



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ELISÂNGELA TAVARES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO DE  
BIODIESEL B100 EM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES  
SINTÉTICOS TBHQ, BHT E BHA**

ELISÂNGELA TAVARES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO DE  
BIODIESEL B100 EM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES  
SINTÉTICOS TBHQ, BHT E BHA**

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

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

SILVA, ELISÂNGELA TAVARES DA .  
DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO DE BIODIESEL B100 EM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS TBHQ, BHT E BHA / ELISÂNGELA TAVARES DA SILVA. - Londrina, 2016.  
40 f.

Orientador: DIONISIO BORSATO.  
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2016.  
Inclui bibliografia.

1. AVALIAÇÃO DA EFETIVIDADE DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS NA PROTEÇÃO DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO NO BIODIESEL B100 - Teses. 2. DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL; ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS ANTIOXIDANTES; - Teses. 3. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA. - Teses. I. BORSATO, DIONISIO. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

ELISÂNGELA TAVARES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO DE  
BIODIESEL B100 EM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES  
SINTÉTICOS TBHQ, BHT E BHA**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Olívio Fernandes Galão  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Caramori  
Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR

Londrina, 26 de fevereiro de 2016.

Dedico o presente estudo ao meu pai, José, meus irmãos, meu esposo Marcio e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

*In memoriam* a Maria, minha mãe, pois mesmo que não esteja presente, sempre estará no coração de todos que a amam.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pela sabedoria, força, direcionamento e por colocar no meu caminho as pessoas certas durante toda minha trajetória na graduação e pós- graduação.

Ao meu pai e ao meu esposo que sempre me apoiaram e não me deixaram desistir nos momentos mais difíceis.

Ao meus dois pais, amigos e professores Dionísio Borsato e Olívio Galão, obrigado por todos os ensinamentos.

Aos integrantes do grupo do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LPAC), que sempre estiveram presentes ajudando em todos os momentos. Muito obrigado Lívia, Érica, Cezar, Hágata, Karina, Bruna, Kelly, Diego, Ivanira, Gabriela e Letícia, pelo carinho, amizade e momentos felizes.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de mestrado.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado!

SILVA, Elisângela Tavares da. **Determinação do fator de proteção de biodiesel B100 em misturas de antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e BHA.** 2016. 40 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

## RESUMO

Os antioxidantes são uma alternativa para retardar as reações oxidativas dos biocombustíveis. Neste estudo foi utilizado biodiesel B100 obtido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja refinado sem adição de antioxidantes sintéticos, por rota metílica, utilizando metóxido de sódio como catalisador. Foram adicionados ao biodiesel, separadamente e em misturas os antioxidantes sintéticos butilhidroxianisol (BHA), terc-butilhidroquinona (TBHQ) e butilhidroxitolueno (BHT). O período de indução (PI) e o fator de proteção relativo (FPR) foram avaliados pelo método acelerado Rancimat nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C. Os resultados obtidos mostraram que os antioxidantes que atenderam ao parâmetro de estabilidade oxidativa mínima, estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP), foram BHT e BHA, à 110 °C. A análise termogravimétrica evidencia que o antioxidante TBHQ apresenta a maior estabilidade térmica, em temperatura elevadas. O TBHQ apresentou FPR mais elevado, tanto para ensaio individual, como para suas respectivas misturas, comprovando a eficiência deste antioxidante na proteção do biocombustível.

**Palavras-chave:** Biocombustível. Estabilidade oxidativa. Período de indução. Análise termogravimétrica.

SILVA, Elisângela Tavares da. **Determination of the protective factor of biodiesel B100 in mixtures of synthetic antioxidants, TBHQ, BHT and BHA.** 2016. 40 p. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

## ABSTRACT

Antioxidants are an alternative to slow oxidative reactions of biofuels. In the present study, we used biodiesel B100 obtained from the reaction of Transesterification of soybean oil refined without the addition of synthetic antioxidants, for methyl route, using sodium methoxide as catalyst. They were added to biodiesel, separately and in mixtures synthetic antioxidants butylated hydroxyanisole (BHA), tert-butylhydroquinone (TBHQ) and butylated hydroxytoluene (BHT). The induction of period (IP) and the relative protection factor (RPF) were evaluated by accelerated method at temperatures of Rancimat 110, 115, 120 and 125°C. The results obtained showed that the antioxidants that attended the minimum parameter of oxidative stability, established by the National Agency of Petroleum and Biofuels (NAP), were BHT and BHA, to 110 °C. Thermogravimetric analysis shows that TBHQ antioxidant has the highest thermal stability in high temperature. The TBHQ presented higher RPF, both for individual test, as for their respective mixtures, proving the efficiency of this antioxidant in the protection of the biofuel.

**Keywords:** Biofuel. Oxidative stability. Induction period. Thermogravimetric analysis



## LISTA DE ABREVIATURAS

B100	Biodiesel
FPR	Fator de proteção relativo
TBHQ	1,4-benzenodiol ou terc-butilhidroquinona
BHT	2,6-terc-butil-4-metilfenol ou hidroxitolueno butilado
BHA	2 -terc-butil-4-hidroxianisol ou hidroxianisol butilado
PG	Propil galato ou propil 3,4,5-trihidroxibenzoato
IEO	Índice de estabilidade oxidativa
PI	Período de indução
EM	Norma Europeia
PI <sub>amostra</sub>	Período de indução da amostra
PI <sub>controle</sub>	Período de indução do controle
M	Massa utilizada do antioxidante sintético
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada da termogravimetria
PNP	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Grãos de soja.....	14
<b>Figura 2</b>	– Reação de transesterificação de óleos vegetais.....	17
<b>Figura 3</b>	– Esquema geral do mecanismo de reação de oxidação radicalar lipídica.....	18
<b>Figura 4</b>	– Foto do equipamento Rancimat.....	20
<b>Figura 5</b>	– Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos .....	21
<b>Figura 6</b>	– Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes. ....	26
<b>Figura 7</b>	– Curva do período de indução (PI), em horas, das amostras de biodiesel em função da temperatura de ensaio 110, 115, 120 e 125°C.....	28
<b>Figura 8</b>	– Curva do fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos .....	30
<b>Figura 9</b>	– Termograma do antioxidante sintético TBHQ .....	31
<b>Figura 10</b>	– Termograma do antioxidante sintético BHT .....	32
<b>Figura 11</b>	– Termograma do antioxidante sintético BHA.....	32
<b>Figura 12</b>	– Superfície de resposta do fator de proteção relativo do delineamento de misturas nas temperaturas a) 110°C; b) 115°C; c) 120°C e d) 125°C.....	34
<b>Figura 13</b>	– Otimização multirresposta do fator de proteção relativo: TBHQ, BHT e BHA .....	35

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Valores do período de indução (PI) das amostras de biodiesel contendo os antioxidantes sintéticos e amostra controle, em diferentes temperaturas de ensaio .....27
- Tabela 2** – Valores de fator de proteção relativo (FPR) nas diferentes temperaturas de ensaio.....29

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Expressão para a determinação do fator de proteção relativo .....	25
<b>Equação 2</b> – Expressão geral para a determinação do fator de proteção relativo nas temperaturas de ensaio .....	26
<b>Equação 3</b> – Equação do fator de proteção relativo à 110°C, contendo apenas os termos significativos .....	33
<b>Equação 4</b> – Equação do fator de proteção relativo à 115°C, contendo apenas os termos significativos .....	33
<b>Equação 5</b> – Equação do fator de proteção relativo à 120°C, contendo apenas os termos significativos .....	33
<b>Equação 6</b> – Equação do fator de proteção relativo à 125°C, contendo apenas os termos significativos .....	33

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. DESENVOLVIMENTO</b> .....	14
2.1. Soja .....	14
2.2. Biodiesel.....	15
2.3. Reação de transesterificação .....	16
2.4. Reação de oxidação .....	17
2.5. Estabilidade oxidativa .....	18
2.6. Determinação da estabilidade oxidativa pelo Rancimat .....	19
2.7. Antioxidantes .....	20
2.8. Fator de proteção relativo (FPR) .....	21
2.9. Delineamentos de misturas. ....	22
<b>3. OBJETIVO</b> .....	23
3.1. Geral.....	23
3.2. Específicos .....	23
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	24
4.1. Reação de transesterificação .....	24
4.2. Separação das fases .....	24
4.3. Antioxidantes .....	24
4.4. Estabilidade oxidativa .....	24
4.5. Determinação do fator de proteção.....	25
4.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	25
4.7. Delineamento experimental de mistura .....	25
4.8. Modelo Matemático.....	26
4.9. Análise estatística.....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o século XIX, a principal fonte de energia mundial é o petróleo e seus derivados, entretanto existem previsões de que este recurso chegará ao fim. Além disso, as crescentes preocupações com o meio ambiente levam às pesquisas em busca de energias oriundas de fontes renováveis (NETTO; DRUCIAKI, 2014), que são menos poluentes, e vêm aumentando exponencialmente nos últimos anos, sendo atualmente a energia derivada da biomassa uma opção de contribuição de desenvolvimento sustentável (ANDRADE *et al.*, 2015).

A biomassa mais investigada pelo programa PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel) são os óleos vegetais por proporcionarem uma geração descentralizada de energia, ou seja, cuja produção não se limita apenas as regiões de extração de petróleo, como o diesel, gasolina entre outros (RAMOS *et al.*, 2003).

No mercado de combustíveis derivados de fontes renováveis, o biocombustível tem uma importante aplicação de diversificar a matriz energética em razão do consumo exagerado de combustíveis fósseis. Além disso, este combustível é biodegradável, pois a matéria prima para a sua produção são óleos vegetais, resíduos de óleo e gorduras animais, enfatizando ainda, que o seu ciclo produtivo diminui a emissão de gases causadores do aumento do efeito estufa (NETTO; DRUCIAKI, 2014; ANDRADE *et al.*, 2015).

O biodiesel derivado de óleo vegetal pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem (LÔBO; FERREIRA, 2009). Essas variações podem comprometer a qualidade do biodiesel, e para resolver os problemas do uso destes óleos foi necessário desenvolver metodologias de transformação química para transformá-los em um combustível adequado.

As primeiras propostas de modificação dos óleos e vegetais surgiram em meados da década de 70, através da reação de transesterificação com

objetivo de melhorar a qualidade da ignição, redução do ponto de fluidez e ajuste da viscosidade (RAMOS *et al.*, 2003).

Atualmente esta tecnologia já está bem definida e a sua produção está sendo realizada com uma mistura de óleos e gorduras, aproveitando ao máximo as propriedades desejáveis de cada uma delas, produzindo biodiesel com características de desempenho semelhantes ao do diesel do petróleo (ORIVES *et al.*, 2014).

O biodiesel obtido a partir de óleos vegetais *in natura*, normalmente possuem antioxidantes naturais, tocoferóis, que durante o processo de produção são perdidos na etapa de destilação para purificação dos monoalquil ésteres. Essa perda dos antioxidantes naturais, torna o biocombustível menos estável. Surge então a necessidade de se aplicar antioxidantes sintéticos para aumentar a estabilidade do biocombustível e, assim, manter suas propriedades por um período prolongado (BORSATO *et al.*, 2010).

O objetivo geral deste trabalho é analisar a eficiência dos antioxidantes sintéticos na proteção de reação de oxidação no biodiesel B100. Para isso, foi avaliado o fator de proteção relativo aplicando o delineamento experimental simplex-centroide, em diferentes temperaturas.

## 2. DESENVOLVIMENTO

### 2.1. Soja

A soja, *Glycine max (L.) Merrill*, (Figura 1) é uma planta originária da China e expandiu-se para outras partes da Ásia, por volta do século XI a.C. e foi disseminada, posteriormente, para a América do Norte, Europa e América do Sul. No Brasil, desde o final do século XIX, a soja foi plantada somente em caráter experimental por algumas instituições de pesquisa (PRIOLLI *et al.*, 2004).

**Figura 1 – Grãos de soja**



Fonte: EMBRAPA (2015)

A soja é classificada como planta de dia curto (noites longas), mas existe uma ampla variabilidade genética de resposta às exigências fotoperiódicas. As cultivares convencionais, na grande maioria, são altamente sensíveis a mudanças entre latitudes ou datas de semeadura devido às suas respostas às variações no fotoperíodo (HARTWIG; KIIHL, 1979). Nas regiões tropicais, os fotoperíodos mais curtos durante a estação de crescimento da soja reduzem o período vegetativo (florescimento precoce) e causam reduções na produtividade e no porte das plantas. Por isso, grande parte da área mundial cultivada com essa cultura está localizada em latitudes maiores que 30°, onde prevalecem condições de clima temperado (ALMEIDA *et al.*, 1999). Segundo a Priolli e cols. (2004), devido a essas características o cultivo de soja, se restringia a região sul do país, até meados de 1960.

De acordo com a Embrapa (2014), em meados de 1970, o plantio de soja passou a ser visto como um negócio rentável, despertando o interesse dos agricultores e do governo brasileiro, que investiu em tecnologia para adaptação da



cultura às condições brasileiras. Conforme Bacaxixi e cols. (2011), as pesquisas lideradas pela EMBRAPA, levou ao melhoramento genético da soja, que permitiram a obtenção de cultivares de rendimento mais elevados e melhores respostas às exigências fotoperiódicas, que possibilitou o cultivo em outras regiões do país. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA (EMBRAPA, 2015).

A soja é uma das oleaginosas mais cultivada no mundo por apresentar elevados teores de proteína e lipídios, que podem representar 40% e 20% da sua composição, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2014). O grão de soja contém uma baixa quantidade de fosfolípidos (1,5 a 2,5%), substâncias não-saponificáveis e cerca de 0,3 a 0,7% de ácidos graxos livres. A percentagem maior de ácidos graxos no óleo de soja pertence ao ácido linoléico, cerca de 25% a 60%, seguida do ácido oleico, de 25% a 60%, ácido palmítico de 8% a 17%, ácido linolénico de 2% a 15% e ácido esteárico de 3% a 30% (ZILIC *et al.*, 2010).

Segundo a Embrapa (2015), do grão da soja derivam produtos e subprodutos usados em agroindústrias, indústrias químicas e alimentícias e, cujos os mais conhecidos são: óleo refinado, farelo de soja e uma proporção reduzida é usada como matéria-prima industrial na forma de isolados e concentrados proteicos (GÓES-FAVONI *et al.*, 2004). Recentemente, a soja vem sendo pesquisado como fonte de matéria-prima para a produção do biodiesel (EMBRAPA, 2015).

## **2.2. Biodiesel**

O biodiesel é classificado como uma fonte de energia renovável secundária e a principal meta de sua produção é a substituição parcial ou total do diesel de petróleo em veículos automotivos, uma vez que as misturas de ambos os combustíveis têm sido realizadas e vem estimulando pesquisas e a sua produção, pois ele reduz as emissões líquidas de monóxido e dióxido de carbono, bem como de dióxido de enxofre (SENDZIKIENE; MAKAREVICIENE; JANULIS, 2006; CHEN; LUO, 2011; ORIVES *et al.*, 2014).

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa poli-insaturada que pode ser obtido a partir de gorduras de origem animal, óleos vegetais, resíduos graxos e óleos residuais e, dependendo da matéria prima utilizada pode apresentar uma grande estabilidade ou ser susceptível ao processo de oxidação (ORIVES *et al.*, 2014).

O biodiesel apresenta também baixo ponto de entupimento de filtro a frio, baixo ponto de névoa e de fluidez e alto rendimento na sua produção que são características desejáveis, por ser obtido a partir de óleo vegetal (CHENDYNSKI *et al.*, 2014).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas como fonte dos ácidos graxos precursores do biodiesel e, para se tornar um combustível compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação.

### **2.3. Reação de transesterificação**

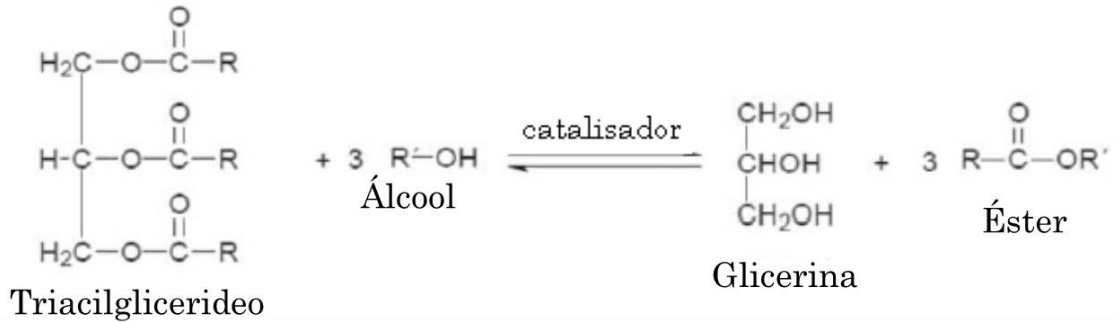
Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do radical alcóxila (GERIS *et al.*, 2007).

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas onde diferentes tipos de catalisadores são empregados como: bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e de potássio), bases de Lewis, ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas, as lipases (RAMOS *et al.*, 2003).

A Figura 2 representa a reação de transesterificação de óleos vegetais, onde um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, ácido ou básico, formando éster e glicerol. Em seguida ocorrem reações sequenciais com formação de glicerídeos, tais como, mono e diglicerídeos. É necessária uma proporção molar 1:3 de triacilglicerídeo e álcool para que a transesterificação seja completa. Devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool)

geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007).

**Figura 2** – Reação de transesterificação de óleos vegetais



Fonte: Geris *et al.* (2007)

#### 2.4. Reação de oxidação

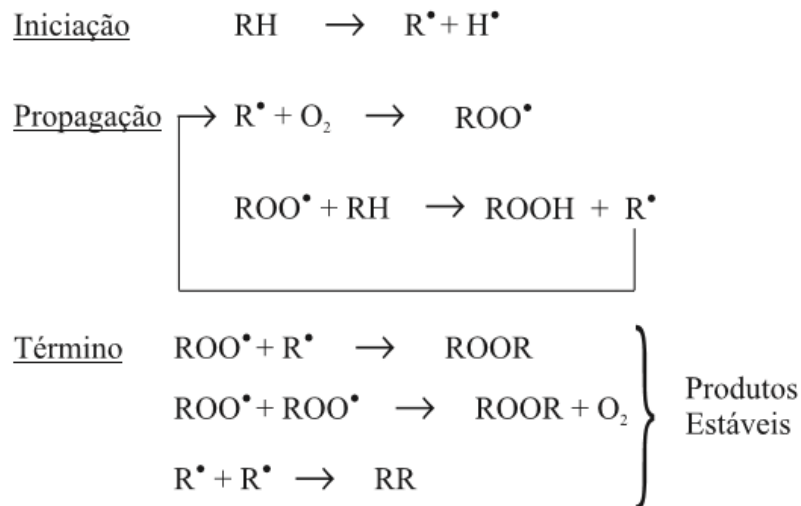
A oxidação é um processo complexo possuindo um número de mecanismos envolvidos. A auto-oxidação por reações radiculares em cadeia é a principal causa da degradação do biodiesel, que leva à formação de hidroperóxido, que sequencialmente se decompõe para formação de produtos secundários, tais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, oligômeros, gomas entre outros (FATTAH *et al.*, 2014).

Os mecanismos de reação de oxidação radicalar (Figura 3) ocorrem em três etapas. A primeira etapa é a *iniciação* onde ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo, devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor (RAMALHO; JORGE, 2006).

A segunda etapa é a *propagação*, onde os radicais livres, que são susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, acabam sendo convertidos em peróxido e hidroperóxido, cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico (RAMALHO; JORGE, 2006).

A terceira e última etapa é o *término*, nesta fase os dois radicais, formados na etapa anterior, combinam-se com a formação de produtos estáveis, produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (RAMALHO; JORGE, 2006).

**Figura 3** – Esquema geral do mecanismo da reação de oxidação radicalar lipídica



onde: RH - Ácido graxo insaturado;  $R^{\bullet}$  - Radical livre;  
 $ROO^{\bullet}$  - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

Fonte: Ramalho; Jorge (2006)

## 2.5. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa vem sendo bastante investigada pela comunidade científica. De acordo com Rawat e cols. (2014) a estabilidade oxidativa é a resistência à oxidação, e está relacionada com a posição e o número de grupos metilenos alílico e bis-alílicos localizados adjacentes às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados.

Segundo Borsato e cols. (2012) das fontes usadas para a produção de biodiesel, algumas oleaginosas e gordura animal, são portadoras de características químicas indesejáveis, a saber, o alto grau de insaturações e a baixa estabilidade, que são incorporadas durante o processo de obtenção do biodiesel, tornando-o propenso a oxidação e dificultando a sua armazenagem.

Auto-oxidação do biodiesel afeta a qualidade do combustível, ou seja, a sua estabilidade (JAIN; SHARMA, 2010) e o grau de degradação oxidativa, que são influenciados por diversos fatores, tais como, o método de produção, as condições de armazenamento, o manuseio e a presença de aditivos antioxidante (PULLEN; SAEED, 2012).

Para a avaliação da estabilidade oxidativa dois testes podem ser utilizados. Um deles é o teste acelerado Rancimat que utiliza a temperatura de 110°C e o outro é o teste por estufa que apresenta resultados mais realistas por utilizar temperaturas mais baixas porém, é muito demorado podendo durar até dois meses. O teste Rancimat apesar de utilizar temperaturas menos realistas fornece resultados mais rapidamente (CINI *et al.*, 2013).

## **2.6. Determinação da estabilidade oxidativa pelo Rancimat**

O aparelho Rancimat (Figura 4) é frequentemente utilizado para medir índice de estabilidade oxidativa (IEO). Os termos "Rancimat " e " IEO " são frequentemente usados na literatura, quando são mencionados os métodos de estabilidade oxidativa (SIDDHARTH; SHARMA, 2011).

A determinação da estabilidade oxidativa consiste em passar continuamente uma corrente de ar através da amostra, o biodiesel, localizado em um recipiente fechado e aquecido. O fluxo de efluente que contém os produtos de oxidação (ácidos, entre outros) é conduzido para um segundo recipiente, contendo água ultrapura (água Milli-Q), com eletrodos que medem a condutividade elétrica (LAPUERTA *et al.*, 2012). O aumento da condutividade é interpretado como indicativo da formação de substâncias de cadeia curta, ácidos carboxílicos solúveis, isto é, produtos de oxidação secundários (SIDDHARTH; SHARMA, 2011).

Portanto, o período de indução (PI) é o tempo decorrido entre o início do ensaio e o momento em que um súbito aumento na condutividade for detectado. Quanto mais baixo for o período de indução menor a estabilidade à oxidação (LAPUERTA *et al.*, 2012).

**Figura 4 – Foto do equipamento Rancimat**



Fonte: Autor (2015)

## 2.7. Antioxidantes

Os antioxidantes são utilizados para inibir a degradação, ou seja, a reação de oxidação do biodiesel. Os antioxidantes ocorrem naturalmente em óleos vegetais e os mais comuns são os tocoferóis. No entanto, alguns processos de produção de óleos vegetais incluem uma etapa de destilação para purificação dos monoalquil ésteres. O biodiesel obtido a partir destes óleos normalmente possui pouco ou nada de antioxidantes naturais, assim, torna-se menos estável. Surge então a necessidade de se aplicar antioxidantes sintéticos (Figura 5) para aumentar a estabilidade do biocombustível e, assim, manter suas propriedades por um período prolongado (BORSATO *et al.*, 2010).

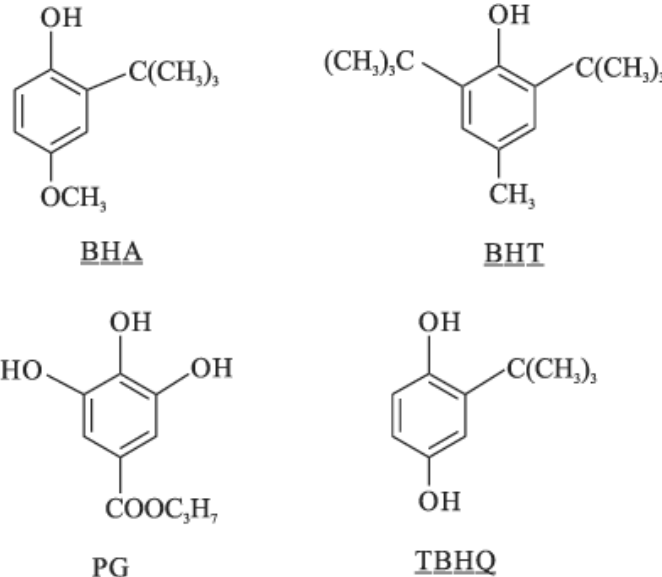
Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação e a propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio ativo que são retirados pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte procedente do antioxidante. Este radical estabilizado não tem a capacidade de iniciar ou propagar o processo de oxidação, assim a reação em cadeia é interrompida, enquanto que o antioxidante é consumido (RAMALHO; JORGE, 2006; JAIN; SHARMA, 2010; RAWAT *et al.*, 2015).

Geralmente usam-se formulações que contêm 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. Para a escolha de um antioxidante ou formulação de antioxidantes, devem-se examinar as condições de manufatura, potência e manejo (RITACO; LUCIANO, 1977).

Os antioxidantes mais utilizados nas indústrias são os sintéticos sendo eles, o terc-butilhidroquinona (TBHQ), o butilhidroxitolueno (BHT) e o butilhidroxianisol (BHA), propil galato ou 3,4,5- triidroxibenzóico (PG) pois apresentam a eficácia da proteção na reação de oxidação dos óleos e gorduras (MAIA *et al.*, 2011).

**Figura 5 – Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos**



Fonte: Ramalho; Jorge (2006)

## 2.8. Fator de proteção relativo (FPR)

O fator de proteção relativo tem sido utilizado em alguns trabalhos para avaliar a efetividade dos antioxidantes e suas misturas quanto à inibição da oxidação do biodiesel e óleos vegetais. Medeiros e cols. (2014) utilizaram o FPR para avaliar a eficácia dos antioxidantes naturais em misturas com antioxidantes sintéticos em diferentes concentrações e combinações contra a reação de oxidação de biodiesel de óleos vegetais.

Suja e cols. (2004) utilizaram antioxidantes sintéticos em óleo vegetal de soja e de girassol comparando as estabilidades oxidativa obtidas

utilizando como parâmetro de comparação o fator de proteção. Spacino e cols. (2016) determinaram o fator de proteção dos extratos alcoólicos de alecrim, orégano e manjerição e concluíram que a mistura contendo 50% de extrato de alecrim e 50% de extrato de orégano apresentou maior eficiência na proteção do biodiesel obtido a partir de óleo de soja sem antioxidantes sintéticos.

## **2.9. Delineamentos de misturas**

O desenvolvimento de um produto utilizando formulações envolvendo mais de um ingrediente requer algumas formas particulares de experimentos, como os delineamentos de misturas, onde as respostas dependem somente das proporções dos componentes presentes. Esses procedimentos permitem uma análise do comportamento individual e de interação entre os componentes da mistura possibilitando, com isso, verificar possíveis efeitos sinérgicos e mesmo antagônicos entre eles (SCHEFFE, H., 1963; MAIA *et al.*, 2011; RAWAT *et al.*, 2015).

Dentre os diversos tipos de delineamento de misturas destaca-se o simplex-centroide, que tem sido utilizado por diversos pesquisadores com o objetivo de desenvolver novos produtos. Nestes ensaios, três ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (MAIA *et al.*, 2011; CINI *et al.*, 2013).



### **3. OBJETIVO**

#### **3.1. Geral**

Analisar a eficiência dos antioxidantes sintéticos na proteção de reação de oxidação no biodiesel B100.

#### **3.2. Específicos**

Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel B100 pelo método acelerado Rancimat;

Determinar o fator de proteção relativo do biodiesel B100;

Maximizar o fator de proteção relativo utilizando o delineamento de misturas simplex-centroide.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Reação de transesterificação

A reação de transesterificação dos triglicerídeos do óleo de soja (Cooperativa IMCOPA, Cambé, PR, Brasil) foi realizada por rota metílica, usando metóxido de sódio como catalisador na concentração de 0,8 g/ 100 g de óleo. A reação foi realizada a 60°C com agitação lenta e contínua em balão específico de síntese, em refluxo por 2 horas, de acordo com a metodologia descrita por Borsato *et al.*(2010).

### 4.2. Separação das fases

Para separar a glicerina do biodiesel foi utilizado um funil de separação, em seguida a mistura de ésteres foi lavada com solução de ácido acético glacial, 1%, à 80°C, e em seguida lavada com água, à 80°C, até o pH neutro. Para a retirada do excesso de água foi utilizado sulfato de sódio anidro com filtração a vácuo (ORIVES *et al.*, 2014).

### 4.3. Antioxidantes

Foram utilizados os antioxidantes sintéticos terc-butil-hidroquinona (TBHQ), Sigma-Aldrich, hidroxitolueno butilado (BHT), Sigma-Aldrich e hidroxianisol butilado (BHA) Sigma-Aldrich, cujas quantidades aproximadas de 0,1% (m/m), nas concentrações de 3,0 mmol. L<sup>-1</sup>, 6,0 mmol. L<sup>-1</sup> e 6,0 mmol. L<sup>-1</sup>, respectivamente, foram adicionadas ao biodiesel nas quantidades estabelecidas pelo delineamento de mistura simplex-centroide antes da avaliação da estabilidade oxidativa (MAIA *et al.*, 2011).

### 4.4. Estabilidade oxidativa

As análises de determinação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, contendo os antioxidantes sintéticos, foram realizadas no equipamento Rancimat, modelo 873, Marca Metrohm. Foram pesados 3 gramas de amostra de

biodiesel, contendo os antioxidantes sintéticos, em um tubo de ensaio, e a amostra controle foi composta por 3 gramas de amostra de biodiesel sem adição de antioxidante. Os tubos contendo as amostras foram colocados no aparelho Rancimat para a realização da determinação da estabilidade oxidativa, ou seja o período de indução, obtido em horas. As análises foram em triplicata nas temperaturas de ensaio a 110, 115, 120, 125 °C utilizando a norma EN 14112.

#### 4.5. Determinação do fator de proteção

O fator de proteção relativo, FPR, foi determinado por meio da expressão:

$$FPR = \frac{PI_{amostra}}{PI_{controle} \times m} \quad \text{Eq.1}$$

Onde  $m$  é a massa do antioxidante utilizada;  $PI_{amostra}$  é o período de indução da amostra com adição do antioxidante sintético;  $PI_{controle}$  é o período de indução do controle sem adição do antioxidante sintético.

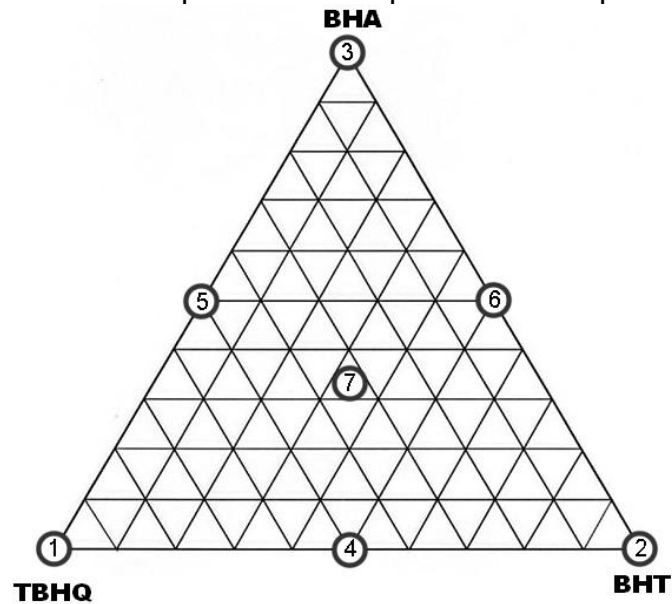
#### 4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica dos antioxidantes sintéticos foi realizada no equipamento termométrico Analyser Perkin-Elmer, modelo 4000 TGA, que efetua a termogravimetria (TG) e a sua derivada (DTG). Uma massa de aproximadamente 18 mg das amostras foi analisada em atmosfera de  $N_2$  de vazão de  $20,0 \text{ mL min}^{-1}$ , com a temperatura variando de  $25,0^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  com taxa de variação de aquecimento de  $10,0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.7. Delineamento experimental de mistura (STATISTICA, 2009)

Foi utilizado um delineamento de mistura simplex-centroide (Figura 6), com  $2^q - 1$  combinações de misturas onde  $q$  é o número de componentes ou variáveis, cuja soma é 1 ou 100%, com duas repetições no ponto central (CHEN; LEE; CRAPO, 1993; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

**Figura 6** – Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes.



Fonte: Autor (2015)

#### 4.8. Modelo Matemático

A função utilizada está descrita a seguir:

$$Y = \sum_{1 < i < q} \gamma_i x_i + \sum_{1 < i < j < q} \gamma_{ij} x_i x_j + \gamma_{123} x_1 x_2 x_3 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde Y representa o FPR nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são as variáveis independentes que correspondem às proporções de TBHQ, BHT e BHA respectivamente, e  $\gamma$  representa os parâmetros estimados (CORNELL, J. A., 1990).

#### 4.9. Análise estatística

Os coeficientes de regressão, os testes de médias e as análises de variância foram obtidos utilizando-se o aplicativo Statistica v.9.0 (STATISTICA, 2009).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a avaliação do fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos adicionados no biodiesel B100, foi aplicado o delineamento experimental simplex-centroide, composto por 7 ensaios com 2 repetições no ponto central.

A tabela 1 mostra os valores do período de indução do biodiesel B100, em diferentes temperaturas de ensaio, contendo os antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e BHA nas proporções de mistura determinadas pelo delineamento experimental.

**Tabela 1** – Valores do período de indução (PI) das amostras de biodiesel contendo os antioxidantes sintéticos e amostra controle, em diferentes temperaturas de ensaio

Ensaio	Misturas*	Período de Indução (h)			
		110 °C	115 °C	120 °C	125 °C
1	(1; 0; 0)	5,19	3,45	2,39	1,62
2	(0; 1; 0)	6,00	4,37	2,89	1,95
3	(0; 0; 1)	6,21	4,60	3,00	2,05
4	(½; ½; 0)	5,59	3,76	2,42	1,83
5	(½; 0; ½)	5,18	3,67	2,55	1,97
6	(0; ½; ½)	5,21	4,00	2,84	2,05
7	(⅓; ⅓; ⅓)	5,15	3,93	2,64	1,96
8	(⅓; ⅓; ⅓)	5,21	3,95	2,68	1,93
9	(⅓; ⅓; ⅓)	5,30	3,85	2,71	1,94
Controle	(0; 0; 0)	3,23	2,37	1,61	1,14

\*Proporção (TBHQ; BHT; BHA)

Fonte: Autor (2015)

De acordo com os dados apresentados na tabela 1, os antioxidantes que atenderam ao parâmetro de estabilidade oxidativa a 110°C estabelecida pela norma EN 14214, foram o BHT (ensaio 2) e BHA (ensaio 3) que obtiveram o valor de 6,00 e 6,21 horas, respectivamente, cujo mínimo da estabilidade oxidativa é de 6 horas. Porém, as concentrações destes dois antioxidantes foram de 6,0 mmol. L<sup>-1</sup>, o dobro da concentração utilizada para o TBHQ.

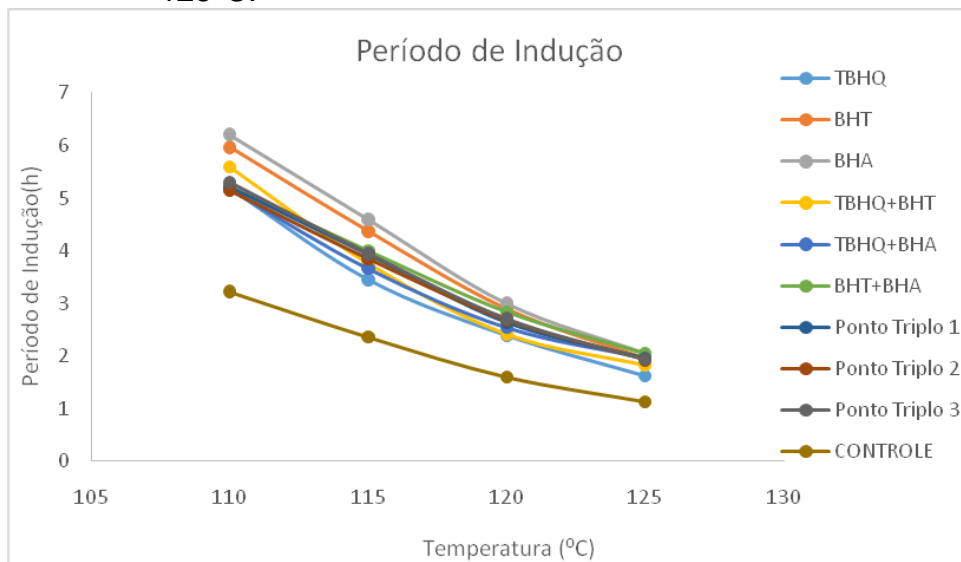
O TBHQ foi utilizado em menor quantidade pois, testes preliminares indicaram que o período de indução, para amostras com esse antioxidante, eram duas vezes maiores que os períodos de indução de biodiesel contendo a mesma concentração dos outros antioxidantes. Portanto, para uma melhor comparação

entre os PI, e como o fator de proteção relativo é determinado levando-se em consideração a massa do antioxidante utilizado, definiu-se a concentração de trabalho do TBHQ como sendo a metade da concentração dos demais antioxidantes empregados.

Observar-se ainda que o período de indução à temperatura 125°C é, em média, 35% dos valores obtidos na temperatura de 110°C, mostrando que quanto maior a temperatura mais rápida será a reação de oxidação do biodiesel.

A Figura 7 mostra a curva do período de indução nas diferentes temperaturas de ensaio.

**Figura 7** – Curva do período de indução (PI), em horas, das amostras de biodiesel em função da temperatura de ensaio 110, 115, 120 e 125°C.



Fonte: Autor (2015)

No gráfico da Figura 7 nota-se que na temperatura de 110°C, somente o BHA (ensaio 3) obteve um período de indução maior que 6 horas e o BHT (ensaio 2) obteve um período de indução igual a 6 horas. De acordo com a especificação da ANP (BRASIL, 2012), o tempo mínimo de estabilidade oxidativa a 110°C é de 6 horas, valores abaixo não atendem as especificações. Portanto, somente o BHT e o BHA atenderam às normas estabelecidas pela ANP, sendo assim estes antioxidantes mostraram eficiência em reduzir a auto-oxidação do biodiesel.

Ainda de acordo com a figura 7 observa-se que há uma sobreposição das curvas de todos os ensaios, pois os valores de período de indução são muito próximos para a diferença entre as temperaturas de análise de 5°C, indicando que as degradações ocorrem em pequenas proporções. Mas verificou-se uma diferença significativa entre os valores obtidos nas temperaturas de 110 °C e 125 °C. Ao se avaliar uma diferença de temperatura de 15 °C é mais fácil de observar que ocorre um aumento da degradação do biodiesel, provocando reações de oxidação paralelas e diminuindo, com isso, a eficiência dos antioxidantes sintéticos utilizados.

A Tabela 2 mostra os valores do fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e BHA em mistura com biodiesel B100, nas diferentes temperaturas de ensaio.

**Tabela 2** – Valores do fator de proteção relativo (FPR) nas diferentes temperaturas de ensaio

Ensaio	Misturas*	Fator de Proteção Relativo (FPR)			
		110 °C	115 °C	120 °C	125 °C
1	(1; 0; 0)	31,31	28,40	28,97	27,77
2	(0; 1; 0)	13,87	13,84	13,48	12,87
3	(0; 0; 1)	17,63	17,81	17,12	16,54
4	(½; ½; 0)	18,68	17,20	16,31	17,44
5	(½; 0; ½)	20,00	19,32	19,78	21,61
6	(0; ½; ½)	13,31	13,94	14,58	14,88
7	(⅓; ⅓; ⅓)	16,48	17,04	17,03	17,35
8	(⅓; ⅓; ⅓)	16,30	16,95	16,78	17,62
9	(⅓; ⅓; ⅓)	16,76	16,61	17,23	17,44

\*Proporção (TBHQ, BHT, BHA).

Fonte: Autor (2015)

Na tabela 2 observa-se que o fator de proteção não sofreu alteração significativa com o aumento de temperatura. Além disso, o ensaio contendo apenas o antioxidante TBHQ apresentou maior valor do fator de proteção, se comparado aos outros dois antioxidantes individualmente.

Na estrutura molecular do antioxidante TBHQ há presença de dois grupos de hidroxila ( $\text{OH}$ ), que permite doar dois hidrogênios para neutralizar os radicais livres gerados na reação de oxidação do biodiesel, aumentando assim a sua estabilidade oxidativa. O BHT, por sua vez, apresenta dois grupos volumosos terc-butil, e apenas uma hidroxila, dificultando a liberação do hidrogênio. O BHA

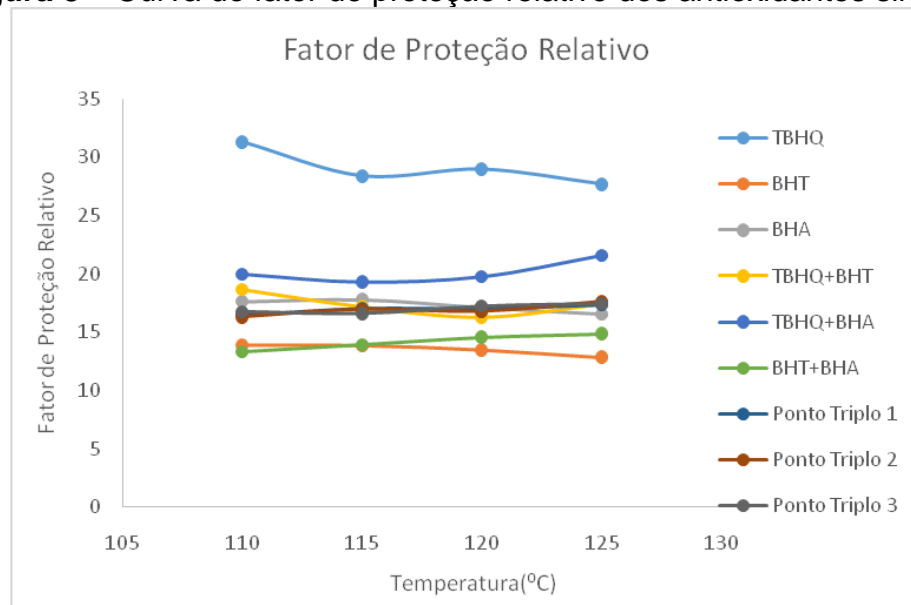
apresenta um grupo de hidroxila e um grupo terc-butil, justificando o segundo maior FPR obtido no ensaio 3.

A mistura binária contendo os antioxidantes TBHQ e BHA (ensaio 5) apresentou o segundo maior valor de fator de proteção. Nesta mistura os dois antioxidantes podem estar agindo em sinergismo, aumentando a eficiência na inibição da reação de oxidação do biodiesel.

Na temperatura mais elevada, o antioxidante que apresentou a maior eficiência na proteção de reação de oxidação no biodiesel foi o TBHQ, cujo valor do FPR foi de 27,77, seguido da mistura binária contendo o TBHQ e BHA com 21,61. Os menores valores do FPR foram obtidos para os ensaios contendo o BHT sozinho e em mistura binária com o BHA, cujos FPR foram respectivamente 46 e 54% menores que o observado para o TBHQ.

A Figura 8 mostra as curvas de fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e BHA em mistura com biodiesel B100, nas diferentes temperaturas de ensaio.

**Figura 8** – Curva do fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos



Fonte: Autor (2015)

No gráfico da Figura 8 se confirma os valores mais altos de FPR do antioxidante TBHQ (ensaio 1) em todas temperaturas de ensaio, reiterando sua maior eficiência na prevenção das reações de oxidação do biodiesel. Nota-se

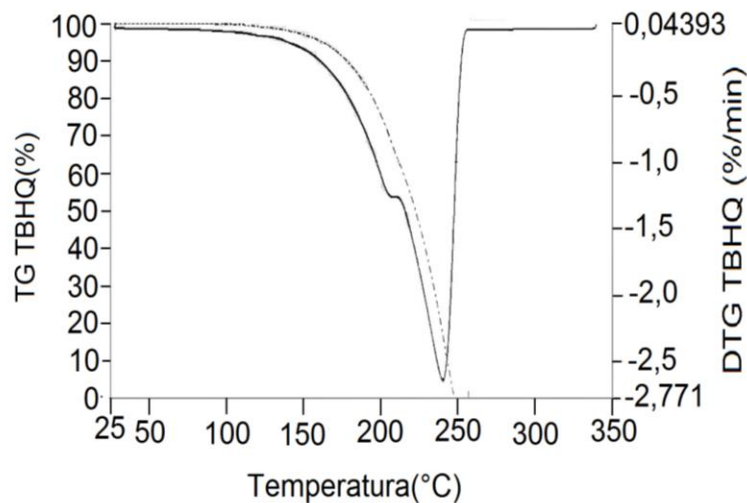


também que há uma sobreposição das curvas dos demais ensaios, pois os valores do FPR são muito próximos.

Como a determinação dos períodos de indução foi realizada à temperaturas acima de 100 °C, foram realizadas análises termogravimétricas a fim de avaliar a estabilidade térmica dos antioxidantes estudados.

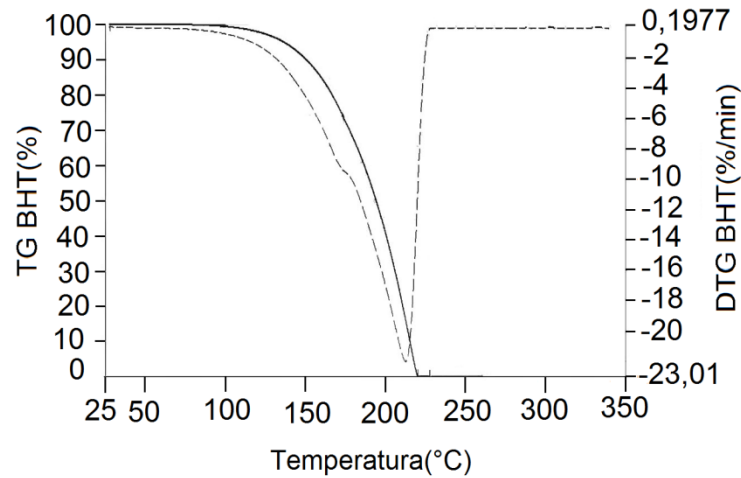
As Figuras 9, 10 e 11 esboçam os termogramas de TG e DTG dos antioxidantes sintéticos, onde se observam as curva de decomposição do TBHQ, BHT e BHA respectivamente.

**Figura 9** – Termograma do antioxidante sintético TBHQ



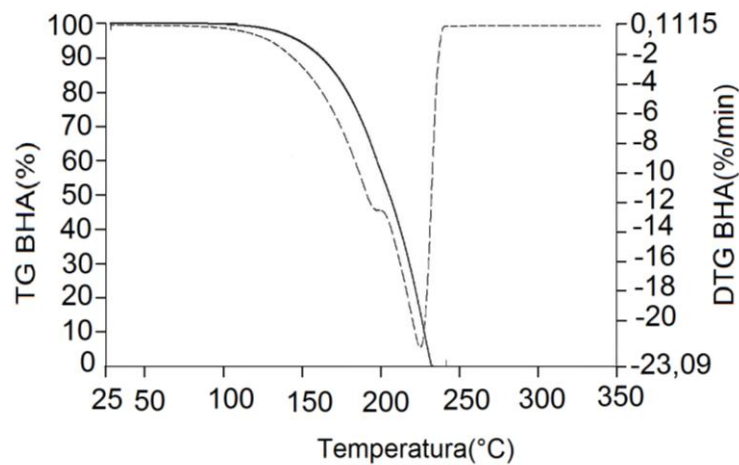
**Fonte:** Autor (2015)

A análise termogravimétrica do TBHQ mostrou que a temperatura do primeiro evento de decomposição ocorreu a 207°C, correspondendo a uma perda de massa de 36,83% e um segundo, a 240,50°C, com 63,07% de perda de massa.

**Figura10 – Termograma do antioxidante sintético BHT**

Fonte: Autor (2015)

O termograma do BHT apresentado na figura 10 mostra uma perda de massa de 25,99%, no primeiro evento, a 173,18 °C e, 73,94% a 212,78 °C.

**Figura 11 – Termograma do antioxidante sintético BHA**

Fonte: Autor (2015)

A análise termogravimétrica do BHA (Figura 11) mostrou uma perda de massa de 38,07% a 196,59 °C no primeiro evento e 61,08% a 225,48°C. Esta análise mostrou que os antioxidantes utilizados não sofrem decomposição significativa nas temperaturas utilizadas nos ensaios de estabilidade oxidativa pelo método acelerado Rancimat.

Na temperatura de 125 °C o fator de proteção dos antioxidantes BHT e BHA apresentaram valores mais baixos. O início da decomposição térmica destes

dois antioxidantes, observados nas Figuras 10 e 11, ocorreram as temperaturas de aproximadamente 112 e 121 °C respectivamente. Ou seja, no ensaio a 125 °C havia ocorrido alguma perda de massa destes antioxidantes, o que pode ter diminuído seu efeito protetor. Para o TBHQ (Figura 9) o início da perda de massa ocorreu em aproximadamente 140 °C, valor maior que o da última temperatura de ensaio de período de indução (125 °C). Logo, o antioxidante ainda não havia iniciado o evento de degradação térmica.

Os dados apresentados na tabela 2 foram utilizados para modelar o fator de proteção relativo dos antioxidantes em misturas com o biodiesel. Com a aplicação do delineamento simplex-centroide foram obtidos os modelos cúbicos para o fator de proteção relativo (Y), contendo apenas os termos significativos, que são representados pelas equações (3), (4), (5) e (6), obtidos nas temperaturas de ensaio a 110, 115, 120 e 125°C. Os coeficientes de determinação ajustados ( $R^2_{aj}$ ) para as equações foram de 0,9981, 0,9972, 0,9975 e 0,9991, respectivamente.

$$Y_{110^{\circ}\text{C}}=31,31x_1+13,87x_2+17,63x_3-15,64x_1x_2-17,88x_1x_3-9,76x_2x_3 \quad (\text{Eq.3})$$

$$Y_{115^{\circ}\text{C}}=28,40x_1+13,84x_2+17,81x_3-15,68x_1x_2-15,14x_1x_3-7,54x_2x_3+30,03x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq.4})$$

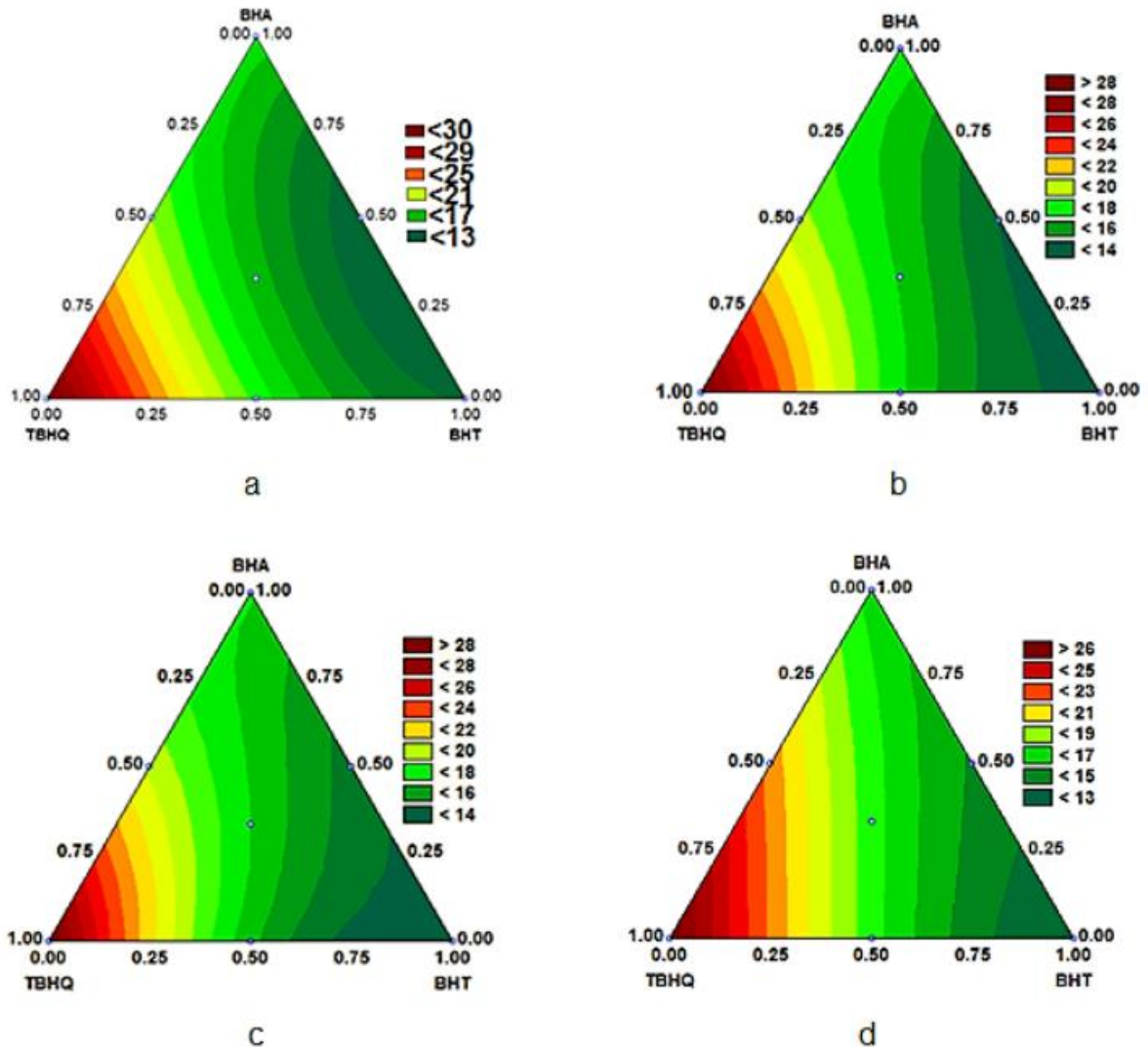
$$Y_{120^{\circ}\text{C}}=28,97x_1+13,48x_2+17,12x_3-19,66x_1x_2-13,06x_1x_3+30,03x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq.5})$$

$$Y_{125^{\circ}\text{C}}=27,71x_1+12,92x_2+16,59x_3-11,71x_1x_2-2,37x_1x_3 \quad (\text{Eq.6})$$

Os valores dos coeficientes de determinação e as análises de variância ( $7,75 \times 10^{-4} \leq p \leq 2,08 \times 10^{-3}$ ) mostraram que os modelos obtidos são significativos em nível de 5% e as equações podem ser utilizadas para fins preditivos (SPACINO *et al.*, 2015).

Os modelos gerados fornecem as regiões de combinação das três variáveis  $x_1$  (TBHQ),  $x_2$  (BHT), e  $x_3$  (BHA), que podem ser observadas através das curvas de níveis mostradas nas Figuras 12a, 12b, 12c e 12d.

**Figura 12** – Superfície de resposta do fator de proteção relativo do delineamento de misturas nas temperaturas a) 110°C; b) 115°C; c) 120°C e d) 125°C



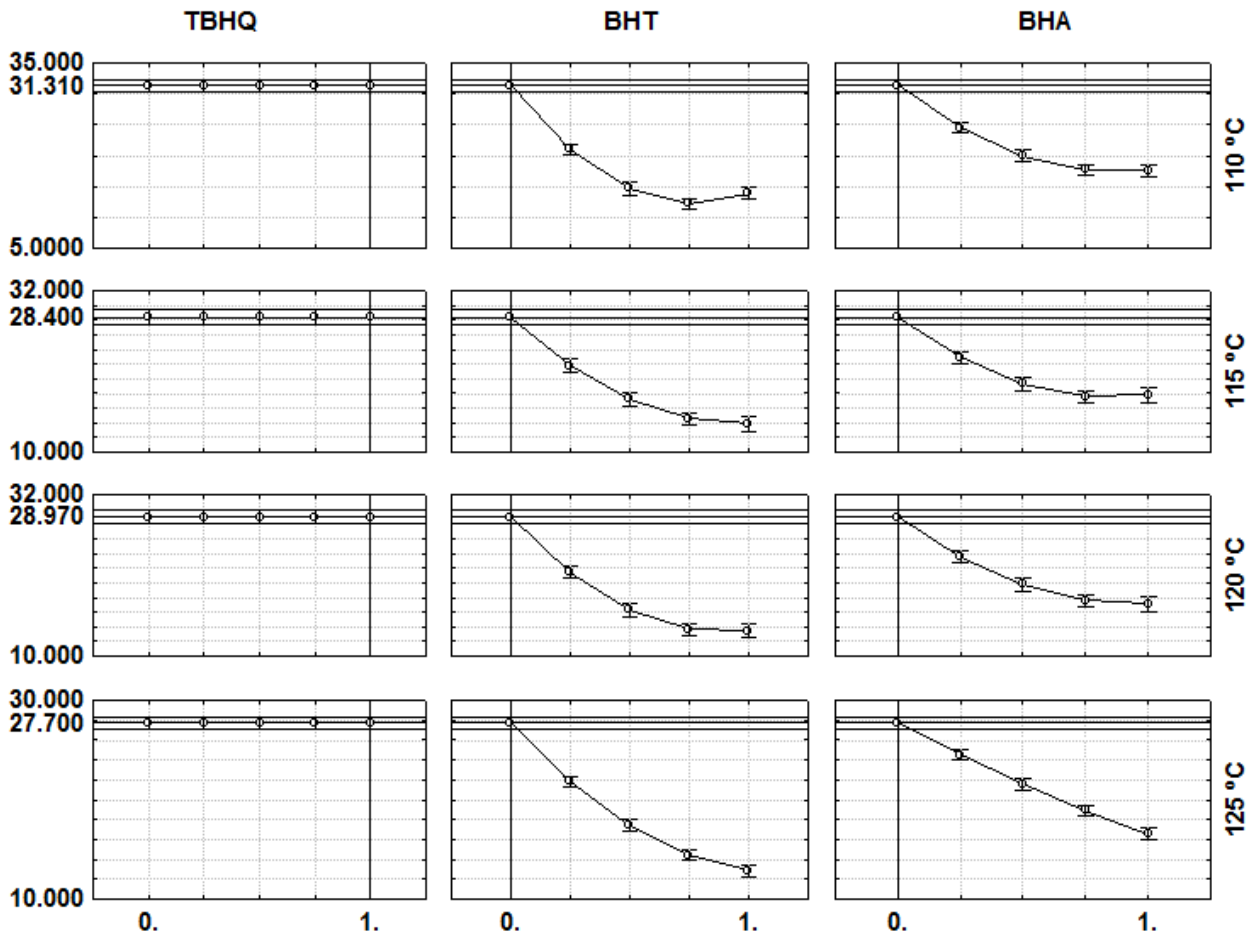
Fonte: Autor (2015)

As superfícies apresentadas correspondem às respostas do FPR nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C. Ao avaliar as superfícies de resposta é possível observar que a região ótima, ou seja, com valores de FPR mais altos, tendem para misturas com maiores proporções de TBHQ. Entretanto, à medida que a temperatura de ensaio aumenta a região ótima começa mostrar uma tendência de utilização de uma mistura ternária dos antioxidantes empregados, porém, ainda com maior quantidade de TBHQ.

A partir das equações obtidas também é possível otimizar uma mistura de antioxidantes em função do FPR. A Figura 13 mostra a otimização

multirresposta do fator de proteção relativo dos antioxidantes TBHQ, BHT e BHA nas temperaturas de ensaio estabelecidas pelo delineamento experimental utilizado.

**Figura 13** – Otimização multirresposta do fator de proteção relativo: TBHQ, BHT e BHA



Fonte: Autor (2015)

A mistura ótima para uma melhor proteção do biodiesel, em todas as temperaturas, foi a que continha apenas o TBHQ. Destacando o tratamento a 110°C, que apresentou um elevado FPR de 31,31, mesmo valor obtido experimentalmente, que mostra a eficiência do delineamento de mistura utilizado, bem como a validade dos modelos obtidos.

## 6. CONCLUSÃO

Nas concentrações utilizadas, somente os antioxidantes sintéticos, BHT e BHA apresentaram-se eficazes na prevenção oxidativa do biodiesel, pois obtiveram valores de estabilidade oxidativa à temperatura de 110°C, maior ou igual a 6 horas, estando de acordo com a especificação que estabelece um mínimo de 6 horas.

Em temperaturas elevadas o fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos não sofreu alterações significativas. O FPR se mostrou um parâmetro adequado para analisar a eficiência do TBHQ, BHT e BHA na proteção do biodiesel B100 contra a reação de oxidação.

O alto valor do FPR apresentado pelo antioxidante TBHQ justifica-se pela presença de duas hidroxilas em sua molécula, bem como a sua estabilidade térmica mostrada na análise termogravimétrica.

As figuras de superfície de resposta e a otimização apontaram para uma mistura ótima, para uma melhor proteção da reação de oxidação do biodiesel B100, é a que contém a maior quantidade do antioxidante TBHQ. Notou-se que a otimização multirresposta mostrou valores compatíveis com os obtidos experimentalmente, demonstrando que o delineamento de mistura é válido como um método para comparação da efetividade dos antioxidantes sintéticos.

De acordo com o fator de proteção relativo, as misturas contendo o antioxidante TBHQ apresentam maior eficiência de proteção contra as reações de oxidação do biocombustível.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. A.; KIIHL, R. A. S.; MIRANDA, M. A. C.; CAMPELO, G. J. A. Melhoria da soja para regiões de baixas latitudes. **Head of Research and Development of Embrapa Soja**, 1999.
- ANDRADE, A. G. F.; CARAMIT, R. P.; ARAÚJO, T. A.; VIANA, L. H. SOUZA, J. B. G.; TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S. Otimização de diferentes procedimentos de preparo de amostras: aplicação na extração de antioxidantes presentes em biodiesel. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.7, n.2, abr. / jun. 2015.
- BACAXIXI, P.; RODRIGUES, L. R.; BRASIL, E. P.; BUENO, C. E. M. S.; RICARDO, H. A.; EPIPHANIO, P. D.; SILVA, D. P.; BARROS, B. M. C.; SILVA, T. F.; BOSQUÊ, G. G. A soja e seu desenvolvimento no melhoramento genético. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, 20 ed., dez. 2011.
- BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, n.1, p. 3-13, 2010.
- BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v.35, n.4, p.733-737,2012.
- BRASIL - Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Nacional e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012, publicado no **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de maio de 2012, n.96, Seção 1, p.79.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando Estatística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, p.260,2003.
- CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Química Nova**, v. 36, p. 79-84, 2013.
- CHEN, J. S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surimi gel texture. **Journal of food Science**, Chicago, v. 58, n. 3, p. 535-538, 1993.
- CHEN, Y.; LUO, Y. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v.92, p.1387-1393,2011.
- CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; RODRIGUES, C. H. F.; BORSATO, D. Pontos de Névoa e Fluidez em Biodiesel Produzido por Misturas de Lipídios. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 307-316, 2014.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1990. 632p.

EMBRAPA. **História da soja**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 6 ago. 2014.

\_\_\_\_\_. **Tecnologias de produção de soja região central do Brasil 2004**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>>. Acesso em: 10 out. 2015.

EN 14112 (2003): Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin.

EN 14214, 2008. Automotive Fuels Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel 373 engines, Requirements and test methods.

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.30, p. 356–370, 2014.

GÓES-FAVONI, S. P.G.; BELÉIA, A. D. P.; CARRÃO-PANIZZI, M. C.; MANDARINO, J. M. G. Isoflavonas em produtos comerciais de soja. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24, n.4, p. 582-586, out.-dez.,2004.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.

HARTWIG, E. E.; KIIHL, R. A. S. Identification and utilization of a delayed flowering character in soybean for short-day conditions. **Field Crops Research**, v.2, p.145-151, 1979.

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.

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

LAPUERTA, M.; FERNANDEZ, J. R.; RAMOS, Á.; ÁLVAREZ, B. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. **Fuel**, v.93, p.391-396, 2012.

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

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



MEDEIROS, M. L.; CORDEIRO, A. M. M. T.; QUEIROZ, N.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Efficient antioxidant formulations for use in Biodiesel. **Energy Fuels**, v. 28, p. 1074–1080, 2014.

NETTO, F. F.; DRUCIANKI, F. P. As perspectivas sócio-ambientais e econômicas da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura residual. **Revista Capital Científico – Eletrônica (RCCe)**, v. 12, n.2, abr. /jun., 2014.

ORIVES, J. R.; GALVAN, D.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v.79, p. 398–404, 2014.

PRIOLLI, R. H. G.; MENDES-JUNIOR, C. T.; SOUSA, S. M. B.; SOUSA, N. E. A.; CONTEL, E. P. B. Diversidade genética da soja entre períodos e entre programas de melhoramento no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.10, p.967-975, out. 2004.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.5924–5950, 2012.

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

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel uma projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, 31 ed, jul/dez, 2003.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; KUMAR, P. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. **Energy**, v.84, p. 643-655, 2015.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; MALLICK, S. Impact of additives on storage stability of Karanja (Pongamia Pinnata) biodiesel blends with conventional diesel sold at retail outlets. **Fuel**, v. 120, p.30-37, 2014.

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

SANTOS, W. F.; SANTOS, D. S.; PELÚZIO, J. M.; REINA, E.; SODRÉ, L. F.; AFFÉRI, F. S.; VITOR, L. A.; LIMA, L. Teores de lipídeo e proteína em grão de soja visando aplicação industrial. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v.8, n.3, p.61-64, set., 2014.

SCHEFFE, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society Series B**, v.25, p. 235–263, 1963.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions, **Renewable Energy**, v.31, p.2505-2512, 2006.

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

SPACINO, K.R.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K.G.; MOREIRA,I. GALÃO, O.F., BORSATO, D. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. *Industrial Crops and Products* v.80, n.2, p.109–114, 2016.

STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE. v.9.0, Tulsa, OK, USA, 2009.

SUJA, K. P.; ABRAHAM, J. T.; THAMIZH, S. N.; JAYALEKSHMY, A.; ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, v. 84, p.393-400, 2004.

ZILIC, S. M.; SOBAJIC, S. S.; MLADENOVIC-DRINC, S. D.; KRESOVIC, B. J.; VASIC, M. G. Effects of heat processing on soya bean fatty acids content and the lipoxigenase activity **Journal of Agricultural Sciences**, v.55, n.1,p-55-64, 2010.