biodiesel B100 obtido a partir do óleo de soja.

Os três antioxidantes quando empregados isoladamente bem como a sua mistura ternária apresentaram período de indução superior a seis horas , a 110°C, estando em acordo com as especificações estabelecidas pela norma EN 14112. Além disso, dependendo da temperatura, os antioxidantes BHA, TBHQ e BHT atuam de maneira diferente com destaque aos dois primeiros que apresentaram maior eficiência na prevenção do processo oxidativo .

Com os resultados obtidos pode-se concluir que o uso do BHA ou TBHQ isoladamente ou suas misturas são mais eficientes que o BHT e o método de determinação da estabilidade oxidativa empregado mostrou-se útil para predizer o tempo de armazenamento do biodiesel B100 de óleo de soja utilizado.

3.5 REFERÊNCIAS

A.O.C.S. - American Oil Chemist's Society. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 5th ed. Champaign, USA: A.O.C.S., 1998.

ARELLANO, D. B. Estabilidade de óleos e gorduras. **Óleos & Grãos**, v. 13, p. 10-13, 1993.

ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M. C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. (Review) **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 243-253, 1994.

BRASIL. Portaria Nº 255 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- Estabelece a especificação do biodiesel puro ao ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP Nº 240 de 25 de Agosto de 2003. **DOU**, nº179 seção 1, p 107-108, 16/09/2003. Petróleo, Rio de Janeiro.

BRASIL. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 - ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. **DOU** 20.03.2008.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 12, p. 735-741, 2003.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LAGARDERE, L. The Prediction of Biodiesel Storage Stability. Proposal for a quick test. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n.12, p. 822-830, 2004.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R. Aplicação do delineamento simplex –centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o estatística**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

CHEN, J.S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, p. 535-538, 1993.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures**: designs, models and the analysis of mixture data. 3.ed. New York: John Wiley and Sons, 2002.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W; WILHEIM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (Biodiesel). **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416-423, 2007.

EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **Europeum Committee for Standardization**, Berlin, 2003.

- FERREIRA, L. F.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.
- FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- FRANKEL, E. N. J. S. Review: Recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 54, n. 4, p. 495-511, 1991.
- GACULA, M.C. **Design and analysis of sensory optimization**. Trumbull: *Food & Nutrition Press*, 1993.
- GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097– 1107, 2005.
- HASENHUETTL, G. L.; WAN, P. J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 69 n. 6, p. 525-527, 1992.
- JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 667–678, 2010.
- KARAOSMANOGLU, F.; BECKER, U. G. Used oil as a fuel oil alternative. **Energy Sources**, New York, v. 18, n. 6, p. 637-644, 1996.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices designs of mixture experiments. **Technometrics**. Washington, v. 8, n. 3, p. 447-454, 1966.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 1999.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- SCHEFFE, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society**. Series B (Methodological), v. 25, n. 2, p. 235-263, 1963.

SHARMA, Y. C.; SINGH, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. Upadhyay **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008

STEINBERG, M. D.; HUNTER, W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, v. 26, n. 2, p. 71-130. 1984.

STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE. v. 910, Tulsa, OK, USA, 2009.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p.2 82-286, 2009.

4 CONCLUSÕES GERAIS

No teste de oxidação acelerado em estufa verificou-se que o tratamento contendo o antioxidante TBHQ, isoladamente ou em misturas binárias e ternárias mostrou-se o mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel B100 de óleo de soja, fato comprovado pelo delineamento, mistura ótima obtida e constante de velocidade.

Com o teste de oxidação acelerado Rancimat, os três antioxidantes quando empregados isoladamente bem como a sua mistura ternária apresentaram período de indução superior a seis horas, a 110°C, estando em acordo com as especificações estabelecidas pela norma EN 14112.

Os antioxidantes BHA, TBHQ e BHT atuam de maneira diferente com destaque aos dois primeiros que apresentaram maior eficiência na prevenção do processo oxidativo. O sinergismo com o BHA nas misturas binárias e ternárias também apresentaram apreciável efeito antioxidante sobre o biocombustível, a otimização mostrou que a melhor mistura foi 75% de BHA e 25 % de TBHQ para as temperaturas utilizadas no teste Rancimat. Além disso, o método de determinação da estabilidade oxidativa empregado mostrou-se útil para predizer o tempo de armazenamento do biodiesel B100 de óleo de soja utilizado.

O delineamento experimental de misturas simplex-centróide mostrou ser uma ferramenta estatística adequada para avaliar o efeito de antioxidantes sintéticos em biodiesel B100 obtido a partir do óleo de soja em todas as temperaturas utilizadas.