UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NEUANA FERNANDO NEUANA

Avaliação do comportamento termo oxidativo de biodiesel aditivado com produtos naturais.

Lorena – SP
2016

NEUANA FERNANDO NEUANA

Avaliação do comportamento termo oxidativo de biodiesel aditivado com produtos naturais.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na área de Concentração: Química Fina e Novos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Setembro, 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Neuana, Neuana Fernando
Avaliação do comportamento termo oxidativo de biodiesel aditivado com produtos naturais. / Neuana Fernando Neuana; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva Silva - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
144 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Materiais e Química Fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016
Orientadora: Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva Silva

1. Oxidação. 2. Estabilidade termo oxidativa. 3. Biodiesel. 4. Antioxidantes. 5. Acerola. graviola. manga. pitanga. I. Título. II. Silva, Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, orient.

Dedico este trabalho à minha mãe Julieta, meus filhos Heyner e Heynara, minha esposa Heliadora, pelo amor, incentivo e paciência nos momentos necessários.

E à memória do meu pai Fernando Gabriel Neuana.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela saúde e força que tem me proporcionado para continuar a aprender e a alcançar várias realizações na vida.

O agradecimento especial vai para minha orientadora, Professora Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, pela disponibilidade em compartilhar sua experiência técnica científica, pelos constantes ensinamentos e por toda orientação que tem me proporcionado.

À minha prezada esposa Heliadora pela força, compreensão e apoio em todas as ocasiões e aos meus filhos Heyner e Heynara que me motivam todos os dias a continuar a crescer academicamente. A minha mãe Julieta e aos meus irmãos e toda família que sempre acreditaram em mim.

À professora Jayne pelas inúmeras análises de RMN, a Bárbara pelas análises do infravermelho, a professora Heizir pelos experimentos de Viscosidade e densidade do biodiesel. Ao professor Hélcio pelas análises de Absorção Atómica. Agradeço também ao Brandão, Otávio pela disponibilidade e colaboração diária em várias atividades acadêmicas. A Ester pelas análises de termogravimetria, todos alunos do Laboratório de Biocatálise da EEL-USP. Ao Joel pela amizade, a bibliotecária Regina Horta, ao Bruno.

A todos os meus colegas do laboratório, a Thais, a Thaisa, o Mateus, o Ian, o Franz, o Vitor pelo incentivo e colaboração. E ainda agradeço ao Leandro pelas amostras concedidas. Ao meu grande amigo Domingos Lusitâneo pelos conselhos, e todo apoio prestado. A Myrian, a Giselda, pelo apoio e amizade. A família Joel Sabino pelo acolhimento, o Jonas pela amizade e convívio em cada instante.

À Escola de Engenharia de Lorena pela oportunidade, e a todos os professores do Departamento de Engenharia Química. Agradeço a Ana Beatriz pelas informações diárias de atualização de todo processo acadêmico e aos funcionários da CPG no geral. A Universidade Pedagógica de Moçambique - Delegação de Niassa.

Aos meus sogros Nita e Eugênio, todos os meus cunhados pelo incentivo e pela confiança.

Aos meus amigos da república nomeadamente Yuri, Marlei, Lucas, Eric, pela colaboração diária, aos meus amigos da ABUB pelas constantes orações. Meus amigos da Igreja Metodista da Lorena, João Gabriel, Daniel, Lucas, Harrison, Osmair Júnior, aos pastores e toda a comunidade Metodista. A CNPq-MCT-Mz pelo auxílio financeiro.

Agradeço a todos que direita ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse uma realidade.

NEUANA, N.F. **Avaliação do comportamento termo oxidativo de biodiesel aditivado com produtos naturais.** 2016. 144p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena. 2016.

RESUMO

A estabilidade à oxidação é uma das propriedades mais importantes do biodiesel pois afeta a sua estabilidade durante o período de estocagem influenciando no desempenho do motor. As pesquisas atuais tendem a desenvolver aditivos antioxidantes para melhorar sua estabilidade. Algumas plantas exibem propriedades antioxidantes devido à sua composição química e que podem auxiliar nessa estabilização. O objetivo deste trabalho foi estudar a estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja e do sebo bovino puro e aditivado com folhas e extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga frente à luz, a 60 ºC e a baixas temperaturas por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h de estocagem de forma a avaliar o seu enquadramento dentro das normas ANP, ASTM, EN. As folhas usadas como aditivo antioxidante foram moídas num moinho de facas a 10 mesh e os extratos das folhas foram obtidos pelo processo Soxhlet. O biodiesel de soja foi obtido pela rota etílica e o de sebo bovino pela metílica. A estabilidade termo oxidativa foi monitorada determinando-se o índice de acidez, a viscosidade cinemática, a densidade, por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e por termogravimetria. Os resultados mostraram que o biodiesel de soja e do sebo bovino é estável frente à luz após 1848 h. O efeito antioxidante das folhas sobre o biodiesel de soja após 168 h de estocagem a 60 ºC segue a seguinte ordem: folhas de graviola > folhas de pitanga > folhas de manga > folhas de acerola, enquanto para o extrato das folhas tem-se: extrato das folhas de acerola> extrato das folhas de graviola>extrato das folhas de manga>extrato das folhas de pitanga, após 504h. Para o biodiesel de sebo bovino as folhas apresentaram a ordem: folhas de pitanga>folhas de acerola >folhas de manga>folhas de graviola, e para os extratos a ordem: extratos da folha de manga > extratos da folha de graviola >extratos da folha de pitanga>extratos da folha de acerola. O butil hidroxitolueno (BHT), antioxidante sintético, apresentou maior efeito antioxidante sobre o biodiesel de soja em relação às aditivações com folhas e seus extratos após 1176h. No biodiesel de sebo bovino, a atividade do BHT foi semelhante aos extratos das folhas de acerola, graviola e pitanga após 504h e o de manga após 1176h. A ordem da estabilidade do biodiesel de soja aditivado frente a baixas temperaturas foi: extrato de pitanga > extrato de manga > extrato de acerola > extrato de graviola. Os resultados dos testes em baixa temperatura indicam que o biodiesel de soja aditivado ou não pode ser usado em qualquer região do país para todas as estações do ano. O efeito dos extratos das folhas na estabilidade do biodiesel frente a baixas temperaturas foi: extratos das folhas de manga>extratos de acerola>extratos de graviola>extratos de pitanga. O biodiesel de sebo bovino puro apresenta menor estabilidade frente a baixas temperaturas em relação ao biodiesel de soja. Os resultados obtidos do IA, viscosidade cinemática, densidade, FTIR e TGA indicam que as folhas e extratos das folhas das frutas estudadas podem atuar como aditivos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel.

Palavras-chave: Oxidação. Estabilidade termo oxidativa. Biodiesel. Antioxidantes. Acerola. Graviola. Manga. Pitanga.

NEUANA, N. F. **Oxidative term performance evaluation of biodiesel additive with natural products.** 2016. 144p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena. 2016.

ABSTRACT

Oxidation stability is one of the most important properties of biodiesel because it affects their stability during the storage period influence on engine performance. Current research tend to develop antioxidant additives to improve their stability. Some plants have antioxidant properties due to their chemical composition and may assist in this stabilization. The aim of this study was to oxidative term stability of soybean biodiesel and pure beef tallow and spiked with leaves and extracts of the leaves of cherry, soursop, mango and cherry front light, 60 ° C and low temperatures for 0, 168, 504, 1176 and 1848 h of storage in order to evaluate its framework within the ANP, ASTM, EN. The leaves used as an antioxidant additive were ground in a knife mill to 10 mesh and extracts of leaves were obtained by Soxhlet process. Soybean biodiesel was obtained by the ethyl route and beef tallow by methyl. The term oxidative stability was monitored by determining the acid number, kinematic viscosity, density, by infrared spectroscopy with Fourier Transform and thermogravimetry. The results showed that the biodiesel soya and tallow is stable against the light for 1848 h. The antioxidant effect of leaves on soybean biodiesel after 168 h of storage at 60 ° C follows the following order: leaves of soursop> sheets of cherry> mango leaves> acerola leaves while for the leaves of the statement we have: extract leaves acerola> extract of the leaves of soursop> extract of mango leaves> extract of cherry leaves after 504h. For the leaves beef tallow biodiesel showed the order: leaves of cherry> leaves acerola> mango leaves> soursop leaves and extracts the order: Mango leaf extracts> soursop leaf extracts> leaf extracts of cherry> acerola leaf extracts. The butylated hydroxytoluene (BHT), synthetic antioxidant, showed higher antioxidant effect on soybean biodiesel in relation to additivations with leaves and their extracts after 1176h. In beef tallow biodiesel BHT activity was similar to the extracts of the leaves of cherry, soursop and cherry after 504h and the sleeve after 1176h. The order of stability of soy biodiesel additive against low temperatures was: cherry extract> mango extract> acerola extract> soursop extract. The results of the tests indicate that low temperature soybean biodiesel additive or may not be used in any region of the country for all seasons. The effect of the extracts of leaves in front biodiesel stability at low temperatures was: extracts of mango leaves> acerola extracts> soursop extracts> cherry extracts. Biodiesel pure beef tallow has lower stability in low temperatures to soy biodiesel. The results of the AI, kinematic viscosity, density, FTIR and TGA show that the extracts of the leaves and fruits studied sheets can act as antioxidant additives in the oxidative stability of biodiesel.

Keywords: Oxidation. Oxidative stability term. Biodiesel. Antioxidants. Acerola. Cherry. Soursop. Mango.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

ASTM – Sociedade Americana de Testes de Materiais.

B100 – Biodiesel puro (sem aditivo antioxidante).

BA – Biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola.

BG – Biodiesel de soja aditivado com folhas de graviola.

BM – Biodiesel de soja aditivado com folhas de manga.

BP – Biodiesel de soja aditivado por folhas de pitanga.

BEA – Biodiesel de soja aditivado com extratos de acerola.

BEG – Biodiesel de soja aditivado com extratos de graviola.

BEM – Biodiesel de soja aditivado com extratos de manga.

BEP – Biodiesel de soja aditivado com extratos de pitanga.

BSBA – Biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola.

BSBG – Biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola.

BSBM – Biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de manga.

BSBP – Biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de pitanga.

BSBEA – Biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de acerola.

BSBEG – Biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de graviola.

BSBEM – Biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de manga.

BSBEP – Biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de pitanga.

BBHT – Biodiesel aditivado com BHT.

BSBBHT – Biodiesel de sebo bovino aditivado com BHT.

BHA – Butil Hidroxianisol.

BHT – Butil Hidroxitolueno.

Cu – Cobre.

ºC – Graus célsius.

dT – Temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG.

DTG – Termogravimetria derivada.

EN – Norma Européia.

EEL – Escola de Engenharia de Lorena.

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Fe – Ferro.

IA – Índice de acidez.

LOQ – Departamento de Engenharia Química.

mPa.s – Milipascal segundo.

mm^2/s – Milímetros quadrados por segundo.

mg KOH/g – Miligramas de hidróxido de potássio por grama.

mg/kg – Miligrama por quilograma.

mL – mililitros.

PG – Propil Galato.

RMN ^1H – Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

TMS – Tetrametilsilano.

Ti – Temperatura de início de degradação.

TGA – Termogravimetria.

TBHQ – Butil hidroquinona terciária

min – minuto.

h – horas.

g – gramas.

Fig. – Figura.

α – alfa.

β – beta.

δ – delta.

γ – Gama.

PEFF – Ponto de entupimento do filtro a frio.

PN – Ponto de nevoa.

ppm – Partes por milhão.

PF – Ponto de fluidez.

USP – Universidade de São Paulo.

u.a – Unidade arbitrária.

s – Segundos.

W – Watt.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos no óleo de soja.....27
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos na gordura de sebo bovino 28
Tabela 3 – Especificações do biodiesel 34
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do óleo de soja e da gordura de sebo bovino.....68
Tabela 5 – Elementos químicos presentes nas folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 73
Tabela 6 – Elementos químicos presentes no extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 73
Tabela 7 –Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 0, 168, 1176 e 1848 h. 78
Tabela 8 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h. 81
Tabela 9 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição a 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h. 93
Tabela 10 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h. 96
Tabela 11 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de manga após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.....100
Tabela 12 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela

curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de pitanga após exposição à 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h.....104
Tabela 13 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com extratos das folhas de acerola após exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h. 110
Tabela 14 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h. 114
Tabela 15 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 168 h. 118
Tabela 16 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504 h. 124
Tabela 17 – Resultados do ponto de entupimento, de névoa e de fluidez do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1848 h.....132
Tabela 18 – Resultado do ponto de entupimento, de névoa e de fluidez do biodiesel de sebo bovino aditivadas com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 °C, após 1176h. 133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Transesterificação de um triglicerídeo (R_1=R_2=R_3=Cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4=grupo alquil do álcool) 29
Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação de um triglicerídeo (R_1, R_2, R_3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R=grupo alquil do álcool). 30
Figura 3 – Mecanismo de reação de transesterificação dos triglicerídeos por catálise ácida homogênea. (Etapa 1: Protonação do grupo carbonila pelo catalisador ácido; etapa 2: atração nucleofílica do álcool, formando um intermediário tetraédrico; etapa 3: migração de prótons e discriminação da espécie intermediária). A sequência é repetida duas vezes para R_2 e R_3. (R_1, R_2, R_3, cadeia carbônica de ácidos graxos e R_4 grupo alquila do álcool) 31
Figura 4 – Mecanismo de reação de transesterificação dos triglicerídeos por catálise básica homogénea. 1ª Etapa: produção de espécie ativa, RO^-; 2ª etapa: ataque nucleofílico de RO^- ao grupo carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico; 3ª etapa: repartição do intermediário; 4ª etapa: Regeneração das espécies ativas RO^-. A sequência é repetida duas vezes para R_2 e R_3 (B = catalizador básico. R_1, R_2, R_3 cadeia carbônica de ácidos graxos e R grupo alquil do álcool. 32
Figura 5 – Principais moléculas de ésteres de ácidos graxos do biodiesel 35
Figura 6 – Mecanismo de reação de auto - oxidação de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (R=CH_2CH_3). 38
Figura 7 – Reação de oxidação lipídica causada pela presença de metais (R=Cadeia carbônica de ácidos graxos) 39
Figura 8 – Estrutura química dos antioxidantes sintéticos. 43
Figura 9 – Estrutura química do tocoferol 44
Figura 10 – Mecanismo de ação do BHT 45
Figura 11 – Folhas de acerola 47
Figura 12 – Estrutura química dos compostos fenólicos da acerola. 47
Figura 13 – Folhas de graviola 48
Figura 14 – Principais Compostos da graviola. 49
Figura 15 – Folhas de manga 50
Figura 16 – Estrutura química dos flavonoides encontrados na manga 50
Figura 17 – Estrutura química dos ácidos fenólicos encontrados na manga. 51
Figura 18 – Folhas de pitanga 52

Figura 19 – Estrutura química da catequina identificada na graviola.....52
Figura 20 –Folhas das espécies vegetais usadas como antioxidantes: folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) (1-Folha após a lavagem, 2- folha após a secagem, 3-folha moída).....59
Figura 21 – Extração Soxhelet (a) e rota-evaporador (b).....60
Figura 22 – Curvas TGA/DTG óleo de soja (a) e da gordura do sebo bovino (b).....69
Figura 23 – Espectros de RMN ^{1}H do óleo de soja (a) da gordura de sebo bovino (b), do biodiesel de soja (c) e do biodiesel do sebo bovino (d). 70
Figura 24 – Espectro de FTIR do óleo de soja e do biodiesel de soja (a), gordura de sebo bovino e biodiesel de sebo bovino (b) 71
Figura 25 – Índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 h.....74
Figura 26 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 168 (a) 504 (b) 1176 (c) e 1848 h (d).....76
Figura 27 – Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 168 (a) 504 (b) 1176 (c) e 1848 h (d).....77
Figura 28 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).....79
Figura 29 – Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).....80
Figura 30 – Espectro de FTIR do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 1848 h.....83
Figura 31 – Índice de acidez (a) viscosidade cinemática (b) e densidade (c) do biodiesel de soja aditivado com BHT após exposição à luz por 1176 h. 84
Figura 32 – Biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola antes da oxidação (a) após a oxidação (b). 85
Figura 33 – Biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola antes da oxidação (a) e após a oxidação (b).....85
Figura 34 – Índice de acidez do biodiesel de soja puro e do aditivado com folhas acerola (a) graviola (b) manga (c) pitanga (d) após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176 h.....86
Figura 35 –Viscosidade cinemática do B100 e biodiesel aditivado com folhas (a) graviola; (b) manga; (c) pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176 h....88

Figura 36 – Densidade do biodiesel puro e aditivado com folhas (a) graviola (b) manga e (c) pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176h. 89
Figura 37 – Índice de acidez (a) Viscosidade cinemática (b), densidade (c) do biodiesel de soja aditivado com BHT após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176h. 90
Figura 38 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b) e 1176 (c) e 1848 h (d). 91
Figura 39 – Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d). 92
Figura 40 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d). 95
Figura 41 – Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e1848 h (d). 95
Figura 42 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de manga após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d). 98
Figura 43 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de manga após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d). 99
Figura 44 – Curvas TGA do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga após exposição à temperatura de 60°C por (a) 168, (b) 504, (c) 1176 e (d) 1848 h. 102
Figura 45 – Curvas DTG do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga após exposição à temperatura de 60°C por (a) 168, (b) 504, (c) 1176 e (d) 1848 h. 103
Figura 46 – Espectros de FT-IR do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 504 h 106
Figura 47 – índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após a exposição por 1848 h. 107
Figura 48 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com extrato de acerola após 168 (a), 504 (b), 1176 (c) 1848 h (d). 108
Figura 49 – Curvas DTG do biodiesel soja puro e aditivado com extratos de acerola após exposição à luz por 168 (a) 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d). 109
Figura 50 – Índice de acidez do biodiesel de soja aditivado com extrato das folhas de: acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição a 60 ºC por 1176h. 111
Figura 51 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por: (a) 168 (b) 504 e (c) 1176 h. 112
Figura 52 – Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por: 168 (a), 504 (b) e 1176 h (c). 113

Figura 53 – Viscosidade cinemática do biodiesel aditivado com extrato das folhas de graviola (a), manga (b) e pitanga (c) após exposição à 60 °C por 0, 168, 504 e 1176 h. ..115
Figura 54 – Densidade do biodiesel aditivado com extratos das folhas de (a) graviola (b) manga (c) pitanga após exposição à 60 ºC por 168, 504 e 1176 h.....116
Figura 55 – Resultados IA (a), TGA (b) e DTG (c) do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 1176 h 117
Figura 56 – Resultados do (a) Índice de acidez (b) viscosidade cinemática (c) densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com BHT após exposição à luz por 1176 h....119
Figura 57 – Índice de acidez do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176 h. 120
Figura 58 – Viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola (a) manga (b) e pitanga (c) após exposição à 60 °C por 1176 h. 121
Figura 59 – Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de graviola (a), folhas de manga (b) e folhas de pitanga (c) após exposição à 60 ºC por 1176 h 122
Figura 60 – Curvas TGA do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 504 h.....123
Figura 61 – Curvas DTG do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 504 h) 123
Figura 62 – Espectro de FTIR do B100 e do biodiesel aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1176 h.....125
Figura 63 –Índice de acidez (a), viscosidade cinemática (b) e densidade (c) do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado BHT após exposição à 60 ºC por 1176 h.....126
Figura 64: Índice de acidez do B100 e do biodiesel aditivado com extratos das folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição à 60 °C por 1176 h.....127
Figura 65 – Viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos acerola (a), graviola (b), manga(c) pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176h. 128
Figura 66 – Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176 h.....129
Figura 67 – Espectro de FTIR do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato das folhas de acerola, graviola, manga, pitanga e com BHT após exposição à luz por 1176 h.....130

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 23

2. **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** 25

2.1 Breve histórico do biodiesel 25

2.2 Matérias primas usadas na Produção do biodiesel 26

2.2.1 Soja 27

2.2.2 Sebo bovino 28

2.3 Reações de transesterificação 29

2.3.1 Transesterificação homogênea catalisada por um ácido e por uma base 30

2.4 Qualidade do biodiesel 33

2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel 34

2.5.1 Reações hidrolíticas 36

2.5.2 Oxidação enzimática 36

2.5.3 Foto-oxidação 36

2.5.4 Auto - oxidação 37

2.5.5 Oxidação causada pela presença de metais 39

2.6 Aditivos do biodiesel 40

2.7 Antioxidantes 40

2.7.1 Histórico 40

2.7.2 Classificação e definição dos antioxidantes 41

2.7.3 Ação dos antioxidantes na estabilidade termo oxidativa do biodiesel 45

2.7.4 Acerola 46

2.7.5 Graviola 48

2.7.6 Manga 49

2.7.7 Pitanga 51

2.8 Técnicas de caracterização físico-química do biodiesel 53

2.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 53

2.8.2 Termogravimétrica TG/DTG 54

2.8.3 Espectroscopia de RMN ^{1}H..... 54

2.8.4 Pontos de nevoa, entupimento, fluidez..... 55

2.8.5 Viscosidade e densidade..... 55

3 **OBJETIVOS** 57

4 **MATERIAL E MÉTODO** 58

4.1 Reagentes Utilizados..... 58
4.2 Extração da gordura de sebo bovino 58
4.3 Antioxidantes 59

4.3.1 Coleta e preparação das espécies vegetais usadas como antioxidantes..... 59
4.3.2 Obtenção do Extrato 60
4.3.2.1 Extração sólido-líquido..... 60

4.4 Biodiesel de soja e de sebo bovino 61
4.4.1 Síntese do biodiesel..... 61

4.5 Aditivação e armazenamento 62

4.6 Controle do processo oxidativo com o tempo de estocagem 63

4.6.1 Caraterização físico-química..... 63
4.6.1.1 Índice de acidez..... 63
4.6.1.2 Viscosidade cinemática..... 64
4.6.1.3 Densidade..... 64
4.6.2 Termogravimétrica..... 66
4.6.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{1}H) 66
4.6.4 Espectroscopia do infravermelho (FTIR) 66
4.6.5 Análise de metais do biodiesel..... 67

5 **RESULTADO E DISCUSSÃO**..... 68

5.1 Caracterização do óleo de soja e da gordura de sebo bovino 68

5.2 Termogravimetria das Matérias Primas 69

5.3 Caracterizações do óleo de soja, da gordura de sebo bovino e dos respectivos biodieseis por RMN ^{1}H. 70

5.4 Caracterização por espetroscopia na região do infravermelho (FTIR) do óleo de soja, da gordura de sebo bovino e dos respectivos biodieseis. 71

5.5 Determinação dos elementos químicos por ICP-OES nos aditivos antioxidantes (folhas e extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga). 72

5.6 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 73

5.6.1 Efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel 74

a) Índice de acidez (IA) do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 1848 h 74

b) Identificação dos metais pelo ICP-OES no biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola e graviola após a exposição a luz por 1848 h. 75

c) Termogravimetria (TGA) 75

d) Espetro de FTIR do biodiesel puro e aditivado com as folhas de acerola e exposto à luz 82

5.6.2 Efeito da temperatura na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 84

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga sob temperatura de 60°C 85

b) Determinação dos elementos químicos por ICP-OES no B100 aditivado com folhas de acerola e graviola sob temperatura de 60°C 86

c) Viscosidade cinemática e a densidade do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola manga e pitanga sob temperatura de 60°C. 87

d) Termogravimetria do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga sob temperatura de 60°C. 91

e) FT-IR do B100 e do biodiesel aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 ºC por 504 h. 106

5.7 Estudo da estabilidade termo oxidativa do B100 de soja aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga. 107

5.7.1 Efeito da luz na estabilidade do biodiesel de soja aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 107

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com extratos das folhas de acerola. 107

b) Termogravimetria do B100 e do biodiesel aditivado com extratos de acerola. 108

5.7.2 Efeito da temperatura de estocagem (60 ºC) 111

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 ºC por 1176 h. 111

b) Termogravimetria do biodiesel puro e aditivado com extrato das folhas de acerola 112

c) Viscosidade cinemática e a densidade do biodiesel de soja aditivado com extratos das folhas de graviola, manga e pitanga. 115

5.8 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. 117

5.8.1 Efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola após estocagem por 1176 h. 117

a) Índice de acidez, (b) TGA e (c) DTG do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola. 117

5.8.2 Efeito da temperatura (60 ºC) na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino. 120

a) Índice de acidez e viscosidade cinemática. 120

b) Termogravimetria do Biodiesel de sebo bovino + folhas de acerola 123

c) Espectro de FTIR do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga. 124

5.9 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 ºC por 1176 h..... 127

5.9.1 Efeito da temperatura de estocagem do biodiesel..... 127

a) Índice de acidez do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 °C por 1176 h. 127

b) Viscosidade cinemática e Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 ºC por 1176 h..... 128

c) Espectro do FTIR do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga. 130

5.10 Efeitos de baixas temperaturas na estabilidade oxidativa..... 131

a) Ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF), nevoa (PN) e fluidez (PF) do biodiesel de soja após exposição à 60 ºC por 1848 h..... 131

b) Ponto de entupimento do filtro a frio, névoa e fluidez do biodiesel de sebo bovino após exposição à 60 °C por 1176 h. 132

6. CONCLUSÃO..... 134

REFERÊNCIAS..... 137

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm afligido a humanidade devidos às mudanças climáticas que provocam muitas catástrofes em vários lugares do planeta sendo um dos grandes poluentes do meio ambiente os combustíveis fósseis que emitem grandes quantidades de gases do tipo SOx, NxOy, , monóxido de carbono e dióxido de carbono (NICOLETTI et al., 2015). Neste contexto, o biodiesel constitui uma fonte de combustível muito importante para resolver os graves problemas ambientais causados pela dependência do homem aos combustíveis fósseis, por serem menos poluentes e por reduzirem a emissão de gases na atmosfera. Além disso, é biodegradável e isento de enxofre, podendo ser produzido em escala industrial pela reação de transesterificação, usando recursos renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos alimentares usados.

A transesterificação é uma reação química em que os óleos vegetais e gorduras animais reagem com um álcool (geralmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador. O processo de reação é feito principalmente por catálise ácida, catálise básica ou catálise enzimática. Entretanto, a catálise ácida não é muito usada em escala industrial porque a reação catalisada por um ácido é demorada. Por outro lado, a catálise básica é reconhecida como a mais eficaz na síntese de biodiesel, pois produz uma quantidade maior de biodiesel com o tempo de reação menor e com menos produtos secundários (WANG; PENGZHAN LIU; ZHANG, 2007; YAAKOB, 2014).

Embora o biodiesel tenha muitas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, é mais propenso à oxidação devido à presença de ligações insaturadas nas suas moléculas. Estas insaturações são provenientes da estrutura dos óleos usados como matéria-prima principal e não são alteradas pela reação de transesterificação que leva à formação dos ésteres de ácidos graxos. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende de fatores como natureza dos ácidos graxos usados na sua produção, ésteres de grau de insaturação, umidade, temperatura e luz. Esta susceptibilidade à oxidação tem um impacto significativo na qualidade do biocombustível durante o armazenamento em longo prazo e na manipulação.

Apesar de todo esse crescimento da produção do biodiesel no Brasil, ainda é necessário incentivo às pesquisas nesse setor, com o intuito de melhorar a qualidade deste

biocombustível, para que seja maximizado o seu uso. Um dos parâmetros importantes de qualidade é a estabilidade oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem. O biodiesel em comparação com o diesel é muito instável. Alguns fatores contribuem que para a oxidação do biodiesel são nomeadamente: a auto-oxidação, as condições de armazenamento, a presença de metais, a temperatura, o aumento da biodegradação microbiana, a absorção de água e o teor de instaurações dos ácidos graxos que lhe deram origem (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

A oxidação do biodiesel provoca a formação de compostos de cadeia curta, tais como ácidos de baixa massa molecular, aldeídos, cetonas e álcoois. A baixa estabilidade à oxidação do biodiesel aumenta o índice de peróxidos, viscosidade, índice de iodo, índice de acidez, depósito de resíduos dentro do motor, causando, desse modo, problemas no sistema de bomba injetora, entupimento do filtro, entre outros problemas inerentes ao bom funcionamento (HOSHINO; IWATA; KOSEKI, 2007).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um dos parâmetros de qualidade muito importante para o uso deste biocombustível na indústria automobilística, e para isso é necessário controlá-la. Esta pode ser melhorada pela adição de antioxidantes naturais ou sintéticos no biodiesel. Os antioxidantes são classificados de acordo com os seus mecanismos funcionais como: primários, sinérgicos, removedores de oxigênio, agentes quelantes e biológicos. Para este trabalho foram abordados principalmente os antioxidantes primários, que promovem a remoção ou a inativação de radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação, doando átomos de hidrogênio que interrompem a cadeia (PULLEN; SAEED, 2012).

A maior parte das plantas consumidas pelo ser humano possuem frutos ricos em substâncias antioxidantes, que desempenham um papel essencial biologicamente na prevenção de doenças. As propriedades antioxidantes dos frutos variam conforme seu conteúdo de vitamina C, vitamina E, carotenoides (particularmente o caroteno e o licopeno), flavonoides e outros polifenóis. Portanto, os frutos, as sementes e as folhas destas plantas apresentam elevada quantidade de fotoquímicos que são responsáveis pela sua atividade antioxidante (BRAVO; ALZATE; OSORIO, 2016).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Breve histórico do biodiesel

O interesse pelo óleo vegetal como combustível surge desde a década de 1890. Este período foi marcado pela invenção do motor a diesel por Rudolf Diesel, que usou na época vários combustíveis, incluindo o óleo de amendoim, para fazer rodar o motor pela primeira vez em Augsburg, Alemanha. Essa invenção é datada de 10 de Agosto de 1893 (LIN et al., 2011). Em 1900, Rudolf Diesel expôs em Paris, o seu motor a diesel funcionando com 100% de óleo de amendoim. Esse evento fez com que o dia 10 de Agosto fosse declarado o dia internacional do biodiesel. Naquela época, o custo pela compra de combustíveis de petróleo era barato, razão pela qual poucas pessoas interessavam-se por combustíveis alternativos. Em 1930, houve interesse em dividir os ácidos graxos da glicerina, a partir do óleo vegetal, com a finalidade de criar um produto mais fino, semelhante ao diesel de petróleo.

Em 1937, foi concedida a G. Chavanne em Bruxelas, a primeira patente Belga de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (éster etílico de óleo de palma). Este combustível viria a ser chamado hoje de biodiesel. Em 1938 marcou-se o primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comercias; naquele período, um ônibus de passageiros movido à éster etílico de óleo de palma rodou de Bruxelas a Louvain (KNOTHE et al., 2005). Durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), o fornecimento de petróleo foi interrompido e a partir desse período o óleo vegetal foi utilizado como combustível por vários países, incluindo Brasil, Argentina, China, Índia e Japão. Quando a guerra terminou, o abastecimento de petróleo tornou-se barato e abundante novamente, o que fez com que o combustível de óleo vegetal fosse esquecido.

Em 1970, houve a escassez de abastecimento de combustíveis fósseis, o que suscitou um novo interesse no desenvolvimento de energias alternativas baseadas em óleos vegetais para movimentar motores a diesel. Entretanto, devido à elevada viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais surgiram vários problemas operacionais, como por exemplo, má automação do combustível que leva a depósitos de gomas e coqueificação do injetor, provocando danos ao motor. Este problema, fez com que os cientistas realizassem

experiências para converter o óleo vegetal em biodiesel. O termo "biodiesel" foi utilizado pela primeira vez por volta de 1988 (KNOTHE, 2001). A primeira fábrica de biodiesel projetada especificamente para produzir combustível foi iniciada em 1987 em uma escola agrícola na Áustria (LIN et al., 2011).

Em 1991, foi fabricado, nos Estados Unidos, o primeiro biodiesel para fins comerciais, na cidade de Kansas, Missouri. Desde 1992, o biodiesel foi produzido para fins comerciais em toda a Europa, sendo a Alemanha o maior produtor. Em 1995, a Universidade de Idaho passou a fornecer o biodiesel para o Parque Nacional de Yellowstone, que utilizava o combustível em um caminhão, centenas de vezes sem danos ao motor. Como resultado, outros parques nacionais também começaram a usar biodiesel em seus veículos (PAHL, 2005).

No Brasil, as primeiras tentativas de exploração de energia a partir de óleos e gorduras em motores de combustão interna ocorreram na década de 1940 (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Depois, em resposta à escassez de petróleo durante as décadas de 1970 e 1980, o Governo Federal do Brasil criou em 1980 um programa chamado PROALCOOL que implementou e regulamentou o uso do etanol como combustível (GOLDEMBERG et al., 2004).

2.2 Matérias primas usadas na Produção do biodiesel

Para a produção do biodiesel são usados óleos vegetais obtidos a partir de soja, rícino, girassol, algodão, milho, palma, etc., em várias partes do mundo, dependendo do cultivo de oleaginosas (JAIN; SHARMA, 2012). Outra forma de obtenção de biodiesel é através dos óleos e gorduras de animais, que possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. Através dessas semelhanças, as gorduras animais também podem ser transformadas em biodiesel. Alguns exemplos dessas gorduras animais são o sebo bovino, o óleo de peixe, o óleo de frango, entre outros (BERNI; BAJAY, 2006).

O óleo de soja é a principal matéria prima para a produção do biodiesel no Brasil, porém, existe ainda um grande potencial de cultivo de oleaginosas com melhores rendimentos de óleo por hectare e cultivos específicos para cada região do país. As

principais oleaginosas produzidas em diferentes partes do Brasil são: algodão, amendoim, girassol, dendê, mamona, canola e pinhão manso (KUSS et al., 2015).

2.2.1 Soja

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é obtida a partir de óleo de soja (80%). O óleo de soja comercial apresenta em sua composição média cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), como mostra a Tabela 1. Entretanto, a composição de ácidos graxos dos óleos usados como matéria prima para a produção do biodiesel é mantida após a reação de transesterificação (COSTA; ROSSI, 2000). Por causa da presença de insaturações nos óleos que lhe deram origem o biodiesel facilmente sofre oxidação, formando compostos intermediários, tais como ácidos livres, cetonas, álcool, peróxidos.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos no óleo de soja

Nº. de carbonos	**Ácidos graxos**	**Concentração (%)**
C12:0	Láurico	0,1 (máx)
C14:0	Mirístico	0,2 (máx)
C16:0	Palmítico	9,9-12,2
C16:1	Palmitoléico	0,2
C18:0	Esteárico	3-5,4
C18:1	Oleico	17,7-26
C18:2	Linoléico	49,7-56,9
C18:3	Linolênico	5,5-9,5
C20:0	Araquídico	0,2-0,5
C20:1	Gadolêico	0,1-0,3
C22:0	Behênico	0,3-0,7
C22:1	Erúcico	0,3 (máx)
C24:0	Lignocérico	0,4 (máx)

Fonte: Adaptado (COSTA; ROSSI, 2000).

2.2.2 Sebo bovino

O sebo bovino é a segunda matéria prima em importância no Brasil, para a produção de biodiesel, sendo superado apenas pelo óleo de soja. Isso decorre do fato de o sebo ser resultante do abate de gado para produção de carne no Brasil, que é um dos maiores produtores do mundo, tendo, portanto, baixo custo de comercialização (APARECIDA et al., 2007). No sebo bovino o componente ácido graxo saturado é responsável por quase 60% dos ácidos graxos totais como mostra a Tabela 2. O maior teor de ácido esteárico e ácido palmítico do sebo bovino influência nas suas propriedades como o ponto de fusão e a viscosidade (MA; HANNA, 1999).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos na gordura de sebo bovino

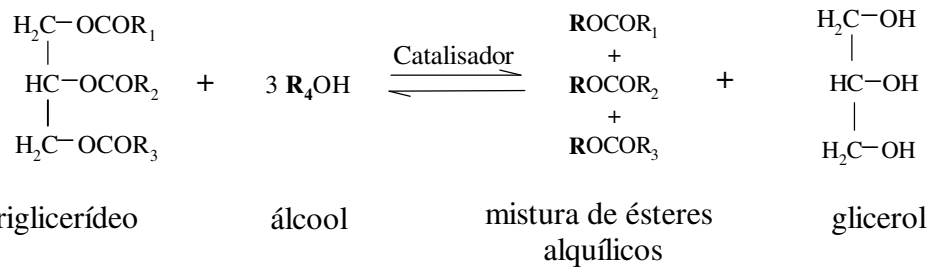
Nome do ácido	**Estrutura**	**(%)**
Mirístico	C14:0	2,79
Palmítico	C16:0	26,78
Palmitoléico	C16:1	2,05
Esteárico	C18:0	34,85
Oleico	C18:1	30,23
Linoléico	C18:2	0,74

Fonte: Adaptado (SELVAM; VADIVEL, 2012).

2.3 Reações de transesterificação

A transesterificação dos óleos e gorduras com os álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol e o etanol, é amplamente utilizada devido à sua reatividade superior, polaridade, disponibilidade e baixo custo, destes álcoois, produzindo uma mistura de alquil éster definido como biodiesel, e o glicerol (Figura 1) (JAIN; SHARMA, 2012 ; AVHAD; MARCHETTI, 2015). A reação de transesterificação ocorre na presença de um catalisador que pode ser uma base, um ácido ou uma enzima. A base mais utilizada como catalisador é o hidróxido de sódio ou de potássio; os catalisadores ácidos podem ser ácido sulfúrico, clorídrico e fosfórico; no caso de catalisadores enzimáticos é a lipase (KUSS et al., 2015).

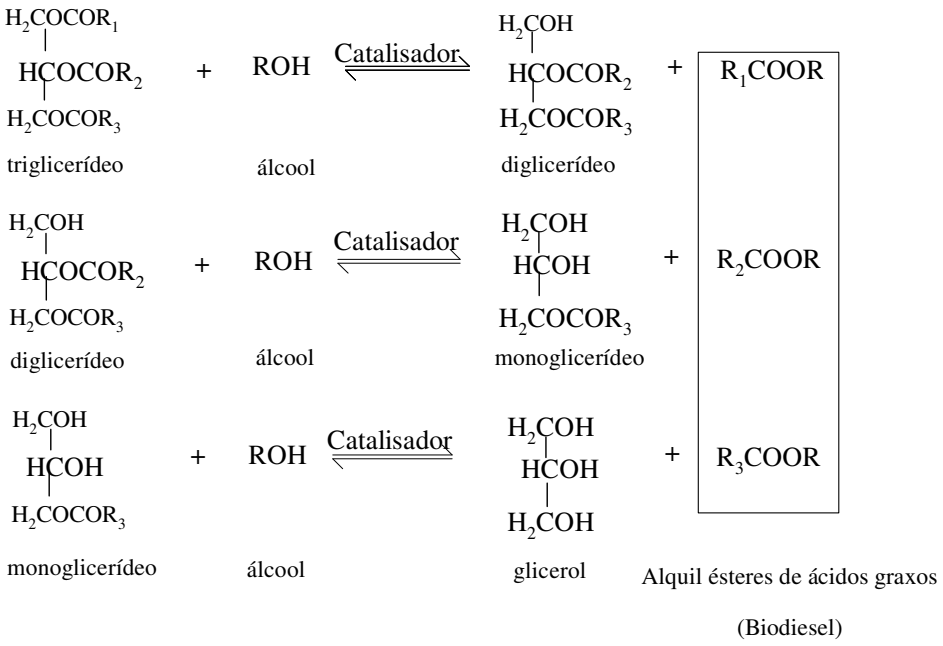
Figura 1- Transesterificação de um triglicerídeo (R_1=R_2=R_3=Cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4=grupo alquil do álcool)



Fonte: Adaptado (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A reação de transesterificação dos óleos ocorre em etapas constituídas por três reações reversíveis sequenciais. Entretanto, a partir de um triglicerídeo é obtida uma molécula de diglicerídeo e deste é formado o monoglicerídeo, que produz por último a glicerina. Em todas estas reações são produzidos ésteres (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). O mecanismo de reação deste processo encontra-se ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Etapas da reação de transesterificação de um triglicerídeo (R_1, R_2, R_3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R=grupo alquil do álcool).



Fonte: Adaptado (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A reação de transesterificação de óleos e gorduras pode ser afetada por vários fatores, a destacar: a presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool usado, proporção molar álcool/óleo, tipo e concentração do catalisador, tempo de reação e temperatura. Por exemplo, o uso excessivo de catalisadores na reação de transesterificação causa a saponificação, que por sua vez causa uma conversão muito baixa do óleo em biodiesel (EZE; HARVEY; PHAN, 2015).

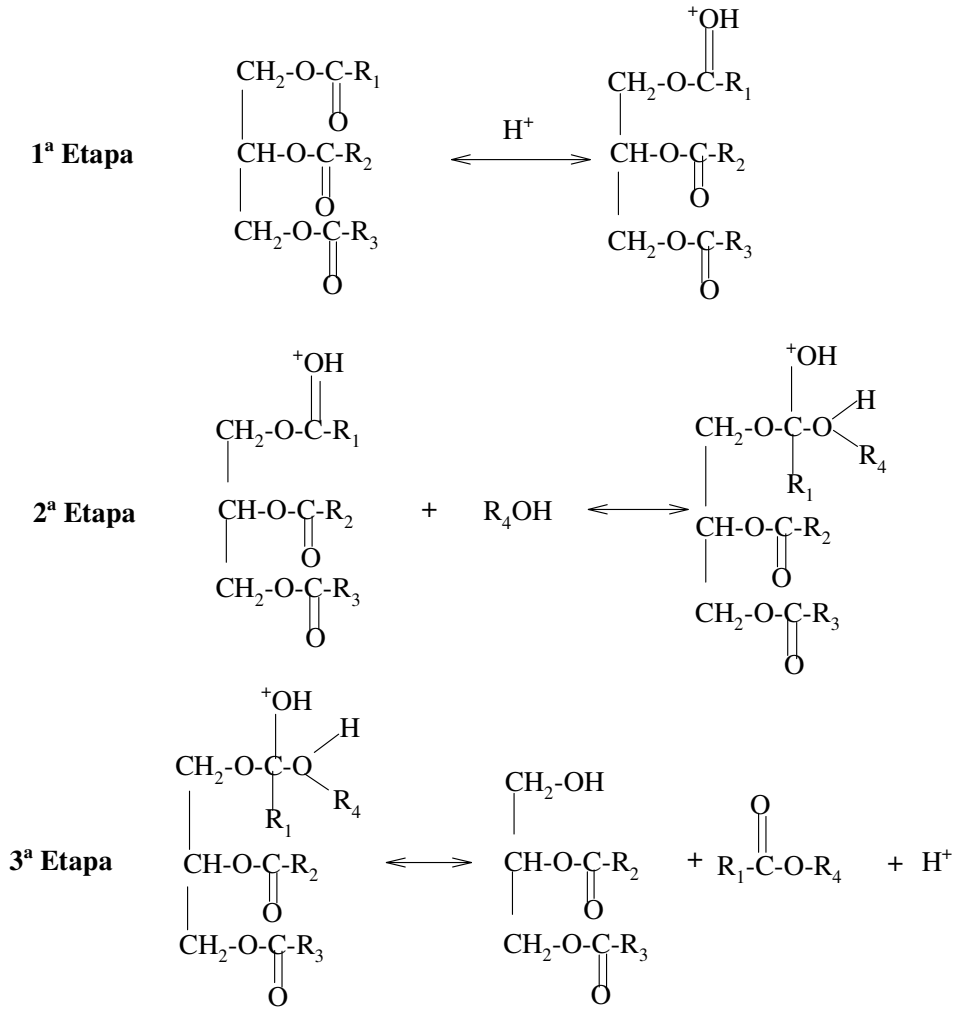
2.3.1 Transesterificação homogênea catalisada por um ácido e por uma base

Os catalisadores homogêneos ácidos e básicos têm algumas vantagens e limitações; entretanto, alguns estudos tem usado a combinação de ambos para a síntese de biodiesel, a partir dos óleos contendo elevados ácidos graxos livres. Primeiramente, o catalisador ácido é usado para converter os ácidos graxos livres através de reações por esterificação. Quando o teor de ácidos graxos livres no óleo reduz a um valor inferior a 0,5-1% em massa, a

transesterificação do óleo pode ser então realizada utilizando-se um catalizador básico (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Na reação catalisada por ácido ocorre a protonação do grupo carbonila como passo fundamental para a interação catalisador-reagente, aumentando a eletrofilicidade do átomo de carbono adjacente, resultando em moléculas intermediárias susceptíveis à ataque nucleofílico (Figura 3).

Figura 3- Mecanismo de reação de transesterificação dos triglicerídeos por catálise ácida homogênea. (Etapa 1: Protonação do grupo carbonila pelo catalisador ácido; etapa 2: atração nucleofílica do álcool, formando um intermediário tetraédrico; etapa 3: migração de prótons e discriminação da espécie intermediária). A sequência é repetida duas vezes para R_2 e R_3. (R_1, R_2, R_3, cadeia carbônica de ácidos graxos e R_4 grupo alquila do álcool)

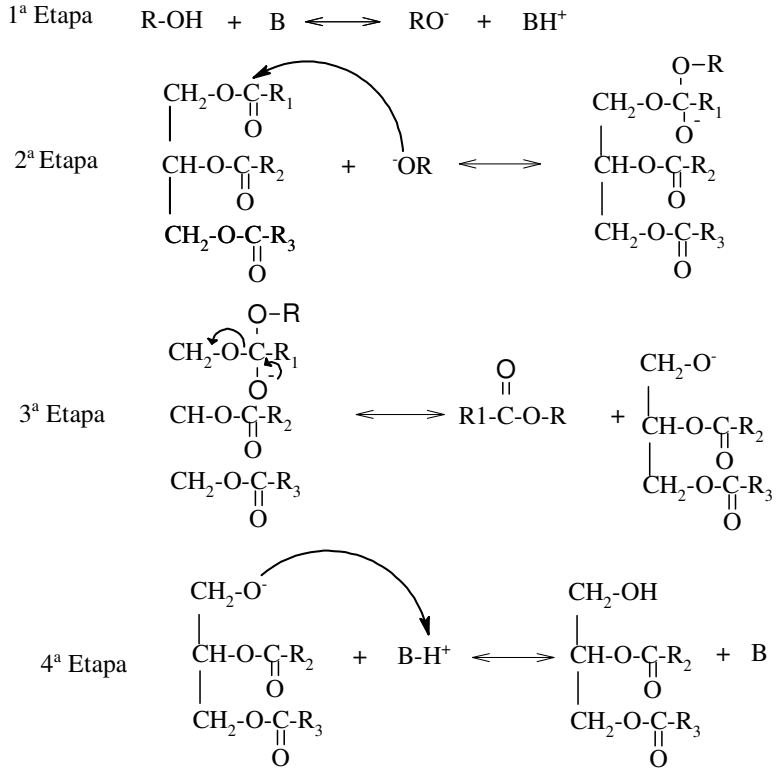


Fonte: Adaptado (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Na produção do biodiesel por catálise homogênea básica, é usado em geral o NaOH ou KOH (MANRÍQUEZ-RAMÍREZ et al., 2013). Estes catalisadores são utilizados na

indústria de produção do biodiesel pelas seguintes razões: serem capazes de catalisar as reações a baixas temperaturas e a pressão atmosférica, alta conversão pode ser alcançada em tempo mínimo, e são amplamente disponíveis e econômicos (RASHTIZADEH; FARZANEH; GHANDI, 2010). A catálise básica assume uma via mais direta na reação de transesterificação, a qual cria um íon alcóxido que atua como um agente nucleofílico forte (Figura 4).

Figura 4 - Mecanismo de reação de transesterificação dos triglicerídeos por catálise básica homogénea. 1ª Etapa: produção de espécie ativa, RO^-; 2ª etapa: ataque nucleofílico de RO^- ao grupo carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico; 3ª etapa: repartição do intermediário; 4ª etapa: Regeneração das espécies ativas RO^-. A sequência é repetida duas vezes para R_2 e R_3 (B = catalizador básico. R_1, R_2, R_3 cadeia carbônica de ácidos graxos e R grupo alquil do álcool.



Fonte: Adaptado (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

A formação de espécies eletrofílicas por catálise ácida contra a formação de nucleófilo forte por catálise de base é responsável pela diferença na atividade catalítica, na reação de transesterificação.

2.4 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel é extremamente importante para a sua comercialização e utilização, e a oxidação do biodiesel é um fator crítico, porque diminui o tempo de armazenamento do combustível (BORSATO et al., 2014). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a instituição responsável pela regulamentação e supervisão da produção do biodiesel no Brasil por meio do controle da sua qualidade de produção e distribuição (ANDRÉ CREMONEZ et al., 2015).

A qualidade do biodiesel no Brasil é especificada pela ANP, com base nos padrões americano (ASTM D6751) e europeu (EN14214), com algumas modificações para atender ao requisito da matéria prima brasileira (ANP, 2015).

O Governo Federal por meio do programa denominado, Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), e a sua correspondente legislação (aprovada em 2004), criaram uma demanda substancial para a produção do biodiesel no Brasil (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Além disso, o PNPB não só estimulou sua produção a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas, como também focou a inclusão social e o desenvolvimento, via geração de emprego e renda.

Um dos parâmetros mais importantes para o controle da qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02%. Uma elevada concentração de glicerina livre durante o seu armazenamento, pode resultar na separação de glicerina, causando problemas no sistema de injeção de combustível (MONTEIRO et al., 2008). Outros parâmetros que são usados para definir a qualidade do biodiesel são: densidade, viscosidade, ponto de inflamação, percentagem de enxofre, número de cetano, índice de acidez, teor de fósforo, teor de água, etc. (Tabela 3)

Tabela 3 – Especificações do biodiesel

Caraterística	Unidade	ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751
Massa especifica	kg/m³	850 a 900	860-900	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm²/s	3,0 a 6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Ponto de entupimento do filtro a frio, máx.	ºC	14	-	-
Ponto de fluidez	ºC	-	-	-
Ponto de névoa	ºC	-	-	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10	15
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	-

Fonte: (ANP, 2014; PINHEIRO; LUIS; FERREIRA, 2009).

2.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel

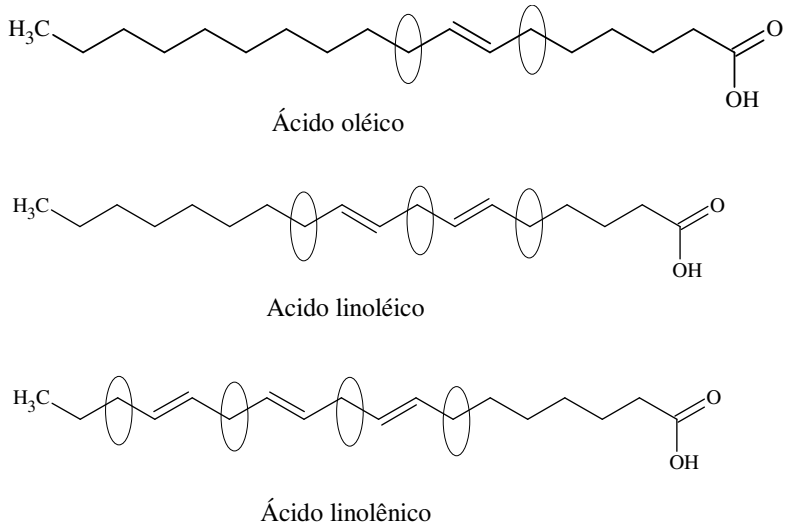
Estabilidade do biodiesel é a sua capacidade de resistir às alterações físicas e químicas causadas por interação com o meio ambiente de estocagem. O biodiesel é suscetível à oxidação, contaminantes e interação com luz e temperatura. As interações das cadeias de ácidos graxos presentes no biodiesel com o oxigênio faz com que o combustível seja instável (KUMAR; KUMAR; SHAM, 2016). A estabilidade oxidativa é um dos mais importantes parâmetros de controle de qualidade do biodiesel (MAIA et al., 2011).

A degradação do biodiesel pode ser causada pelos seguintes mecanismos: (i) a oxidação ou a auto-oxidação a partir do contato com o oxigênio presente no ar ambiente; (ii) decomposição térmica oxidativa pelo excesso de calor; (iii) ou hidrólise seu contato com água ou umidade nos tanques e linhas de combustível; (iv) a contaminação microbiana a partir de migração de partículas de poeira ou gotículas de água contendo bactérias ou fungos (PULLEN; SAEED, 2012).

O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos existentes na matéria prima, os ésteres de grau de insaturação, umidade, temperatura e luz (SERRANO; MARTÍNEZ; ARACIL, 2013). Os ácidos graxos insaturados são significativamente mais reativos à oxidação do que os saturados. Muitos óleos vegetais e gorduras animais usados para a produção do biodiesel, possuem quantidades significativas de ácidos graxos insaturados, o que contribui para a fraca estabilidade oxidativa sob longos períodos e condições de armazenamento acima da temperatura ambiente, com a exposição ao ar, luz e na presença de alguns contaminantes (FU et al., 2016). As cadeias de ácidos graxos insaturados contem a dupla ligação que é susceptível ao ataque por radicais livres (Figura 5).

À medida que a insaturação dos ácidos graxos aumenta na cadeia do biodiesel, este se torna mais instável. A oxidação começa nas posições alílica das ligações duplas. Portanto, a composição de ácido graxo do éster, especialmente a posição e o número de unidades de metilenos alílicos e bís-alílicos adjacentes à ligação dupla, determina a taxa de oxidação (KUMAR; KUMAR; SHAM, 2016).

Figura 5 - Principais moléculas de ésteres de ácidos graxos do biodiesel



Fonte: (YAAKOB et al., 2014)

As principais reações de oxidação do biodiesel são: reações hidrolíticas, de oxidação enzimática, foto-xidação, auto-oxidação, com metais.

2.5.1 Reações hidrolíticas

Um dos grandes problemas encontrados durante o armazenamento do biodiesel a longo prazo é a degradação hidrolítica e oxidativa. O biodiesel com um elevado teor de produtos intermediários (mono e di glicerídeos) terá a tendência a absorver água, com todos os efeitos negativos, a um grau mais elevado do que o biodiesel, que é constituído principalmente de ésteres (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Degradação hidrolítica consiste na hidrólise de ésteres, quando a água está presente no meio de reacional (ATADASHI et al., 2012).

2.5.2 Oxidação enzimática

A oxidação enzimática ocorre por ação da lipoxigenase, que catalisa a reação entre o oxigênio e ácidos graxos poliinsaturados para formar hidroperóxidos de ácidos graxos (PIAZZA; FOGLIA; NUÑEZ, 1996). As lipoxigenases são a classe de enzimas amplamente distribuídas nos reinos animal e vegetal, capazes de oxidar ácidos graxos insaturados (MANDAL; DAHUJA; SANTHA, 2014). A atuação da lipoxigenase se relaciona com a sua capacidade para co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc.), sendo responsável pela iniciação de novos processos oxidativos.

2.5.3 Foto-oxidação

O espectro da radiação solar varia no intervalo de 290-3000 nm, consiste de apenas10% da radiação UV, mas com energia suficiente para dissociar ligações C-C ou CH em polímero. Os radicais livres produzidos desta forma podem então reagir livremente

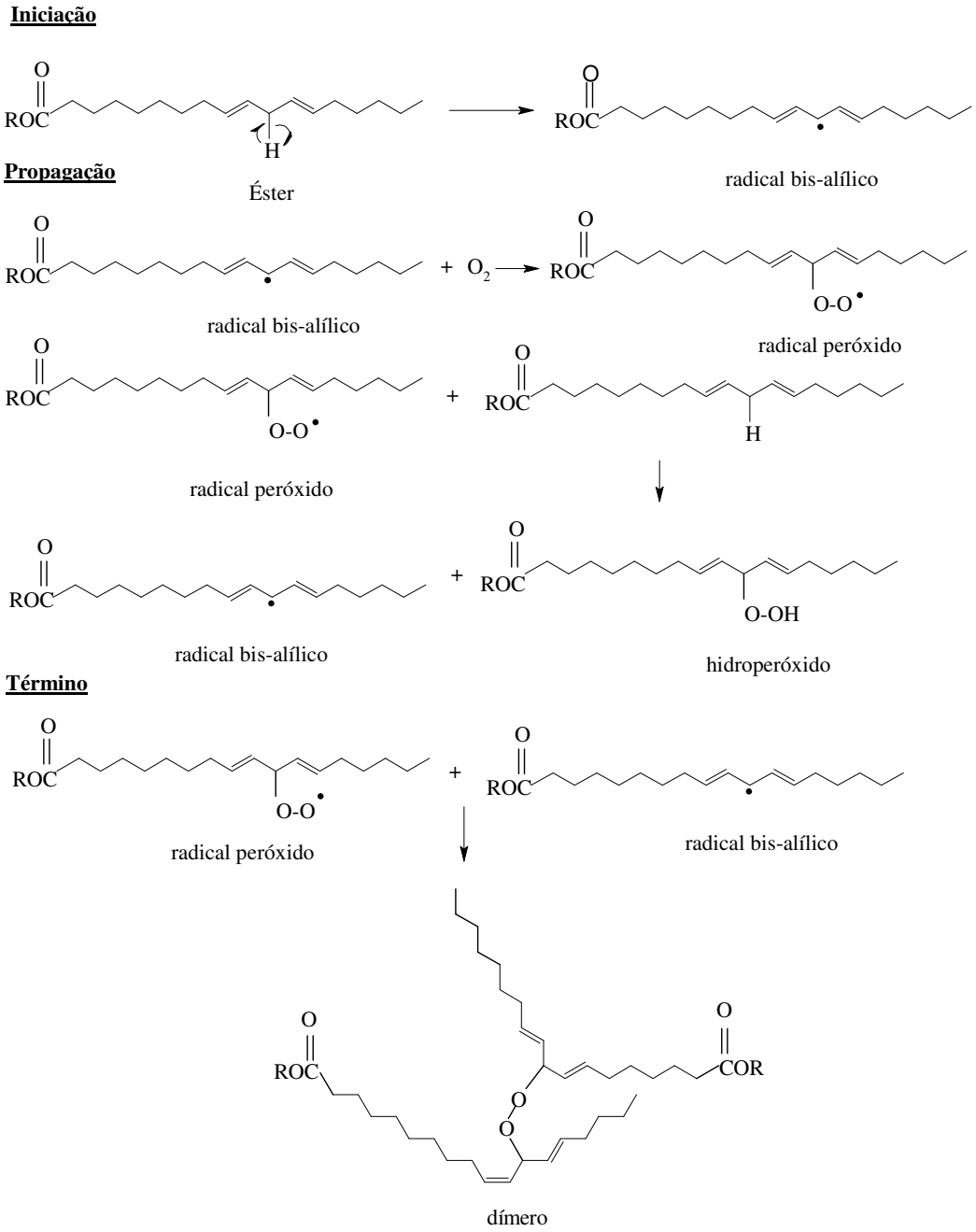
com o oxigênio atmosférico e contribuir para uma maior degradação do polímero, o que é chamado de foto-oxidação (NATURWISSENSCHAFTEN, 2012). O mecanismo de foto oxidação de gorduras e óleos insaturados é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de sensibilizadores (e.g. clorofila, mioglobina) e envolve a participação de oxigênio singleto ($^1O_2$) como intermediário reativo (CHOE; MIN, 2006).

2.5.4 Auto - oxidação

A auto - oxidação é um processo dinâmico e lento que evolui ao longo do tempo, sendo um processo químico e complexo, envolvendo reações radicalares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica como: temperatura, íons metálicos, radicais livres (PULLEN; SAEED, 2012). Os fatores que afetam 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 (Ferrari, Sousa, 2009). A Figura 6 representa a reação de auto-oxidação dos óleos, em cadeia de radicais livres, com as seguintes etapas: iniciação, propagação e terminação (CHOE; MIN, 2006).

- Iniciação: ocorre a formação de radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor (KUMAR; KUMAR; SHAM, 2016).
- Propagação: o radical livre do ácido graxo formado prossegue reagindo com o oxigênio molecular para formar um radical peróxido do ácido graxo, que é instável e continua reagindo com o substrato original, abstraindo o hidrogênio deste para formar hidroperóxidos de ácidos graxos, bem como, um novo radical do ácido graxo que vai reagir outra vez com o oxigênio resultando numa reação em cadeia de auto-sustentação e um acúmulo de hidroperóxidos de ácidos graxos (PULLEN; SAEED, 2012).
- Terminação: a reação de auto- oxidação termina quando dois radicais livres reagem entre si para produzir espécies não radicais como compostos de cadeia curta do tipo: aldeídos, ácidos carboxílicos e espécies insolúveis (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Figura 6 – Mecanismo de reação de auto - oxidação de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (R=CH_2CH_3).



Fonte: Adaptado (GABRIEL; FILHO, 2010)

2.5.5 Oxidação causada pela presença de metais

A presença de contaminantes metálicos no biodiesel é outra razão para a deterioração deste durante o tempo de estocagem (YAAKOB et al., 2014). Os íons de metais de transição são bons promotores de reações de radicais livres por causa da transferência de elétrons durante a sua mudança no estado de oxidação. A cinética de oxidação lipídica catalisada por metal, estabelece que os íons de metais de transição que tem número de oxidação variável, implica no aumento da velocidade de oxidação devido à redução da energia de ativação na etapa de iniciação da auto-oxidação para energias menores (CHOE; MIN, 2006).

Na presença de íons de metais de transição, a decomposição catalítica de hidroperóxidos por estes parece uma das maiores fontes de formação de radicais livres (Figura 7). O cobre, o ferro, o níquel, o manganês e o cobalto têm forte efeito catalítico influenciando negativamente na estabilidade à oxidação, pela decomposição de hidroperóxido lipídico em seus altos e baixos estados de oxidação (SARIN et al., 2009).

Figura 7- Reação de oxidação lipídica causada pela presença de metais (R=Cadeia carbônica de ácidos graxos)

$$ROOH + Fe^{2+}\,(Cu^{+}) \longleftrightarrow \underset{\text{Radical alcoxila}}{RO^{\bullet}} + Fe^{3+}\,(Cu^{2+}) + OH^{-}$$

$$ROOH + Fe^{3+}\,(Cu^{2+}) \longleftrightarrow \underset{\text{Radical peroxila}}{ROO^{\bullet}} + Fe^{2+}\,(Cu^{+}) + H^{+}$$

$$RO^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + ROH$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + ROOH$$

Fonte: Adaptado (CHOE; MIN, 2006).

Alguns antioxidantes, tais como flavonoides, são quelantes dos metais, e estes podem facilmente desativar íons metálicos pro-oxidantes e assim, prevenir ou retardar a oxidação lipídica induzida pelo íon metálico. A propriedade antioxidante de quelantes de metais é avaliada quando se forma um complexo entre o antioxidante e o metal, de tal

forma que os íons metálicos não podem atuar como um iniciador da reação de oxidação lipídica (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

2.6. Aditivos do biodiesel

Os aditivos são produtos químicos que, quando adicionados aos combustíveis tais como, diesel, biodiesel, gasolina e óleo de aviação, etc., melhoram suas propriedades e sua eficiência, como seu desempenho no motor e cumprimento das normas de controle de emissões de combustível. A seleção de aditivos para o biodiesel depende da viabilidade econômica do aditivo, a solubilidade, a toxicidade, a viscosidade da mistura com o combustível e o ponto de inflamação. A utilização de aditivos apropriados no óleo vegetal pode conferir-lhe maior fluidez, diminuindo o ponto de névoa e favorecendo o comportamento físico-químico do biocombustível resultante (COSTA; ROSSI, 2000).

2.7 Antioxidantes

2.7.1 Histórico

O primeiro uso semi empírico dos antioxidantes foi no século XIX, quando várias moléculas foram usadas para controlar o processo de produção de borracha e a sua deterioração. O uso de antioxidantes no retardamento das reações oxidativas foi primeiramente registrado por Claude Berthollet, em 1797, e depois esclarecido por Humphry Davy, em 1817. A reação de rancificação permaneceu desconhecida até Duclaux demostrar que o oxigênio atmosférico era o maior causador de oxidação do ácido graxo livre. Tsujimoto descobriu que a oxidação de triglicerídios altamente insaturados poderia provocar odor de ranço em óleo de peixe. Wright, em 1852, observou que índios

americanos do Vale de Ohio preservavam gordura de urso usando casca de omeiro. Esse produto foi patenteado como antioxidante 30 anos mais tarde. O conhecimento das propriedades de vários produtos químicos para prevenir a oxidação de gorduras e alimentos gordurosos começou com estudos clássicos de Moureu e Dufraise. Durante a I Guerra Mundial e pouco depois, estes pesquisadores testaram a atividade antioxidante de mais de 500 compostos. Esta pesquisa básica, combinada com a vasta importância da oxidação em praticamente todas as operações de manufatura, desencadeou uma busca por aditivos químicos para controlar a oxidação, que ainda hoje está em curso (CRISTINA; JORGE, 2006; MESSIAS, 2009).

2.7.2 Classificação e definição dos antioxidantes

Os antioxidantes desempenham uma grande função hoje em diversos setores da indústria, como por exemplo, nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química. Estes são definidos como substância que, quando presente em baixas concentrações, em relação ao substrato oxidável, retarda significativamente ou impede a oxidação do substrato (FOCKE et al., 2012). Os antioxidantes propagam o tempo de vida do substrato em relação ao seu processo de oxidação, porém não impedem que esta ocorra.

Os compostos fenólicos e aminas aromáticas secundárias são considerados antioxidantes de eliminação de radicais livres primários, ou que inibem a oxidação por meio de reações de terminação de cadeia. Eles contêm um ou mais hidrogênio altamente lábil de (NH ou OH), que podem ser removidos por um radical peróxido mais facilmente do que um de éster de ácido graxo.

De acordo com o mecanismo de ação dos antioxidantes estes podem ser classificados em vários grupos nomeadamente: terminadores de radicais livres, agentes quelantes de íons metálicos capazes de catalisar a oxidação de lipídeos, ou como eliminadores de oxigênio (CRISTINA; JORGE, 2006).

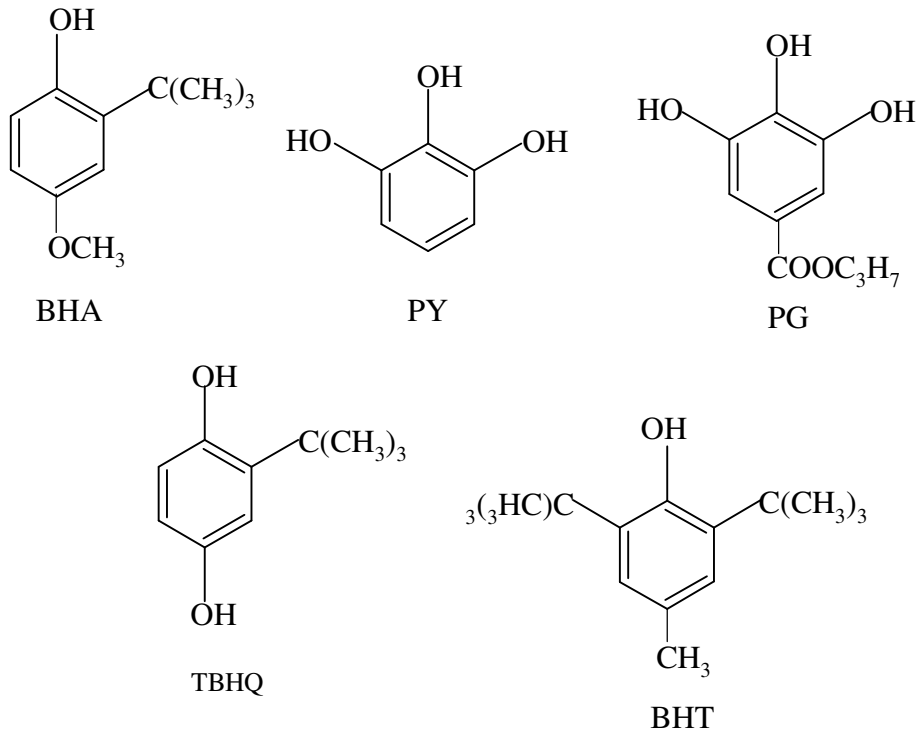
2.7.2.1 Antioxidantes sintéticos

Os principais antioxidantes sintéticos usados na indústria alimentícia são hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), butilhidroquinona terciário (TBHQ), propilgalato (PG) e palmitato de ascorbilo (AP) e pirogalol (PY). Estes têm sido usados como antioxidantes primários para interromper mecanismo de oxidação por radicais livres. A ação antioxidante destes compostos é caracterizada pela sua estrutura fenólica que lhe permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, desta forma, a molécula do acilglicerol (RAMALHO; JORGE, 2006). O número de antioxidantes fenólicos de origem sintética é inferior aos derivados de plantas e alimentos (ROLEIRA et al., 2015).

Os antioxidantes sintéticos têm sido usados para evitar a oxidação do biodiesel, e apesar desta eficiência, a maior parte destes tem baixa biodegradabilidade e são tóxicos e caros. Por outro lado, os antioxidantes naturais contêm compostos fenólicos que inibem ou retardam o processo oxidativo em óleos e biodiesel, sendo que estes por sua vez são biodegradáveis e não tóxicos, e podem melhorar a estabilidade à oxidação. Porém não são amplamente utilizados na prática (SPACINO et al., 2015).

Kivelele et al., (2011) mostraram que os antioxidantes sintéticos PY e PG foram mais eficazes do que BHA no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel por possuírem três grupos OH em seus anéis aromáticos enquanto o BHA tem apenas um grupo OH em sua estrutura molecular, como mostra a Figura 8. O grupo hidroxila (-OH) do antioxidante é muito ativo, de modo que o hidrogênio é captado a partir de OH e doado para o radical livre oxidado para inibir a taxa de oxidação de ésteres metílicos. Dos antioxidantes sintéticos o galato de propila (PG), PY e TBHQ são mais eficientes. A maior eficácia de PG pode ser atribuída à sua estrutura química, a qual é mais susceptível de doar um átomo de hidrogénio (H •) devido à uma maior estabilização do radical formado pelos substituintes do anel. TBHQ tem dois grupos hidroxila, ao passo que tanto o BHA e BHT têm apenas um grupo hidroxila e vários substituintes, incluindo ($-OCH_3$) e (CH_3) ligados na posição para do anel. O grupo hidroxila de BHA facilmente libera átomos de hidrogénio em comparação com o grupo hidroxila de BHT, porque este não pode estabilizar o radical por ressonância (BORSATO et al., 2014).

Figura 8- Estrutura química dos antioxidantes sintéticos.



Fonte: Adaptado (RAWAT et al., 2015; DE GUZMAN et al., 2009).

2.7.2.2 Antioxidantes naturais

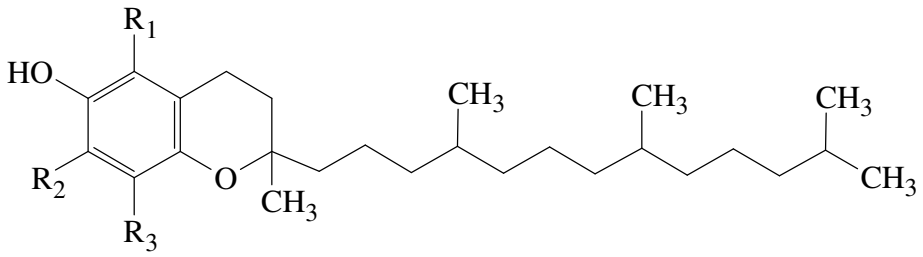
A maior parte dos produtos vegetais contém muitos compostos com atividade antioxidante, e atualmente essas plantas têm sido estudadas como fontes de antioxidantes naturais potencialmente seguros para a indústria alimentícia (MOURE et al., 2001). Vários compostos antioxidantes têm sido isolados das plantas e a maior parte deste são polifenóis. As principais fontes de antioxidantes naturais são principalmente compostos fenólicos que estão presentes em todas as partes de plantas: em frutas, legumes, nozes, sementes, folhas, farinhas, raízes e cascas (AMBIGAIPALAN; SHAHIDI, 2015). Os antioxidantes que ocorrem naturalmente são os flavonóides e ácidos fenólicos, lignanos, terpenos, tocoferóis, os fosfolipídios e os ácidos orgânicos polifuncionais, entre outros.

Os antioxidantes naturais mais utilizados atualmente para estabilizar gorduras, se originam de duas fontes nomeadamente: óleos vegetais e de tecidos de outras plantas, legumes e ervas (KMIECIK et al., 2015). Os antioxidantes encontrados em óleos incluem tocoferóis, tocotrienóis, sesamol, sesaminol e os seus isômeros, orizanol, esqualeno e certos fitoesteróis. Tocoferóis estão presentes em sementes de oleaginosas, folhas e outras partes verdes das maiores plantas e α-tocoferol está presente principalmente nos cloroplastos das células vegetais, enquanto β-, γ- e δ- homólogos são normalmente encontrados fora dessas organelas (AS et al., 2009). Em contraste, os tocotrienóis não são encontrados nas partes verdes das plantas, mas sim, no farelo e germe das frações de certas sementes e cereais.

Os tocoferóis e tocotrienóis desempenham dois papéis principais como antioxidantes, em primeiro lugar como sequestrantes de radicais peroxil lipídicos e, em segundo lugar, como supressores de oxigênio (CRISTINA; JORGE, 2006).

Os tocoferóis são os principais antioxidantes naturais e têm sido usados amplamente para inibir a oxidação dos óleos e gorduras, inibindo assim a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A importância do uso dos tocoferóis como antioxidante é pelo fato de terem a capacidade de doar facilmente seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a propagação em cadeia (Figura 9).

Figura 9 - Estrutura química do tocoferol



α-tocoferol: $R_1=R_2=R_3=CH_3$

β-tocoferol: $R_1=R_3=CH_3$; $R_2=H$

γ-tocoferol: $R_1=H$; $R_2=R_3=CH_3$

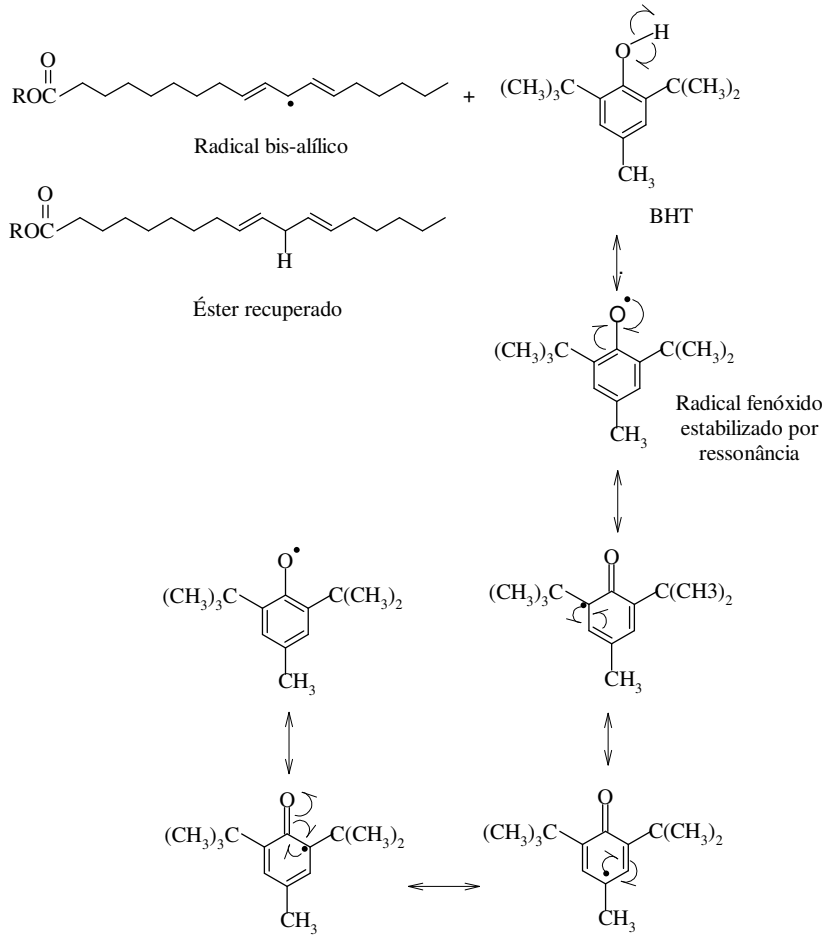
δ-tocoferol: $R_1=R_2=H$; $R_3=CH_3$

Fonte: Adaptado (CRISTINA; JORGE, 2006)

2.7.3 Ação dos antioxidantes na estabilidade termo oxidativa do biodiesel

Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação de radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação (CRISTINA; JORGE, 2006). A Figura 10 mostra o mecanismo de ação de um antioxidante.

Figura 10 - Mecanismo de ação do BHT



Fonte: Adaptado (GABRIEL; FILHO, 2010)

Os antioxidantes sintéticos atuam inibindo a reação de oxidação devido à sua estrutura fenólica. Alguns condimentos como alecrim, manjericão orégano apresentam compostos fenólicos que podem ser utilizados como antioxidantes naturais. Ambos os antioxidantes sintéticos e naturais estão sendo utilizados separadamente ou em misturas, para aumentar a estabilidade do biodiesel (BUOSI et al., 2016).

Algumas ervas como o chá verde, o orégano, a erva-cidreira são uma potencial fonte de alimentos antioxidantes, sendo os grupos mais considerados de compostos com essa eficácia nas plantas as vitaminas, os polifenóis, os flavonóides, os carotenóides e as antocianinas (JIMÉNEZ-ZAMORA; DELGADO-ANDRADE; RUFIÁN-HENARES, 2016). Dentre as frutas pode se citar:

2.7.4 Acerola

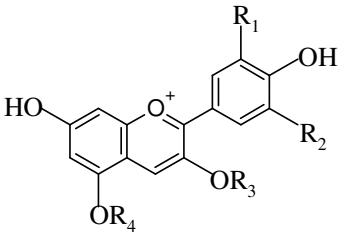
A acerola (*Malpighia glabra*) pertence à família Malpighiaceae, sendo uma planta nativa do ocidente da Índia e nas regiões tropicais da América do Sul (Figura 11). Também é chamada de cereja das Antilhas, é uma árvore tropical que produz frutos muito ricos em vitamina C (1000-4000 mg / 100 g). O seu fruto apresenta um elevado teor de fitoquímicos como os carotenoides e polifenóis, com atividades antioxidantes (JAESCHKE; MARCZAK; MERCALI, 2016). E ainda, contém um elevado teor de fibra bruta, cinzas, ácido ascórbico e minerais, tais como ferro, cálcio, potássio, magnésio, zinco, manganês, fósforo e cobre (DEMBITSKY et al., 2011).

Rufino et al. (2010) mostraram a capacidade antioxidante considerável encontrada na acerola que é justificada pela presença de vitamina C, antocianinas, flavonóides, carotenoides totais e extrato de polifenóis totais capazes de exercer essa atividade. Os compostos mais importantes existentes na acerola, que exercem a atividade antioxidante são os compostos fenólicos e vitamina C. A vitamina C pode ser benéfica para a sobrevivência probiótica durante o armazenamento, presumivelmente porque é um eliminador de oxigênio, promovendo, assim, um ambiente anaeróbio mais favorável. Vendramini, Trugo (2004) detectaram os compostos fenólicos em acerola e classificaram em duas categorias; pigmentos de antocianina fenólicos e compostos fenólicos não-antocianina. Os pigmentos detectados foram a malvidina glicosilada 3,5-di, a cianidina 3-não glicosilada e pelargonidina. Compostos fenólicos não antocianina identificados foram o ácido p-cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeíco, o ácido clorogênico, kaempferol e quercetina, conforme mostrado na Figura 12.

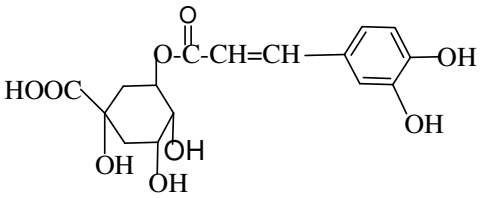
Figura 11 – Folhas de acerola

Fonte: Próprio autor.

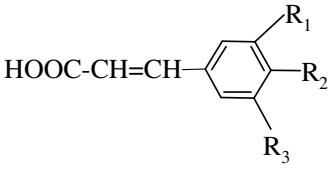
Figura 12 - Estrutura química dos compostos fenólicos da acerola.



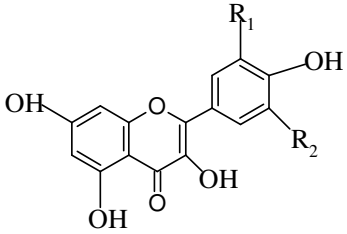
a) Antocianinas e antocianidinas da acerola
1. Malvidina-3-5-diglicosídeo (R_1=R_2=OCH_3, R_3=R_4=Glicose).
2. Cianidina-3-Glicosídio (R_1=OH, R_2=R_4=H, R_3=Glicose).
3. Pelargonidina (R_1=R_2=R_3=R_4=H)



b) Ácidos fenólicos de acerola
4. Ácido clorogênico



c) Ácidos fenólicos da acerola
5. Ácido caféico (R_1=H, R_2=R_3=OH)
6. Ácido p-cumárico (R_1=R_3=H, R_2=OH)
7. Ácido ferúlico (R_1=H, R_2=OH, R_3=OCH_3)



d) Flavonóis da acerola
8. Quercetina (R_1=OH, R_2=H)
9. Kaempferol (R_1=R_2=H)

Fonte: (VENDRAMINI; TRUGO, 2004)

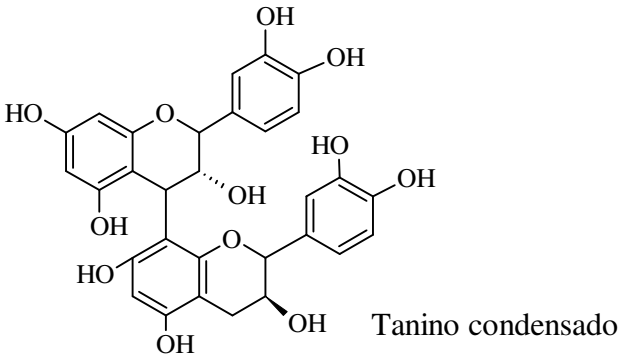
2.7.5 Graviola

Graviola (*Annona muricata*) pertence à família das anonáceas (Figura 13), é uma árvore tropical nativa da África Subsaariana é amplamente encontrada em Cuba, Bahamas, Porto Rico, Colômbia e Nordeste do Brasil. A casca, folhas, raízes, frutas e sementes da graviola são todas consideradas como medicina natural nos trópicos indígenas. A casca, folhas e raízes têm sido utilizadas para administrar uma vasta gama de doenças humanas incluindo condições inflamatórias, reumatismo, diabetes, neuralgia, hipertensão, insônia, cistite, infecções parasitárias, e câncer (SUN et al., 2014). Contém carboidratos, proteínas, ácido fólico, cálcio, fósforo, ferro, vitamina C, grandes quantidades de vitaminas B1 e B2. Gavamukulya et al. (2014) identificaram nos extratos das folhas de graviola a presença de alcalóides, flavonóides, terpenóides, cumarinas e lactonas, antraquinonas, taninos, glicosídeos cardíacos. Taninos, apresentam ação antioxidante, são moléculas que atuam no processo de estabilização de radicais (Figura 14). Uma série de compostos acetogeninas citotóxicos têm sido isolados das sementes da graviola. A graviola produz esses compostos naturais em suas folhas, sementes, caule, casca e frutas. Acetogeninas da Annonaceae apresentam uma serie de C_{35}/C_{37}, produtos naturais de origem policetido, a maioria deles exibem propriedades citotóxica, antitumoral, anti-bacteriana, anti-parasitárias ou pesticidas (KIM et al., 1998).

Figura 13 – Folhas de graviola

Fonte: Próprio autor.

Figura 14 – Principais Compostos da graviola.



Fonte:(CORIA-TÉLLEZ et al., 2015)

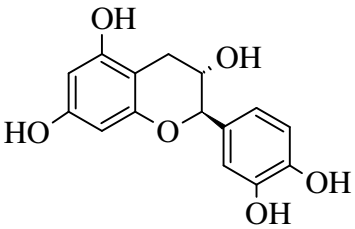
2.7.6 Manga

A manga (*Mangifera indica L*) que pertence à família das Anarcadiaceae (Figura 15) é uma fruta tropical originária do Sul e Sudeste da Ásia. Os comerciantes persas trouxeram a fruta para o Oriente Médio, e os Portugueses trouxeram da África de onde se expandiu para as Américas. O consumo de manga assim como de outras frutas pode fornecer quantidades significativas de compostos bioativos com atividade antioxidante para a dieta humana. A atividade antioxidante de frutos e vegetais pode ser proveniente dos seus compostos fenólicos e flavonoides (LIU, 2003). Compostos bioativos encontrados nas mangas, entre outras plantas e ervas são benéficos à saúde como, por exemplo, os antioxidantes, anticancerígenas, atividades inibitórias antiateroscleróticas, antimutagênica e angiogênese (ASIF et al., 2016). A manga é uma fonte potencial de compostos polifenólicos com alta atividade antioxidante, que ajudam a proteger o corpo contra os danos ligados ao estresse oxidativo. As quantidades e características dos diferentes compostos fenólicos na manga diferem nas diferentes partes da planta, além de ser afetada pelas suas localizações geográficas. A manga é uma fonte muito rica em diferentes compostos polifenólicos, que envolvem os flavonoides: catequina, epicatequina, quercetina, isoquercetina (quercetina-3-glucósido), fisetina, e astragalina (kaempferol-3-glucosido) (Figura 16) e ácidos fenólicos nomeadamente: o ácido gálico, o ácido 3,4-di-

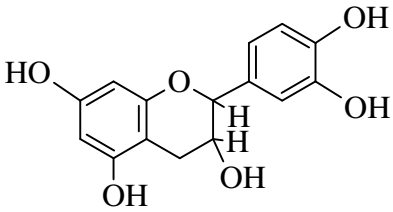
hidroxibenzóico, ácido benzoico, éster metílico de ácido gálico, éster propílico do ácido gálico, éster propílico do ácido benzóico (Figura 17) (MASIBO; HE, 2008).

Figura 15 - Folhas de manga

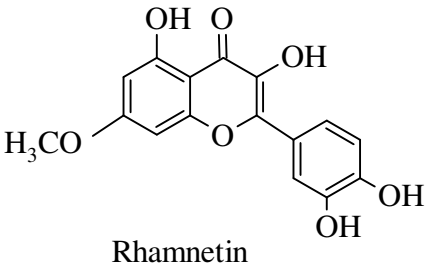
Figura 16 - Estrutura química dos flavonoides encontrados na manga



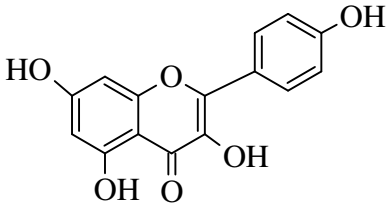
(+)-Catequina



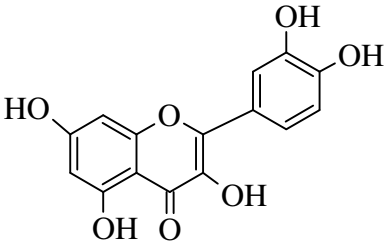
(-)-Epicatequina



Rhamnetin



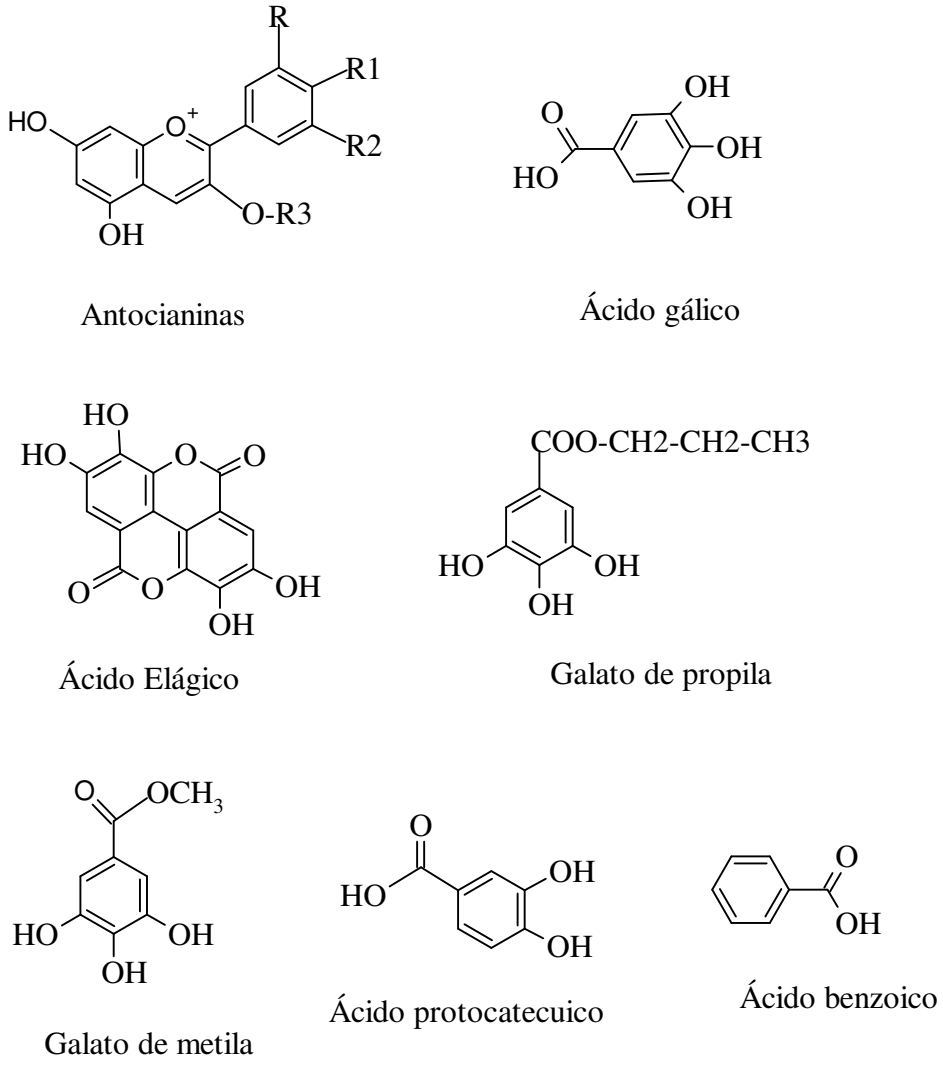
Kaempferol



Quercetina

Fonte: (MASIBO; HE, 2008)

Figura 17 - Estrutura química dos ácidos fenólicos encontrados na manga.



Fonte: (MASIBO; HE, 2008)

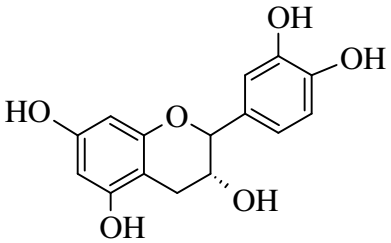
2.7.7 Pitanga

A pitanga (*Eugenia Uniflora L.*) é uma dicotiledônea e pertence à família Mirtácea (Figura 18). Esta árvore é nativa do Brasil e também é amplamente distribuída nos países sul-americanos tais como Argentina, Paraguai e Uruguai e ainda, pode ser encontrada nos países Africanos e Asiáticos (ARAI et al., 1999; CONSOLINI; SARUBBIO, 2002). As folhas da pitanga têm sido utilizadas na medicina popular para o tratamento de diversas doenças, devido à presença de diferentes compostos nos seus óleos essenciais dos quais os

terpenos são os mais abundantes e exercem propriedades farmacológicas, por exemplo: antioxidante, antimicrobiana, anti-hipoglicemiantes, anti-hipertrigliceridemia glicerídeos, hipotensor, vasorelaxante, antiviral, anticonceptivo, (KADE et al., 2008). Os frutos da pitanga apresentam grandes quantidades de catequinas (Figura 19), flavonoides, polifenói, tocoferóis e proantocianidinas, compostos com grande ação antioxidante. O extrato da folha de pitanga tem uma ação anti-inflamatória pronunciada (OLIVEIRA et al., 2006; SUBISSI et al., 1980). A catequina é um flavonoide, considerado um tanino do tipo condensado quando está ligada à duas ou mais moléculas dela mesma. É considerada um bom antioxidante, pois é um composto fenólico (VASCONCELOS; GAR; JIMENEZ, 2013). Sob o ponto de vista da saúde humana os compostos antioxidantes são importantes para impedir a oxidação de produtos alimentares.

Figura 18- Folhas de pitanga

Figura 19. Estrutura química da catequina identificada na graviola



Catequina

Fonte: (VASCONCELOS; GAR; JIMENEZ, 2013)

2.8 Técnicas de caracterização físico-química do biodiesel

2.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Quando sob uma amostra incide um feixe de luz, os grupos funcionais no interior da amostra irão absorver a radiação infravermelha provocando, o aumento da amplitude das vibrações moleculares de estiramento e deformação (CONSTANTINO, 2008). Um espectrômetro de infravermelho determina as posições relativas de todas as absorções, ou picos na região do infravermelho e os registra graficamente (SIQUEIRA; LIMA, 2016).

As principais características do espectro de um éster são a banda C = O forte, que aparece entre 1750 e 1735 cm^{-1} e as bandas de estiramento C-O que aparecem entre 1300 e 1000 cm^{-1}. Uma das características que permite distinguir ésteres e cetonas é a banda de deformação axial de C-O razoavelmente intensa. As cetonas nesta região mostram apenas bandas fracas (AKIYAMA et al., 2008).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) monitora várias alterações nas estruturas de ligação de moléculas lipídicas dando informações sobre a formação dos produtos oriundos do processo de oxidação, essa técnica é útil para avaliar a estabilidade térmica do biodiesel (OGBU; AJIWE, 2016).

Após a degradação do biodiesel de rícino, as bandas a cerca de 3000 cm^{-1} e 725 cm^{-1} correspondentes ao estiramento e a deformação fora do plano do grupo HC=CH diminui a sua intensidade, indicando uma diminuição da instauração provocada pela reação de polimerização oxidativa (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Ogbu; Ajiwe (2016) investigaram a capacidade de resistência à oxidação dos óleos, ésteres metílicos, ésteres e misturas com diesel por FTIR e observaram mudanças relativas as intensidades dos picos em 3441 cm^{-1} (O-H) e 1740 cm^{1} (C=O) devido à formação de produtos da oxidação, tais como hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e a intensidade do pico por volta de 735 cm^{-1} (cis RCH = CHR) devido à clivagem das duplas ligações carbono-carbono.

2.8.2 Termogravimetria TG/DTG

A termogravimetria baseia-se na observação das respostas dos materiais às mudanças de temperatura. As curvas TG mostram alterações de massa durante o aquecimento e determinam a temperatura em que a reação de oxidação ocorre, sendo essa temperatura denominada de temperatura de início de oxidação. A TGA monitora continuamente a perda de massa da amostra à medida que esta é aquecida em condições isotérmicas ou dinâmicas. Essa técnica tem sido utilizada para a caracterização de óleos e gorduras comestíveis estudando várias propriedades, tais como estabilidade termo-oxidativa (JAIN; SHARMA, 2010).

Oliveira et al. (2013) estudaram os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de volatilização de biodiesel de babaçú, óleo de palma e óleo diesel mineral por análise termogravimétrica tendo observado que o biodiesel de babaçú teve maior energia de ativação mostrando-se estável frente a estabilidade termo-oxidativa. Kivevele et al. (2011), estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir do óleo de Cróton megalocarpus aditivado com antioxidantes sintéticos por meio da termogravimetria. Observou que não há limite de estabilidade térmica especificada para o biodiesel em nenhuma norma. Dessa forma, um biodiesel que mantém sua estabilidade até 150 ° C, pode ser considerado termicamente estável.

2.8.3 Espectroscopia de RMN ^{1}H

A ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H) é um método espectroscópico que oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Entretanto, vários núcleos podem ser estudados por esta técnica, mas os mais comumente disponíveis são hidrogênio e carbono. Conceição et al. (2007) estudaram pelo RMN ^{1}H a conversão do óleo de rícino em biodiesel tendo concluído que as principais diferenças entre o espectro RMN ^{1}H de óleo de rícino e o éster metílico de ácidos graxos resultantes são o desaparecimento dos prótons de glicerídeos de 4,2 ppm e o aparecimento

de prótons de éster metílico a 3,7 ppm. Estes dois picos são distintos para a confirmação de ésteres metílicos presentes no biodiesel.

2.8.4 Pontos de nevoa, entupimento, fluidez.

As variedades de propriedades em comportamento a frio de biodiesel dependem do clima e das condições sazonais da região em que o combustível vai ser usado. Os problemas encontrados nos alquil ésteres saturados são a cristalização a baixa temperatura que pode causar problemas de operacionalidade, tais como o entupimento do filtro. As propriedades de fluxo a frio do biodiesel podem ser quantificadas pelo ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento do filtro a frio (ECHIM; MAES; GREYT, 2012).

As propriedades de fluxo a frio do biodiesel são determinadas pelo comprimento das cadeias de hidrocarboneto e a presença dos ácidos graxos insaturados no biodiesel melhora essas propriedades (DWIVEDI; SHARMA, 2014). As propriedades do biodiesel a frio são melhoradas utilizando-se alguns aditivos. Verma; Sharma; Dwivedi, (2016), mostraram que com a mistura B20 de biodiesel usando óleo diesel e querosene há uma melhoria significativa das propriedades de fluxo a frio do biodiesel. A aditivação com o diesel melhorou o ponto de névoa e o ponto de fluidez por 57,61% e 78,57%, enquanto o querosene melhorou o ponto de nevoa e fluidez por 62,94% e 85,78%, respectivamente, para mistura B20. O etanol teve um impacto notável com 20% de adição no biodiesel melhorando o ponto de névoa e fluidez por 60,48% e 63,96%, respectivamente.

2.8.5 Viscosidade e densidade

Densidade e viscosidade são duas propriedades físicas importantes que afetam a utilização do biodiesel como combustível. A viscosidade é a medida de resistência ao fluxo dos combustíveis sobre o sistema injetor do motor a baixas temperaturas. A viscosidade do biodiesel aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e do grau de

saturação dos ácidos graxos e seus ésteres e a presença de ácidos graxos livres (YAAKOB et al., 2014).

A viscosidade do biodiesel aumenta devido à reação de polimerização provocada pela tensão térmica. A presença de ácidos graxos insaturados no biodiesel afeta as suas propriedades quanto à estabilidade oxidativa alterando o índice de acidez, a viscosidade e a densidade (LIU et al., 2016).

Sousa et al. (2014), mostraram que durante o período de armazenamento do biodiesel de soja por 180 dias a 25 ºC, todas as amostras aditivadas com cúrcuma mostraram valores de viscosidade dentro dos limites (3,0-6,0 $mm^2.s^{-1}$) estabelecidos pela resolução da ANP.

A instabilidade térmica do biodiesel é o principal fator de aumento da densidade, à medida que aumenta a velocidade de oxidação. O processo de oxidação aumenta a massa de óleo e da gordura e o seu respectivo biodiesel, devido à formação de sedimentos insolúveis (SHAHABUDDIN et al., 2012).

Todas estas observações sobre a influência de antioxidantes e sobre as propriedades dessas frutas mostram que poderia ser interessante verificar o efeito das mesmas como aditivos antioxidantes em biodieseis uma vez que estes são muito sensíveis a oxidação.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo central avaliar a ação antioxidante de produtos naturais no comportamento termo oxidativo dos biodieseis: o etílico de soja e o metílico de sebo bovino.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Extrair a gordura do sebo bovino.
- Preparar as folhas de acerola, graviola, manga e pitanga para uso como aditivo antioxidante.
- Extrair o extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga pelo processo Sohxlet.
- Determinar pelo ICP-OES a presença de elementos químicos nas folhas e nos extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.
- Caracterizar o óleo de soja e a gordura de sebo bovino por meio do índice de acidez, viscosidade, FTIR, RMN ^{1}H e TGA.
- Obter o biodiesel de soja pela rota etílica e o biodiesel de sebo bovino pela rota metílica por catálise básica.
- Caracterizar o biodiesel controle (B100) por índice de acidez, viscosidade, FTIR, RMN ^{1}H e TGA.
- Aditivar o biodiesel de soja e de sebo bovino com folhas e extratos de acerola, graviola, manga e pitanga e avaliar o efeito da estocagem frente à luz e a 60 ºC do biodiesel puro e aditivado por meio do índice de acidez, viscosidade, densidade, FTIR e termogravimétrica (TGA).
- Aditivar o biodiesel de soja e de sebo bovino com antioxidante sintético (BHT) e avaliar o efeito da estocagem frente à luz e a 60 ºC do biodiesel puro e aditivado por meio do índice de acidez, viscosidade, densidade, FTIR.
- Estudar o comportamento do biodiesel de soja e da gordura de sebo bovino puro e aditivados com antioxidantes naturais frente a baixas temperaturas determinando-se o ponto de névoa, de fluidez e de entupimento do filtro a frio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises de preparação dos antioxidantes, produção do biodiesel e a sua aditivação. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Novos Materiais, Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.

4.1 Reagentes Utilizados

Óleo de soja comercial de marca Coamo, gordura de sebo bovino, álcool etílico a 99,9 %, metanol a 98,5 %, KOH, sulfato de sódio anidro, álcool comercial a 95%, folhas e extratos de acerola, pitanga, graviola e manga.

4.2 Extração da gordura de sebo bovino

A gordura de sebo bovino foi extraída usando-se a água como solvente. Primeiramente pesou-se em um Becker, uma massa de aproximadamente 200,0 g do sebo bovino bruto e misturou-se com água, em seguida, a mistura foi aquecida a 100 ºC numa placa de aquecimento durante 2 h. Em seguida, o material foi filtrado para eliminar resíduo sólido e deixou-se decantar por 20 min para separar a água da gordura até a fase morna.

4.3 Antioxidantes

4.3.1 Coleta e preparação das espécies vegetais usadas como antioxidantes

As espécies vegetais usadas como antioxidantes foram coletadas manualmente no Campus da Escola de Engenharia de Lorena/Área I (EEL/USP), no período da manhã entre 9 h e 10h30min, em dias quentes e de muito sol, nos meses de janeiro e fevereiro. Foram coletadas folhas sadias, homogêneas e aparentemente perfeitas das referidas plantas. As folhas foram lavadas com água deionizada, deixadas para secar à sombra e moídas em um moinho de facas a 10 mesh (Figura 20).

Figura 20 –Folhas das espécies vegetais usadas como antioxidantes: folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) (1-Folha após a lavagem, 2- folha após a secagem, 3- folha moída)

Fonte: Próprio autor

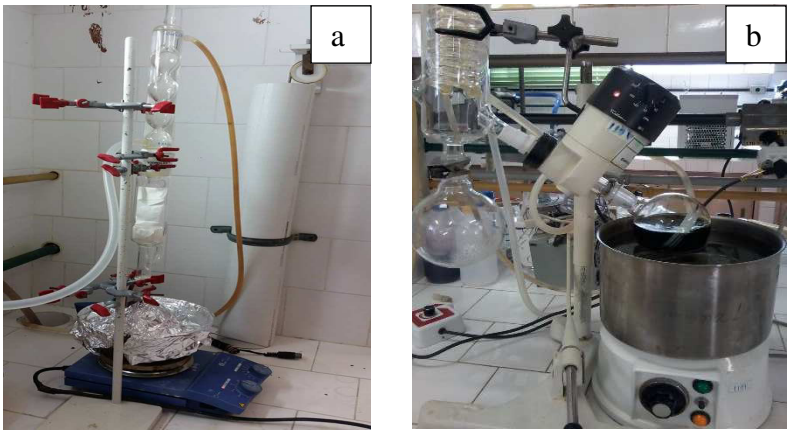
4.3.2 Obtenção do Extrato

Os extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga foram obtidos por extração sólido-líquido (Sohxlet), utilizando-se como solvente etanol comercial.

4.3.2.1 Extração sólido-líquido.

Todos os extratos foram obtidos em um extrator Sohxlet acoplado na extremidade inferior a um balão de 500 mL, e na parte superior, a um condensador (Figura 21a), que permite a extração do extrato das folhas por meio da passagem contínua do solvente através da amostra. Para cada extrato 10 g da amostra seca e triturada a 10 mesh foram acondicionados em cartucho de papel de filtro e inserido no extrator. Em seguida adicionou-se 200 mL de etanol, em um balão volumétrico sob aquecimento até a ebulição, usando-se um banho de glicerina em placa de aquecimento. O processo de extração teve duração de 6h e obteve-se uma mistura de acerola/etanol, graviola/etanol, manga/etanol, pitanga/etanol. As extrações foram feitas em duplicata para cada amostra. Após a extração sólido-líquido, os extratos foram concentrados em um rota-evaporador para a eliminação do solvente (Figura 21b).

Figura 21 - Extração Soxhelet (a) e rota-evaporador (b)



Fonte: Próprio autor

4.4 Biodiesel de soja e de sebo bovino

4.4.1 Síntese do biodiesel

Para a síntese do biodiesel foi usada a razão molar, catalisador, tempo e temperatura de 9:1, 1,3% em massa, de 80 min e 40,0 °C, respectivamente de Silva et al. (2011). Através destes parâmetros usou-se 150 gramas de óleo de soja e adicionou-se num reator a batelada e deixou-se aquecer num banho-maria. A mistura do álcool e KOH, para obtenção do etóxido, foi feita separadamente até a solubilização total do catalisador, mantendo-se a mistura em agitação a 450 rpm e temperatura de 40 ºC por 25 min, usando-se 1,95 g de KOH (equivalente a 1,3% da massa do óleo usado) com 90 mL de álcool. A reação decorreu durante 80 min. Depois da reação de transesterificação o produto de reação foi transferido para um funil de decantação, por 24 h, obtendo-se duas fases distintas: biodiesel e glicerina. O biodiesel etílico foi lavado primeiramente com uma solução de HCl a 0,1 M, e em seguida, lavado com água destilada. A mistura do biodiesel e água foi deixada em repouso em um funil de decantação por 5 minutos para separação das fases. O número de lavagens foi estabelecido pelo monitoramento do pH da água de lavagem, que deve ficar em torno de 7, indicando, desta forma, a completa remoção do catalisador. Em seguida foi feita a secagem do biodiesel com 3% de Na_2SO_4 anidro, correspondente à massa do biodiesel. A mistura biodiesel/Na_2SO_4 ficou em agitação durante 15 min para permitir maior contato. Filtrou-se a solução sob vácuo por 1 h. O procedimento usado para a produção do sebo bovino foi idêntico ao de soja, somente substituindo-se etanol por metanol.

4.5 Aditivação e armazenamento

O armazenamento do biodiesel foi feito em cinco (5) erlenmeyers de 50 mL. Em cada um foram adicionados 30 mL de biodiesel, então nomeados por: B100, BA1, BA2, BA3, BA4, sendo o B100= ao biodiesel puro sem aditivação, que serviu de controle, e os restantes foram aditivados por diferentes quantidades em massa de folhas de acerola trituradas com: 0,015; 0,06; 0,12; 0,24 g, respectivamente. Estas aditivações foram feitas em duplicata e colocadas em duas diferentes condições de armazenamento: Condição I: exposição do biodiesel ao ar atmosférico, luz e temperatura ambiente, e condição II: em estufa a 60 °C. As duas condições foram acompanhadas durante 0, 168, 504, 1176 e 1848 h em cada período foi avaliada a influência dos antioxidantes na estabilidade oxidativa dos biodieseis. A agitação da mistura do biodiesel e da folha usada como aditivo foi feita manualmente, para permitir maior contato. Procedimento semelhante a este foi feito para as aditivações feitas com as folhas de pitanga, denominadas por: BP1, BP2, BP3, BP4; com as de graviola denominada por BG1, BG2, BG3, BG4, e com as de manga, denominadas por: BM1, BM2, BM3, BM4. O biodiesel de sebo bovino foi aditivado com os mesmos antioxidantes e foram denominados da seguinte forma: BSBA1, BSBA2, BSBA3, BSBA4 para aditivação feita com a folha de acerola; BSBG1, BSBG2, BSBG3 para a folha de graviola; BSBM1, BSBM2, BSBM3 para a folha de manga e BSBP1, BSBP2, BSBP3, para a folha de pitanga. Para a aditivação feita com extratos de acerola no biodiesel de soja a nomenclatura foi: para o extrato de acerola: BEA1, BEA2, BEA3, BEA4; para o extrato de graviola: BEG1, BEG2, BEG3; para o extrato de manga: BEM1, BEM2, BEM3 e extrato de pitanga: BEP1, BEP2, BEP3. A aditivação de cada extrato corresponde a 500, 1000, 4000 e 8000 $mg.kg^{-1}$, respectivamente. Para o biodiesel de sebo com extratos das folhas foram nomeados da seguinte forma: extrato de acerola: BSBEA1, BSBEA2, BSBEA3; extrato de graviola: BSBEG1, BSBEG2, BSBEG3; extrato da folha de manga: BSBEM1, BSBEM2, BSBEM3 e extrato da folha de pitanga: BSBEP1, BSBEP2, BSBEP3. A aditivação de cada extrato para o biodiesel de sebo bovino corresponde aos valores de 500, 1000 e 4000 mg kg^{-1}, respectivamente.

4.6 Controle do processo oxidativo com o tempo de estocagem

O acompanhamento do processo oxidativo das amostras aditivadas e armazenadas nas duas condições descritas no item 4.5 foi realizado a partir de 0, 168, 504, 1176 e 1848 h. A cada período de estocagem as amostras foram analisadas quanto ao índice de acidez e caracterizadas por TGA, RMN ^{1}H e FTIR.

4.6.1 Caraterização físico-química

4.6.1.1 Índice de acidez

Para a determinação do índice de acidez a seguinte metodologia foi utilizada: pesou-se aproximadamente 2 g da amostra em um elenmeyer de 125 mL, com uma pipeta volumétrica adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool 2:1 v/v, adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com a solução de KOH a 0,01 mol. L^{-1}, até atingir a solução rósea. Os cálculos foram feitos a partir da (Equação 1).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{M} \text{ mgKOH/g} \qquad (1)$$

A= volume da solução titulante em mL obtido para a titulação da amostra, B=volume da solução titulante em mL para titulação do ensaio em branco, C= concentração da solução titulante em mol L^{-1}, e M= massa da amostra em gramas.

4.6.1.2 Viscosidade cinemática

O Viscosímetro Rotacional Digital (Modelo LVD VIII-CP42, Brookfield) foi utilizado para a medição de viscosidade do biodiesel. A viscosidade foi calculada a partir do torque necessário. As análises da viscosidade foram feitas no Laboratório de Biocatálise do LOQ/ EEL-USP.

4.6.1.3 Densidade

A densidade do biodiesel foi determinada por meio de um Densímetro Digital DMA 35 N da Anton Paar. As análises da densidade foram feitas no Laboratório de Biocatálise do LOQ/ EEL-USP.

4.6.1.4 Ponto de nevoa, fluidez e entupimento.

Em baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor (LOBO, FERREIRA, CRUZ, 2009). Para avaliar o efeito de baixas temperaturas do biodiesel de soja e do sebo bovino puro e aditivado foram feitos os seguintes ensaios:

- Ponto de névoa (cloud point - CP), que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais (método ASTM D2500);

- Ponto de entupimento de filtro a frio (cold-filter plugging point - CFPP), que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado (ASTM D 6371);
- Ponto de fluidez (pour point - PP), que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste (ASTM D97).

Para determinar o ponto de entupimento de filtro a frio foi utilizado o procedimento descrito na norma ASTM D6371. Um volume de 45 mL de cada amostra é resfriado previamente, em condições estabelecidas pela norma, e em intervalos de 1 ºC é feita a sucção por uma pipeta ligada a um sistema de vácuo controlado. O procedimento é realizado até que, devido à solidificação da amostra, esta não consiga fluir para o recipiente no tempo de 60 seg.

O processo para obtenção do ponto de névoa foi o adotado da norma da ASTM D2500. Colocou-se aproximadamente 45 mL da amostra de biodiesel em um tubo de ensaio apropriado, fechado com uma rolha de cortiça acoplada a um termômetro. Em seguida foi inserido dentro de um refrigerador. Em cada 1 ºC é feita a leitura da temperatura em um termômetro, removendo-se o tubo de ensaio do refrigerador. Essa operação é feita no máximo em 3 s. Este teste é continuo até que se observe na parte inferior do tubo de ensaio a formação de primeiros cristais que é adotado como o ponto de névoa.

O ponto de fluidez foi determinado de acordo com a norma da ASTM D97. Foi colocado dentro de um tubo de ensaio 45 mL de biodiesel, fechado com uma rolha de cortiça acoplada a um termômetro. Em seguida inseriu-se dentro de um refrigerador. Em cada 3 ºC a amostra é retirada do refrigerador e mantido em posição horizontal durante 5 s. Se a amostra apresentar qualquer movimento, o teste é repetido até a temperatura em que a amostra não mais flua. Essa temperatura é registrada através da leitura observada do termômetro e denominada como ponto de fluidez.

Todos os testes em baixas temperaturas foram feitos utilizando-se o equipamento manual modelo Lawler DR-2H.

4.6.2 Termogravimetria.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termo balança TGA-50 Shimadzu em cadinho da platina, no intervalo entre a temperatura ambiente e 600 ºC, na razão de aquecimento de 10 ºC, sob atmosfera de ar e fluxo de 50 mL min^{-1}. Para medição das amostras utilizou-se uma micropipeta da marca HIGH TECH LAB com ponteiras descartáveis, e o volume utilizado foi de 2,5µL correspondente a aproximadamente 0,0005 g de biodiesel.

4.6.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{1}H)

Os biodieseis foram analisados em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY (300 MHz), foram utilizados para análise das amostras, tubos de vidro de 5 mm de diâmetro interno e clorofórmio deuterado com 0,03% de tetrametil silano (TMS) como padrão interno de deslocamento. A análise de RMN ^{1}H foram feitas no Laboratório de Espectrometria da EEL-USP.

4.6.4 Espectroscopia do infravermelho (FTIR)

As amostras do biodiesel foram analisadas antes e após o período de armazenamento, em um equipamento FTIR modelo Frontier marca Perkin Elmer. Os espectros na região do FT IR foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1}. As análises de FTIR foram feitas no Laboratório de Espectrometria da EEL-USP.

4.6.5 Análise de metais do biodiesel

As determinações analíticas dos elementos metálicos no biodiesel foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Ótima 8000. As análises de metais nas folhas, extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga bem como do biodiesel de soja puro e aditivado foram feitas no Laboratório de Espectroscopia de Absorção Atômica da EEL-USP. Para análise ICP-OES foram usados os seguintes procedimentos: Inicialmente, pesou-se aproximadamente 0,2 g da amostra em triplicata em balança analítica, utilizando-se um recipiente de pesagem inerte e anotou-se a massa. Transferiu-se o recipiente para um tubo de digestor por micro-ondas de baixa pressão. Adicionou-se a cada um dos tubos 5,00 mL de ácido nítrico 65 % m/m e 2,00 mL de péroxido de hidrogênio 29 % m/m. Realizou-se o mesmo procedimento para um tubo sem amostra, sendo este utilizado como branco da análise. Acoplou-se os tubos no digestor por micro-ondas e realizou-se a digestão a 190 °C por 30 minutos. Após, transferiu-se para balão volumétrico de 25,0 mL e avolumou-se com água deionizada. Realizou-se então as análises em espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os parâmetros da análise foram os seguintes:

- Vazão molar de argônio na tocha: 10 L/min
- Vazão de Argônio auxiliar: 0,2 L/min
- Vasão de nebulizador: 0,54 L/min
- Potência da radiofrequência: 1450 w

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo de soja e da gordura de sebo bovino

O óleo de soja e a gordura de sebo bovino foram caracterizados para verificar se estas matérias primas estão dentro das condições necessárias para serem usadas na produção do biodiesel. As propriedades físico-químicas dos óleos influenciam na reação de transesterificação. Dessa forma, foi avaliado o índice de acidez do óleo que deve ser inferior a 1 mg KOH/grama do óleo para que a reação de transesterificação seja eficiente (KNOTHE, 2006). Outros autores citam que deve ser inferir a 4 mg KOH/g (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005; SHARMA; SINGH, 2008). Como pode ser observado na Tabela 4 o óleo de soja e a gordura de sebo bovino apresentam valores de índice de acidez inferior a 1 mg KOH/g estando de acordo com o estabelecido pela literatura para que a reação de transesterificação apresente maior rendimento. A viscosidade do óleo de soja foi menor que a da gordura de sebo bovino devido a presença de maior número de ácidos graxos insaturados na sua composição (DOGĂN; TEMUR, 2013).

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do óleo de soja e da gordura de sebo bovino

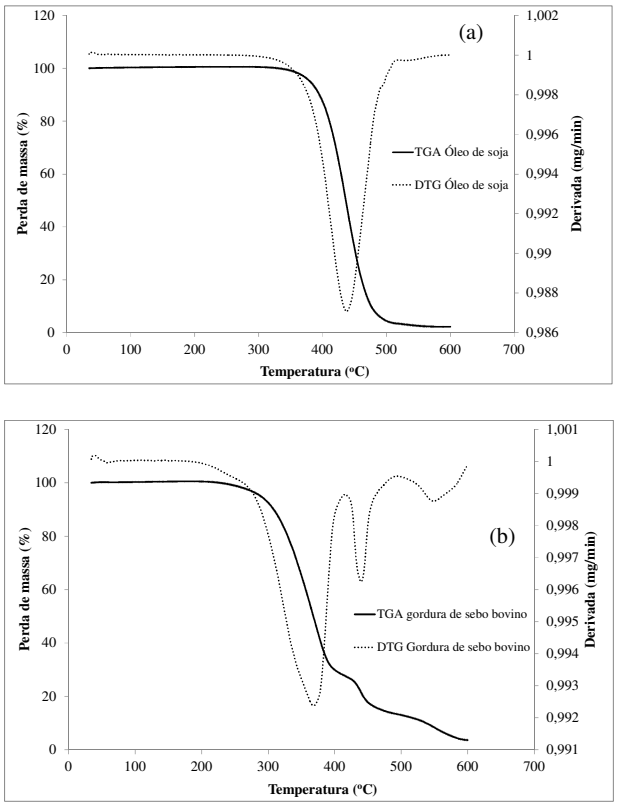
Características	**Unidade**	**Óleo de soja**	**Gordura do sebo bovino**
Índice de acidez	mg KOH/g	0,16	0,8
Viscosidade	mPa.s	31,85	43,09

Fonte: Próprio autor

5.2 Termogravimetria das Matérias Primas

As Figuras 22a e 22b mostram as curvas TGA/DTG dos óleos de soja e da gordura de sebo bovino, respectivamente. Observa-se que o óleo de soja apresenta uma etapa de perda de massa, atribuída à volatilização ou decomposição dos triglicerídeos como pode ser evidenciado pela DTG (Figura 22a). A gordura de sebo bovino apresentou três etapas da perda de massa. A maior perda de massa ocorreu no intervalo de temperatura de 313-368 ºC, que corresponde à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos presentes na gordura de sebo bovino (GOUVEIA DE SOUZA et al., 2004). A segunda e a terceira etapas correspondem a outros compostos presentes na gordura de sebo bovino, oriundos da matéria-prima não refinada (Figura 22b).

Figura 22- Curvas TGA/DTG óleo de soja (a) e da gordura do sebo bovino (b)

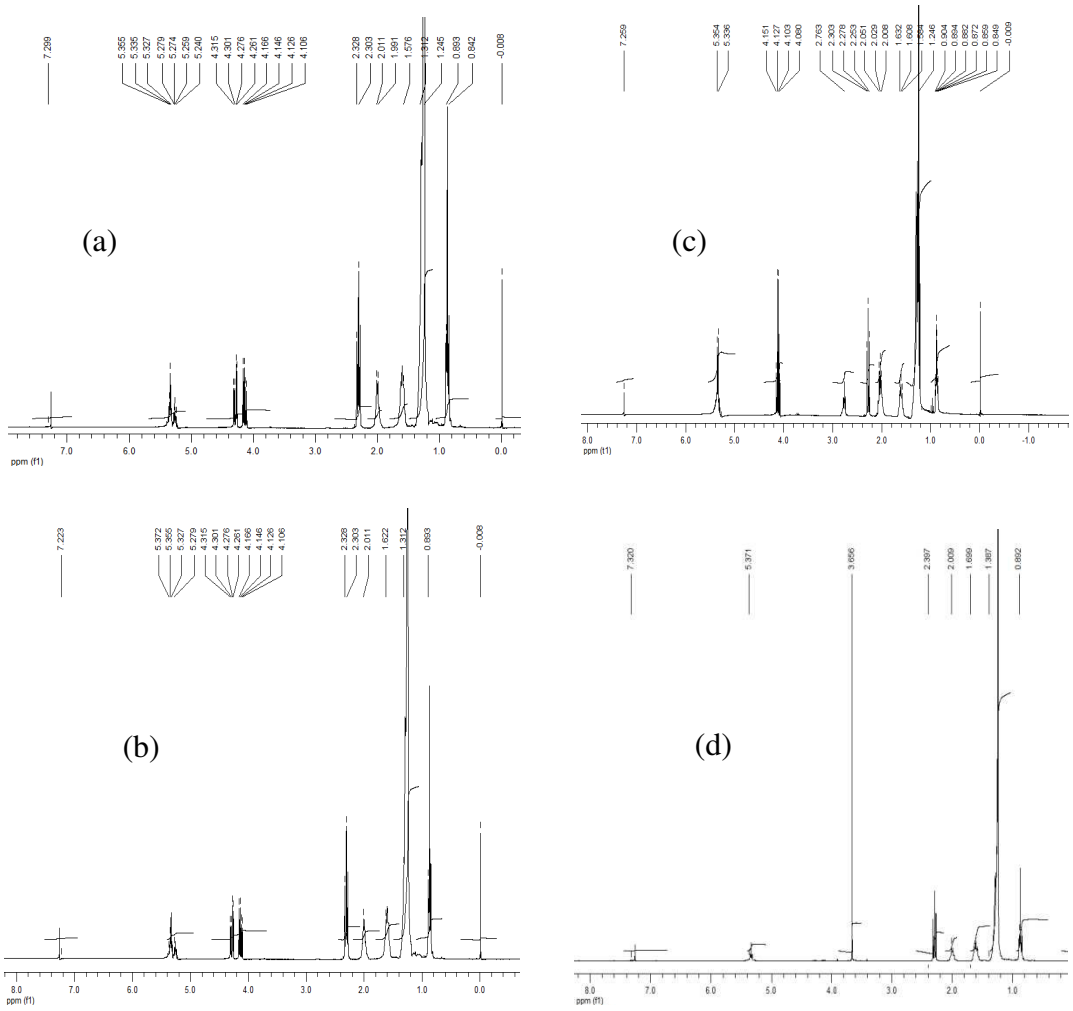


Fonte: Próprio autor

5.3 Caracterizações do óleo de soja, da gordura de sebo bovino e dos respectivos biodieseis por RMN ^{1}H.

A Figura 23 mostra os espectros do RMN ^{1}H do óleo de soja (a) gordura de sebo bovino (b) e do biodiesel de soja (c) e do biodiesel de sebo bovino (d).

Figura 23– Espectros de RMN ^{1}H do óleo de soja (a) da gordura de sebo bovino (b), do biodiesel de soja (c) e do biodiesel do sebo bovino (d).



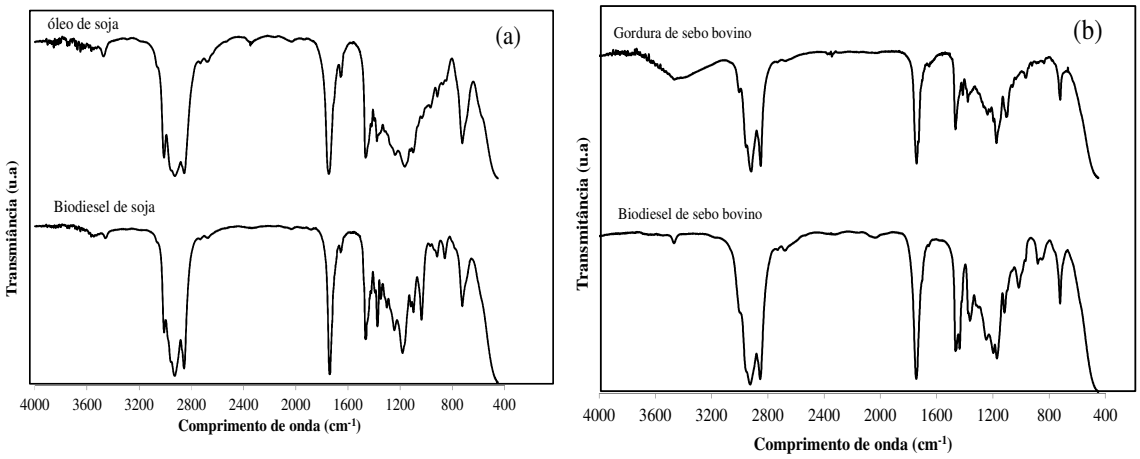
Fonte: Próprio autor

O espectro de RMN ^{1}H do óleo de soja e do sebo bovino apresentaram prótons de glicerídeos no intervalo de 4,1-4,3 (Figura 23a e 23b). O biodiesel de soja não apresentou pico que poderia ser atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao carbono central proveniente do glicerol do óleo (4,1 ppm) o que mostra que houve a transesterificação. A presença de apenas um quarteto no intervalo 4,08-4,15 ppm (Fig. 23c) pode ser atribuído aos hidrogênios etílicos do éster etílico obtido (KNOTHE, 2006; LIMA et al., 2008). No espectro de RMN ^{1}H do biodiesel de sebo bovino (Figura 23d), o singleto (3,6 ppm) indica a formação de ésteres de metila. As principais diferenças entre o espectro de RMN ^{1}H do óleo de soja e da gordura de sebo bovino e dos seus biodieseis resultantes são o desaparecimento dos prótons de glicerídeos de 4,2 ppm e o aparecimento do quarteto no biodiesel de soja (4,0 ppm) e do singleto no biodiesel de sebo bovino (3,7 ppm).

5.4 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do óleo de soja, da gordura de sebo bovino e dos respectivos biodieseis.

As Figuras 24a e 24b apresentam os espectros de FTIR dos óleos de soja e da gordura de sebo bovino com os seus respectivos biodieseis.

Figura 24 – Espectro de FTIR do óleo de soja e do biodiesel de soja (a), gordura de sebo bovino e biodiesel de sebo bovino (b)



Fonte: Próprio autor.

Os espectros FTIR do óleo de soja são semelhantes ao seu respectivo biodiesel (Figura 24a), apresentando uma banda em 725 cm^{-1} de maior intensidade correspondente às cadeias alifáticas dos ácidos graxos (YAAKOB et al., 2014). Observou-se pela Figura 24b que há uma diferença entre o espectro da gordura de sebo bovino e o respectivo biodiesel. O biodiesel de sebo bovino apresentou uma banda de maior intensidade em 1750 cm^{-1} referente ao estiramento C=O, as vibrações de estiramento C-O no intervalo 1170-1200 cm^{-1}, e um pico em 1435 cm^{-1}, referente à deformação do grupamento éster metílico (-O-CH3) (CONCEIÇÃO et al., 2007). A gordura de sebo bovino apresentou menor intensidade nos comprimentos de onda 725 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} e um pico de maior intensidade em aproximadamente 3200-3600 cm^{-1} referente ao grupo OH referente a impurezas contidas na matéria-prima. Esse resultado corrobora com as curvas TGA/DTG da gordura de sebo bovino que apresentou mais de um evento de decomposição térmica dos triglicerídeos o que comprova a presença de outros compostos que são volatilizados nas faixas de temperatura maiores (Fig. 22b). A diferença da intensidade da banda do biodiesel de sebo bovino e da gordura de sebo bovino mostra que houve transesterificação e obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos, como tem sido abordado por Lima et al. (2008).

5.5 Determinação dos elementos químicos por ICP-OES nos aditivos antioxidantes (folhas e extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga).

As Tabelas 5 e 6 ilustram os elementos químicos presentes nas folhas e nos extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga, respectivamente. Observa-se a presença de metais Ca, K, Mg e não metais como P, S acima de 1000 mg/kg para todos os aditivos antioxidantes (Tabela 5). Na Tabela 6 observa-se a redução dos elementos químicos nos extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga. No extrato de acerola não foram detectados os elementos Al, B, Mn, no de graviola os elementos Mg, S e Zn, no de manga os elementos Al, B, S, Si, Zn e no de pitanga os elementos Al, Mn, S, Si e Zn. Todos os elementos identificados nos extratos das folhas apresentaram menores quantidades em mg/kg em comparação aos elementos identificados nas folhas in natura.

Tabela 5 – Elementos químicos presentes nas folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

Amostras Folhas	Elementos químicos (mg/kg)															
	Al	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Ti	Zn
Acerola	75	33	428	44516	0,4	2	93	22094	17314	129	434	1621	3306	638	2	74
Graviola	58	10	138	21050	11	11	610	22240	4186	37	296	2654	2111	806	1	19
Manga	87	24	97	29815	1	8	86	8914	3010	776	299	1182	1538	819	5	14
Pitanga	88	29	30	26326	2	5	77	8878	3522	19	233	2425	1158	628	3	36

Fonte: Próprio autor

Tabela 6 – Elementos químicos presentes no extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

Amostras Extratos	Elementos químicos (mg/kg)										
	Al	B	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
Acerola			126	18620	1113		887	311	663	56	24
Graviola	32	21	49	3555	236		304	318		18	
Manga			44	2503	209	16	219	370			
Pitanga		20	58	2846	245		208	522			

Fonte: Próprio autor

5.6 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

O estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja puro e aditivado com antioxidantes naturais provenientes das folhas e extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga, bem como com o BHT foram avaliados determinando-se o Índice de acidez (IA), a viscosidade cinemática, a termogravimetria (TGA) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

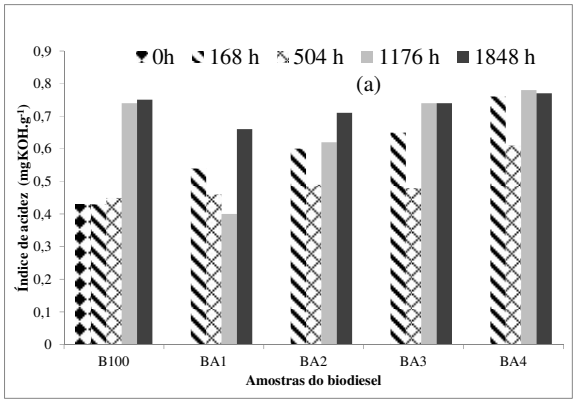
5.6.1 Efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja

O efeito da luz foi estudado para o biodiesel puro e aditivado com as folhas de acerola e graviola.

a) Índice de acidez (IA) do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 1848 h.

De acordo com as especificações o limite máximo de índice de acidez permitido para o uso do biodiesel no Brasil é de 0,5 mg KOH g^{-1}. A Figura 25 mostra os valores de índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola exposto à luz. O biodiesel de soja no tempo zero (B100) apresentou um valor de índice de acidez dentro do estabelecido pelas normas (IA = 0,5 mg $KOHg^{-1}$). Após 504 h as amostras aditivadas apresentaram valores de IA em acordo com as normas ANP, ASTM, EN, (≥ 0,5 mg KOH g^{-1}) porém o B100 extrapolou o limite estabelecido. Esse resultado demonstra o efeito do aditivo antioxidante da folha de acerola na estabilidade oxidativa do biodiesel por 504 h. O B100 e o biodiesel aditivado com folhas de acerola não se mantiveram dentro da norma, após 1176h (IA >0,5 mg $KOHg^{-1}$).

Figura 25 - Índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 h.



Fonte: Próprio autor

b) Identificação dos metais pelo ICP-OES no biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola e graviola após a exposição à luz por 1848 h.

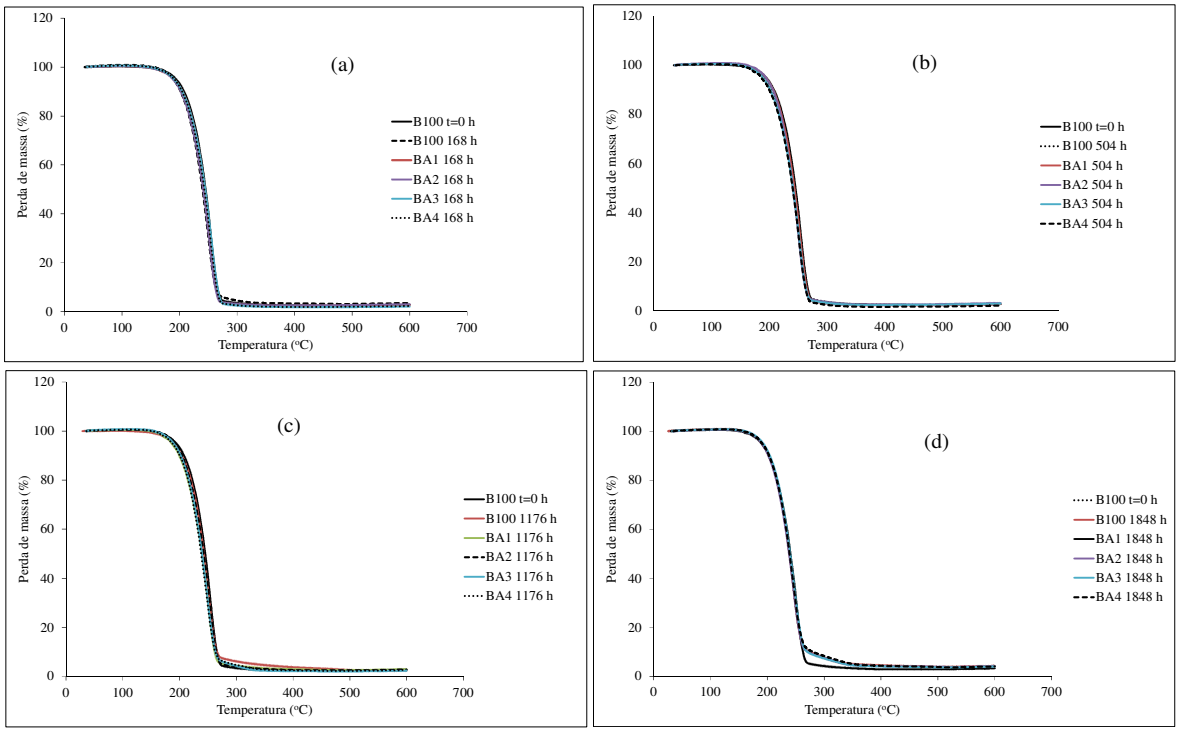
Pela análise de ICP-OES observou-se que o biodiesel aditivado com folhas de acerola na amostra BA1 apresentou valores de 20 e 54 mg/kg de cálcio e potássio, respectivamente, a amostra BA4 valores de 38 mg/kg de cálcio e 22 mg/kg de zinco e o BG4 8 mg/kg de cálcio por 1848 h de estocagem frente à luz. Estudos de Zuleta et al. (2012) mostram que a presença de metais (Fe e Cu) no biodiesel promovem a aceleração do processo de degradação, aumentando o valor do índice de acidez devido à formação de peróxidos e hidro peróxidos. A amostra BA4 apresentou um aumento do IA (Figura 25) a partir de 504h de exposição o que pode ser devido a presença dos metais cálcio e zinco identificados na amostra.

c) Termogravimetria (TGA)

c1) B100+ folhas de acerola

As Figuras 26 e 27 ilustram os perfis de decomposição térmica das amostras do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 168,504, 1176 e 1848 h.

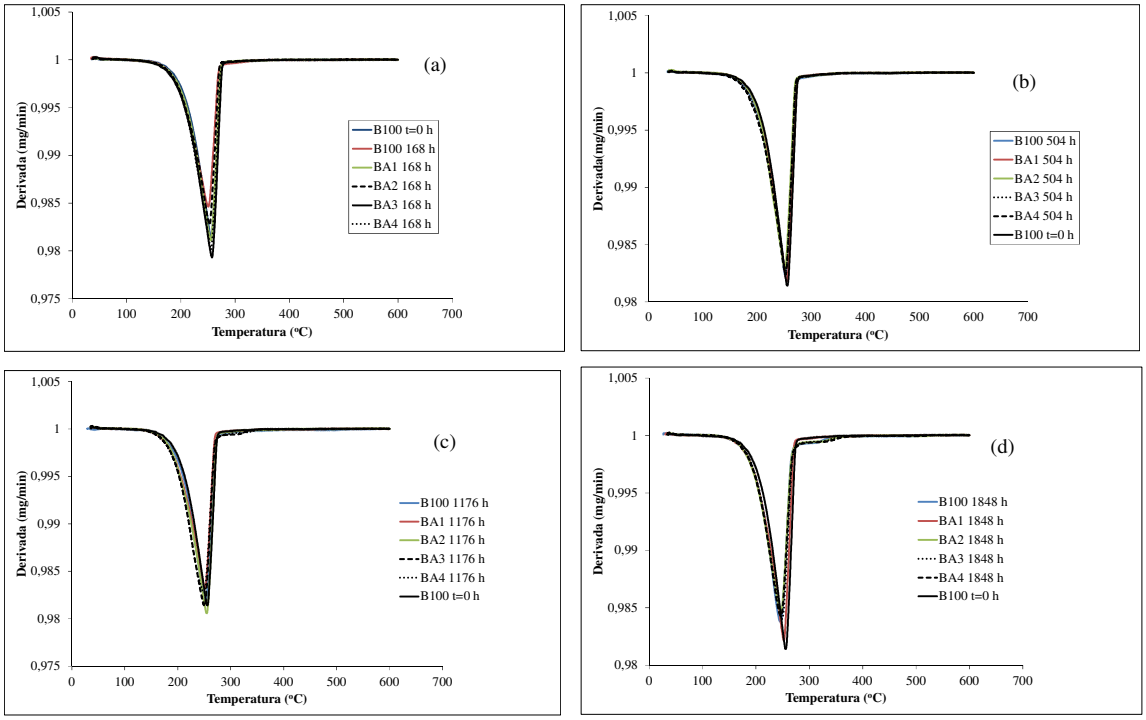
Figura 26 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 168 (a) 504 (b) 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se pelas curvas TGA/DTG (Figuras 26 e 27) que todas as amostras apresentam uma etapa de perda de massa referente à volatilização ou decomposição térmica dos ésteres. Após 504h nota-se a presença de sinais de oxidação nas curvas TGA/DTG, pelo aparecimento de um novo evento de pequena intensidade próximo de 300°C. O processo de oxidação do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola exposto a luz é lento, de tal forma que aparece um único evento de perda de massa para todas as amostras. Esse resultado é concordante com o valor do índice de acidez que está acima de 0,5 mg KOH g^{-1}.

Figura 27- Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à luz por 168 (a) 504 (b) 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 7 encontram-se os valores da temperatura inicial (Ti) de decomposição dos ésteres, o número de etapas e percentuais de perda de massa (m) e a temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tabela 7 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 0, 168, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT (ºC)
0 h	B100	1	97,4	209	256
168 h	B100	1	97,1	199	251
	BA1	1	97,7	206	255
	BA2	1	97,3	201	253
	BA3	1	98,6	203	257
	BA4	1	98,6	206	255
504 h	B100	1	97,7	206	253
	BA1	1	97,6	206	255
	BA2	1	97,0	207	251
	BA3	1	97,5	201	253
	BA4	1	98,2	199	253
1176 h	B100	1	97,7	201	252
	BA1	1	97,3	201	251
	BA2	1	97,6	202	255
	BA3	1	98,3	200	250
	BA4	1	97,7	202	249
1848 h	B100	1	95,9	202	246
	BA1	1	97,1	202	252
	BA2	1	96,2	201	247
	BA3	1	96,5	202	249
	BA4	1	96,3	204	247

Fonte: Próprio autor.

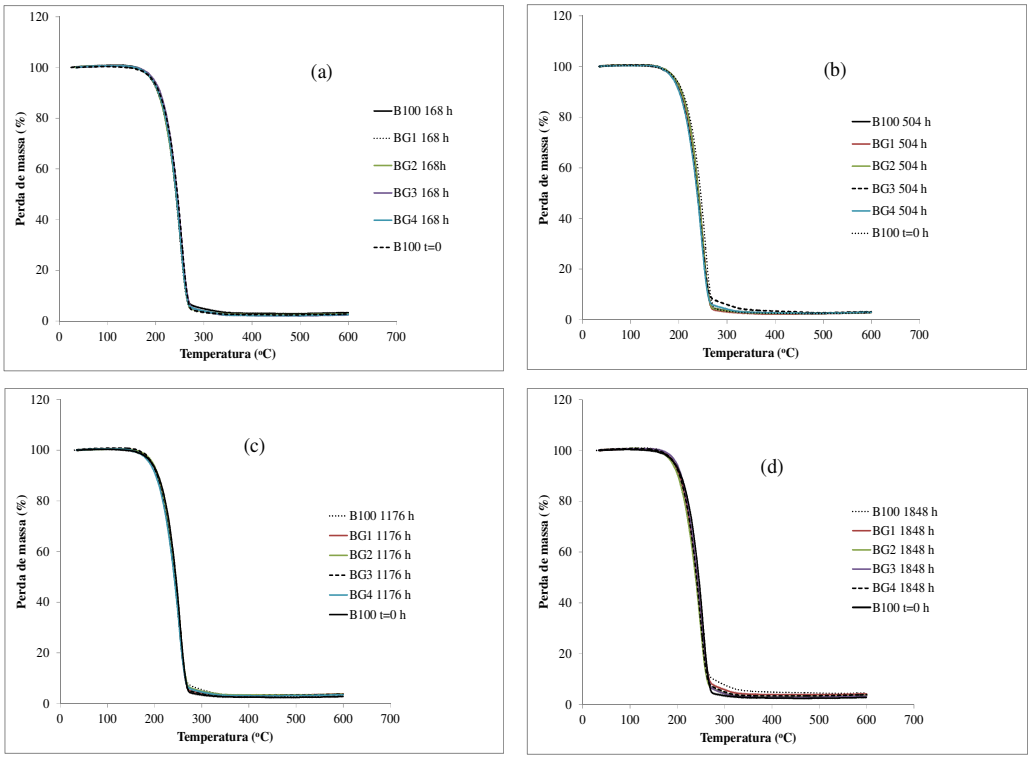
Observa-se pela Tabela 7 que todas as amostras apresentam uma única etapa de perda de massa com uma porcentagem de decomposição térmica dos ésteres em torno de 96 %. Nota-se também um decréscimo na temperatura inicial de degradação dos ésteres (Ti) e na temperatura de maior velocidade de perda de massa (DTG) entre o biodiesel puro e os aditivados. Após 168, 504, 1176 e 1848 h de exposição o B100 teve menor valor de Ti e de DTG em relação ao biodiesel aditivado. Outra observação importante é que todas as amostras apresentaram valores de Ti acima de 150 ºC. De acordo com Kivevele et al.

(2011) o biodiesel que mantem o valor de temperatura de início de degradação acima de 150°C é considerado termicamente estável. Vale salientar que após 504 h de estocagem à luz o biodiesel apresenta sinais de oxidação (Figuras 26 e 27). Porém uma oxidação bem lenta está acontecendo, pois até 1848h existe a predominância de um só evento térmico (Tabela 7). Dessa forma, as curvas TG/DTG indicam que o biodiesel de soja controle e aditivados expostos à luz ao longo de 1848h, apresentando uma única etapa de perda de massa, com porcentagem de ésteres maior que 96%, indicam que o material não se oxidou nas condições estudadas.

c2) B100+ folhas de graviola

O biodiesel de soja aditivado com a folha de graviola exposto à luz por 168, 504, 1176 e 1848 h apresentou um perfil termogravimétrico com uma etapa de perda de massa referente à decomposição térmica dos ésteres etílicos (Figura 28).

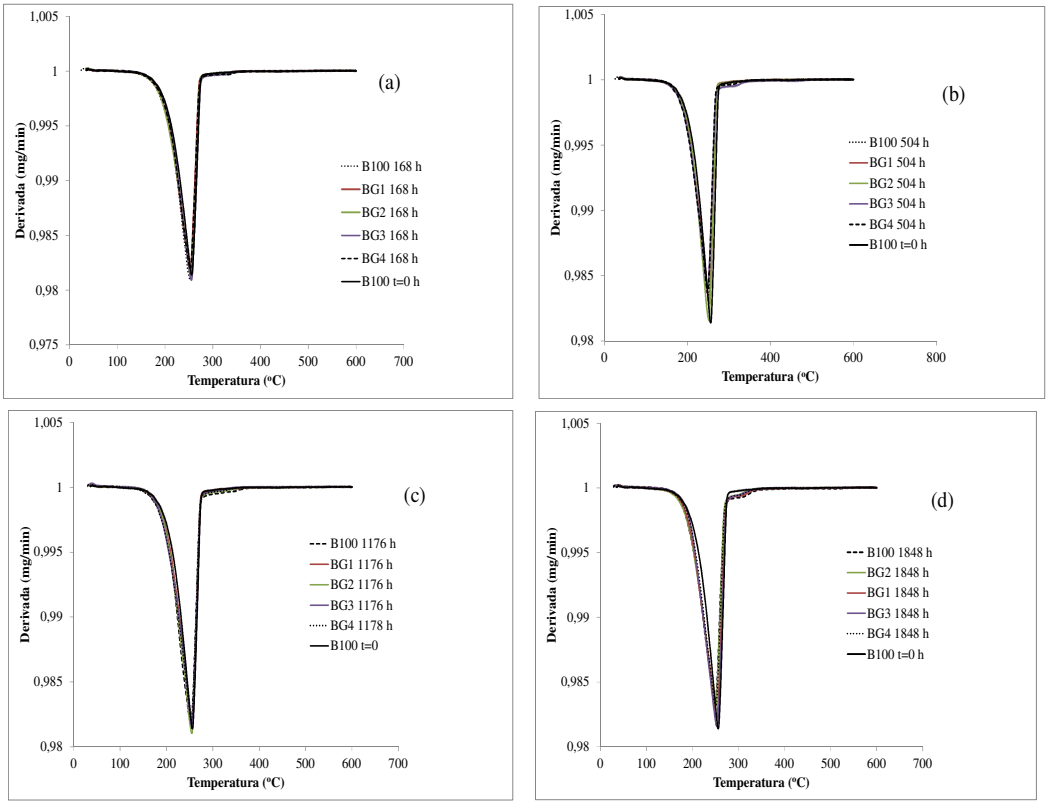
Figura 28 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

As curvas DTG (Figura 29) evidenciam uma etapa de perda de massa para todas as amostras do biodiesel. Os percentuais e as etapas de perda de massa, a temperatura inicial (Ti) de decomposição térmica dos ésteres e a temperatura de maior velocidade de perda de massa (DTG), estão na Tabela 8.

Figura 29 - Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	**Amostras**	**Etapas**	**m (%)**	**Ti (^oC)**	**dT (^oC)**
0 h	B100	1	97	209	255
168 h	B100	1	97	201	253
	BG1	1	97	206	252
	BG2	1	97	202	254
	BG3	1	98	205	255
	BG4	1	98	200	253
504 h	B100	1	96	201	251
	BG1	1	97	200	252
	BG2	1	98	205	251
	BG3	1	97	195	248
	BG4	1	97	198	248
1176	B100	1	97	200	253
	BG1	1	97	203	251
	BG2	1	97	208	255
	BG3	1	97	201	254
	BG4	1	97	195	253
1848	B100	1	96	203	249
	BG1	1	96	201	252
	BG2	1	97	194	250
	BG3	1	97	202	252
	BG4	1	97	197	250

Fonte: Próprio autor.

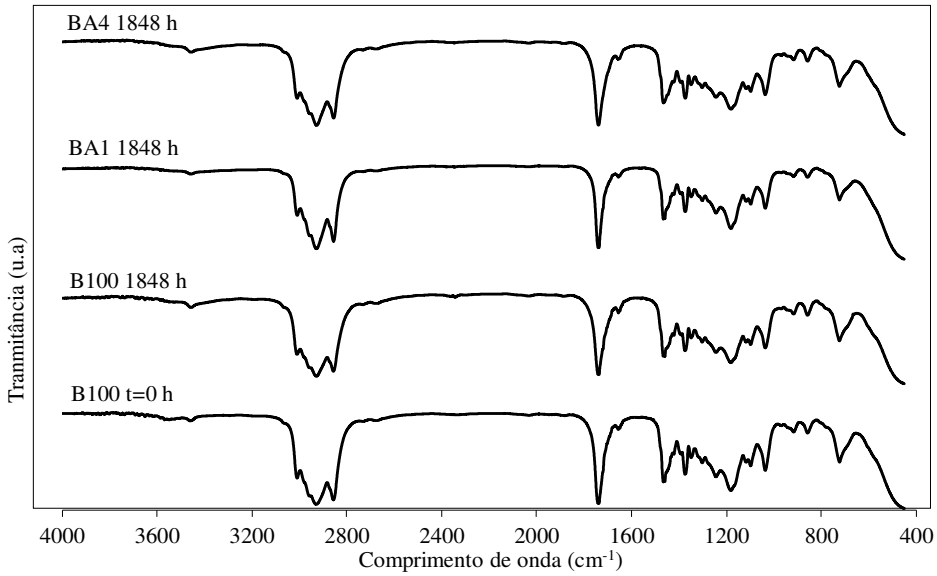
Pelas curvas TG (Figura 28) e pelos resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que um único evento de perda de massa aparece durante a exposição tanto do biodiesel controle quanto dos aditivados por 1848h, indicando a não oxidação do material no tempo estudado.

Os resultados das Tabelas 7 e 8 indicam que o biodiesel de soja aditivado com as folhas de acerola e graviola mantem-se dentro das normas da ANP, ASTM, EN no que se refere ao teor dos ésteres (>96,5) que foi determinado pelo único evento de perda de massa que corresponde à decomposição dos ésteres. Vale salientar que o biodiesel aditivado com folhas de graviola exposto à luz começa a apresentar sinais de degradação, com redução pouco significativa da Ti e da dT por 1848 h (Tabela 8). O efeito do aditivo antioxidante no biodiesel de soja frente à estocagem à luz segue a sequência: folhas de graviola > folhas de acerola.

d) Espetro de FTIR do biodiesel de soja puro e aditivado com as folhas de acerola e exposto a luz.

A Figura 30 apresenta os espectros de infravermelho da amostra do biodiesel puro e aditivado com as folhas de acerola e expostos à luz. Desta, verifica-se que não houve alterações significativas nos espectros quanto aos grupos funcionais característicos do biodiesel como as bandas de: 1750 cm^{-1} referente à deformação axial C=O, 1100 a 1300 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-O e 3000 cm^{-1} referente ao (estiramento HC=CH) e 725 cm^{-1} (flexão fora do plano) correspondentes as insaturações presentes no biodiesel de soja (CONCEIÇÃO, 2007). As amostras B100 no tempo zero e B100, BA1 e BA4 por 1848 h apresentam um perfil de espectro do FTIR semelhante. Isso evidencia que o biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola exposto à luz não oxidou no período de 1848 h. As curvas FTIR corroboram com os dados de TG/DTG (Figura 26 e 27) que apresentaram um evento de perda de massa por 1848h confirmando a estabilidade do biodiesel nas mesmas condições de estudo.

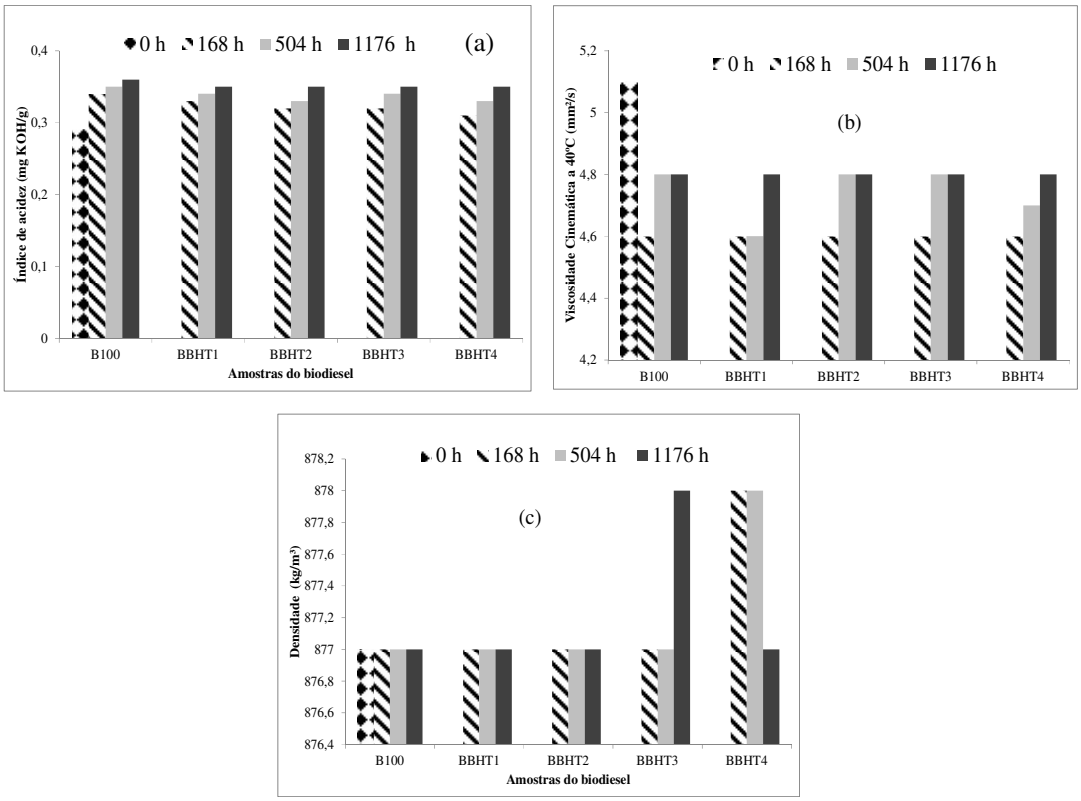
Figura 30 – Espectro de FTIR do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 1848 h.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 31 apresenta os resultados do índice de acidez (Fig. 31a), viscosidade cinemática a 40 ºC (Fig. 31b) e a densidade (Fig. 31c) do biodiesel de soja aditivado com BHT estocado à temperatura ambiente. A aditivação com BHT foi utilizada para comparar com os resultados da aditivação com antioxidantes naturais aqui realizados (folhas e extratos de acerola, graviola, manga e pitanga). Em relação ao índice de acidez observa-se que o biodiesel aditivado com BHT (Fig. 31a) apresentou valores abaixo de 0,50 mg KOH/g após 1176 h de estocagem. Todas as amostras do biodiesel aditivado com BHT apresentaram os valores da viscosidade de acordo com o limite (3,0-6,0 mm^2/s) estabelecido pelas especificações da ANP, ASTM e EN por 1176 h (Figura 31b). O valor da densidade esteve de acordo com as especificações (850 a 900 $kg.m^{-3}$) por 1176 h. As amostras BBHT3 e BBHT4 mostraram um aumento da densidade após 504 e 1176 h de exposição à luz (Figura 31c). Esse resultado evidencia o efeito do aditivo antioxidante BHT na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. O efeito dos aditivos antioxidantes no biodiesel de soja exposto à luz segue a seguinte sequência: BHT > Folhas de graviola > Folhas de acerola.

Figura 31 – Índice de acidez (a) viscosidade cinemática (b) e densidade (c) do biodiesel de soja aditivado com BHT após exposição à luz por 1176 h.



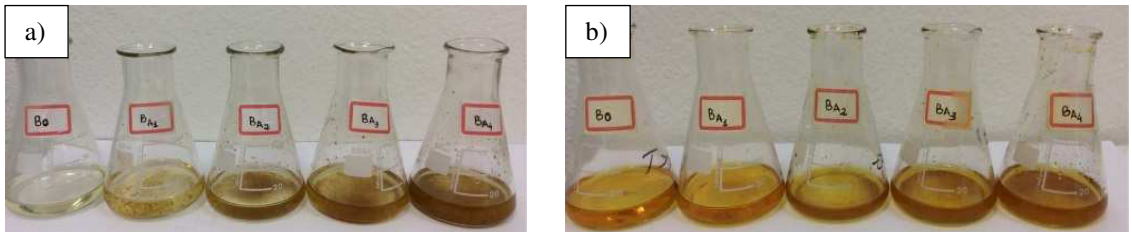
Fonte: Próprio autor.

5.6.2 Efeito da temperatura na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

A estabilidade do biodiesel de soja puro e aditivados foi avaliada quanto ao efeito da temperatura de 60 ºC. Para esta avalição foram usadas as seguintes análises: IA, viscosidade cinemática a 40 ºC, densidade, TGA e FTIR.

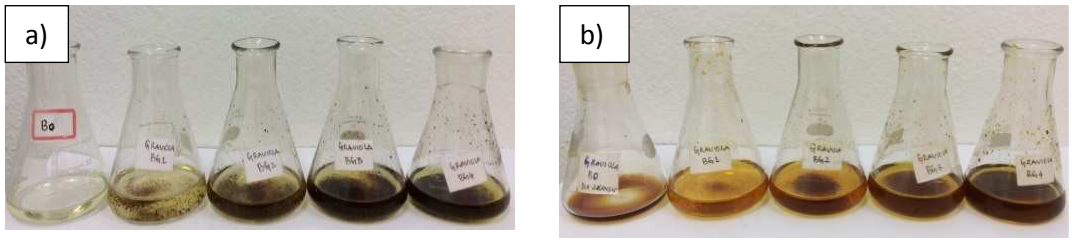
As Figuras 32 e 33 mostram o aspecto físico das amostras do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola e graviola respectivamente, antes e após a oxidação após 1848 h de estocagem a 60 ºC. Observa-se que há alteração da coloração do biodiesel antes e depois da oxidação. A alteração da coloração evidencia a degradação oxidativa do biodiesel (RODRIGUES et al., 2013).

Figura 32 – Biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola antes da oxidação (a) após a oxidação (b).



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola antes da oxidação (a) e após a oxidação (b).

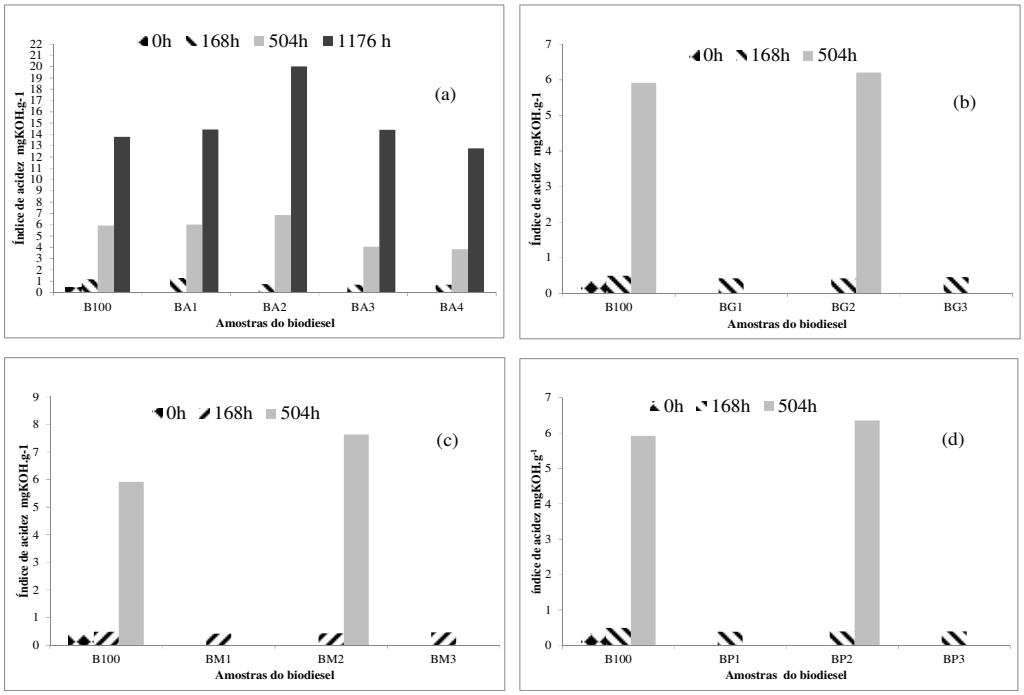


Fonte: Próprio autor

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga sob temperatura de 60°C.

As Figuras 34a, 34b, 34c e 34d apresentam os resultados do IA do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga, respectivamente.

Figura 34 - Índice de acidez do biodiesel de soja puro e do aditivado com folhas acerola (a) graviola (b) manga (c) pitanga (d) após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados da Figura 34, verifica-se que o B100 no tempo zero teve o valor do IA de acordo com a norma ANP, ASTM, EN, de uso deste como combustível no mundo que é de 0,50 mg KOH/g. As amostras aditivadas com a folhas de acerola, graviola, manga e pitanga tiveram valores de IA em acordo com as especificações após 168 h de exposição a 60°C. A partir de 504 h todas as amostras extrapolaram o valor limite de IA para o uso do biodiesel como combustível. Como foi mostrado por Yaakob et al., (2014) o índice de acidez aumenta com a formação de peróxidos, que são transformados em aldeídos, promovendo a oxidação com formação de ácidos orgânicos.

b) Determinação dos elementos químicos por ICP-OES no B100 aditivado com folhas de acerola e graviola sob temperatura de 60°C

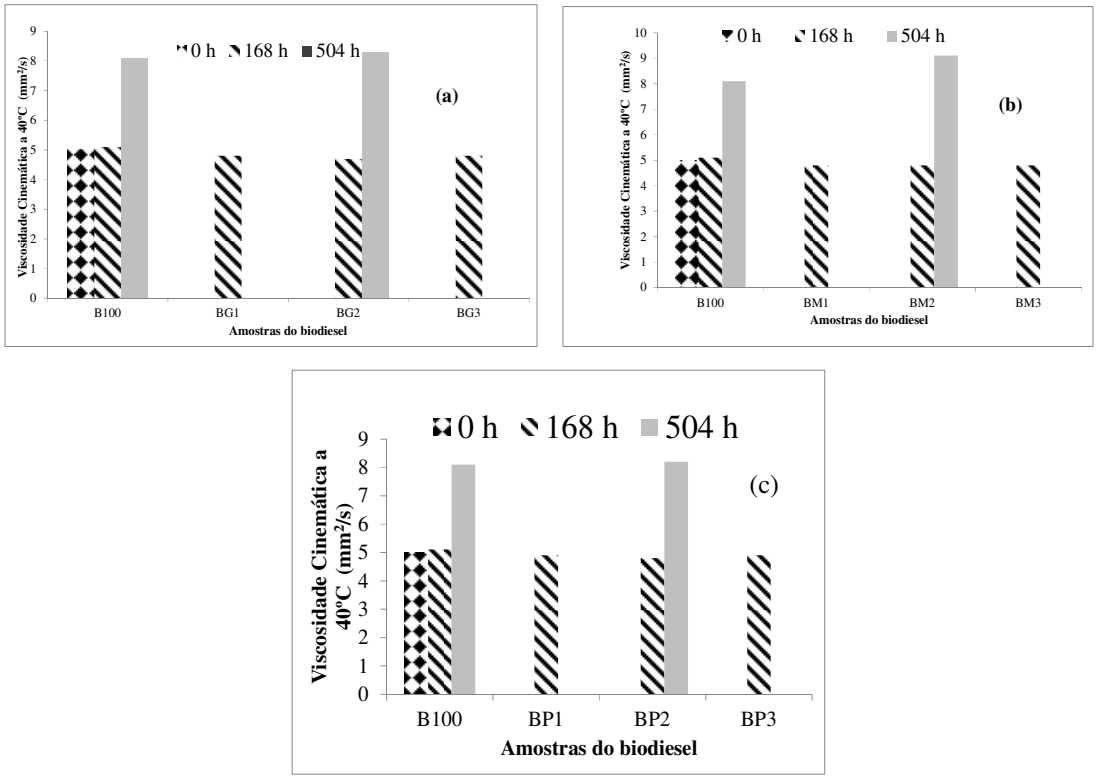
A análise de ICP-OES mostrou que os biodieseis controle (B100) e aditivados com folhas de acerola (BA2 e BA3) apresentaram 20, 32 e 24 mg/kg de cálcio, respectivamente.

O B100 das folhas de graviola e os aditivados (BG2 e BG4) apresentaram um valor de 7 mg/kg, 13 mg/kg e 12 mg/kg de cálcio, respectivamente. As amostras ultrapassaram o limite de 5 mg/kg de cálcio estabelecidos pelas especificações. As amostras do biodiesel aditivado com folhas de graviola tiveram menor IA que o biodiesel aditivado com folhas de acerola. Isso pode ser devido à menor quantidade de metais presentes nessas amostras. Esse resultado corrobora com os valores de IA dessas amostras que foi maior que as demais, nas mesmas condições de estudo. A presença de metais no biodiesel contribui para a aceleração do processo de degradação oxidativa (ZULETA; RIOS; BENJUMEA, 2012). Após 1848h todas as amostras oxidaram.

c) Viscosidade cinemática e a densidade do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga sob temperatura de 60°C.

O valor limite da densidade e da viscosidade cinemática a 40 ^{o}C aceitável para uso do biodiesel como combustível de acordo com as especificações da ANP, ASTM e EN é de 850-900 kg/m³ e 3,0 a 6,0 mm²/s, respectivamente. Pelas Figuras 35a, 35b e 35c observou-se que todas as amostras aditivadas com folhas de graviola, manga e pitanga apresentaram valores de viscosidade cinemática abaixo de 5,0 mm^2/s e o B100 teve 5,1 mm^2/s, porém dentro da norma, após 168 h de estocagem. Esse resultado evidencia a ação antioxidante das folhas de graviola, manga e pitanga nas condições estudadas. Após 504 h todas as amostras extrapolaram os limites da viscosidade cinemática estabelecidos pelas normas, mostrando que o biodiesel de soja puro e aditivado se oxidaram.

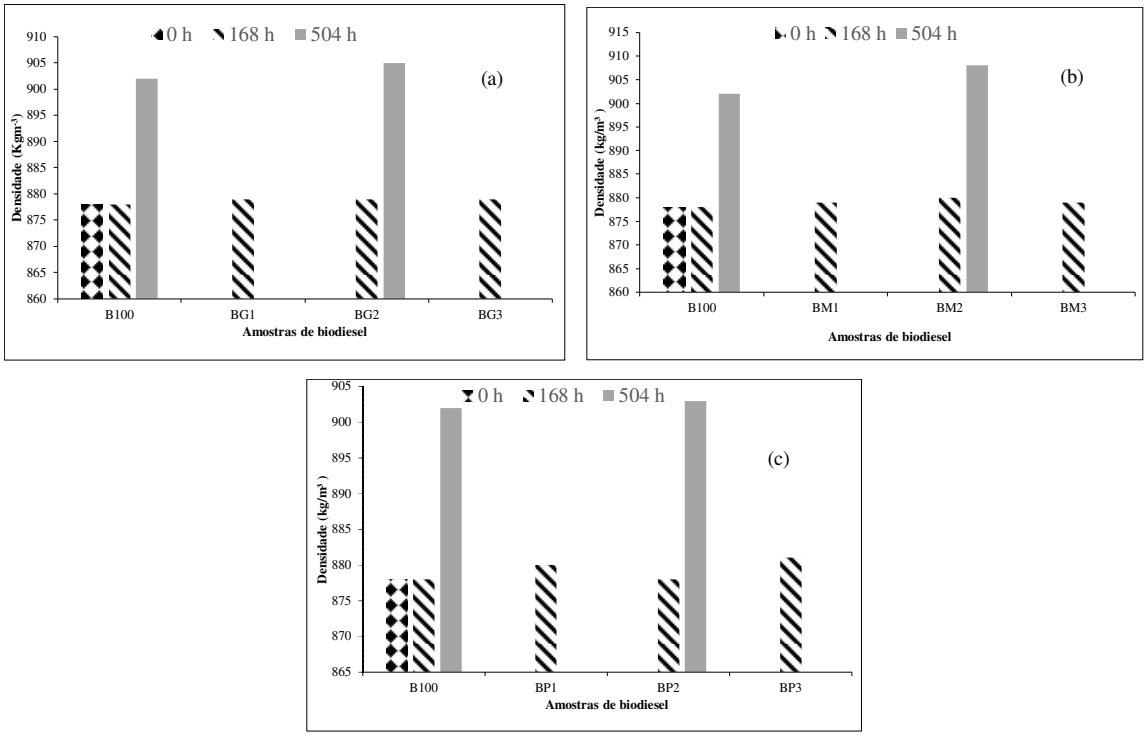
Figura 35-Viscosidade cinemática do B100 e biodiesel aditivado com folhas (a) graviola; (b) manga; (c) pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

As amostras do biodiesel puras e aditivadas apresentaram valores de densidade de acordo com o limite estabelecido pelas especificações após 504 h (Figura 36). Após 1176 h os valores da densidade extrapolaram o limite permitido, evidenciando a oxidação do biodiesel. Esses resultados corroboram com os dados de viscosidade cinemática e de IA para todas as amostras nas mesmas condições de estudo. O aumento da viscosidade cinemática e a densidade do biodiesel podem ser explicados à partir do processo de oxidação que conduz à formação de compostos poliméricos de elevado peso molecular tornando o biodiesel mais viscoso (ZULETA et al., 2012).

Figura 36 – Densidade do biodiesel puro e aditivado com folhas (a) graviola (b) manga e (c) pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176h.



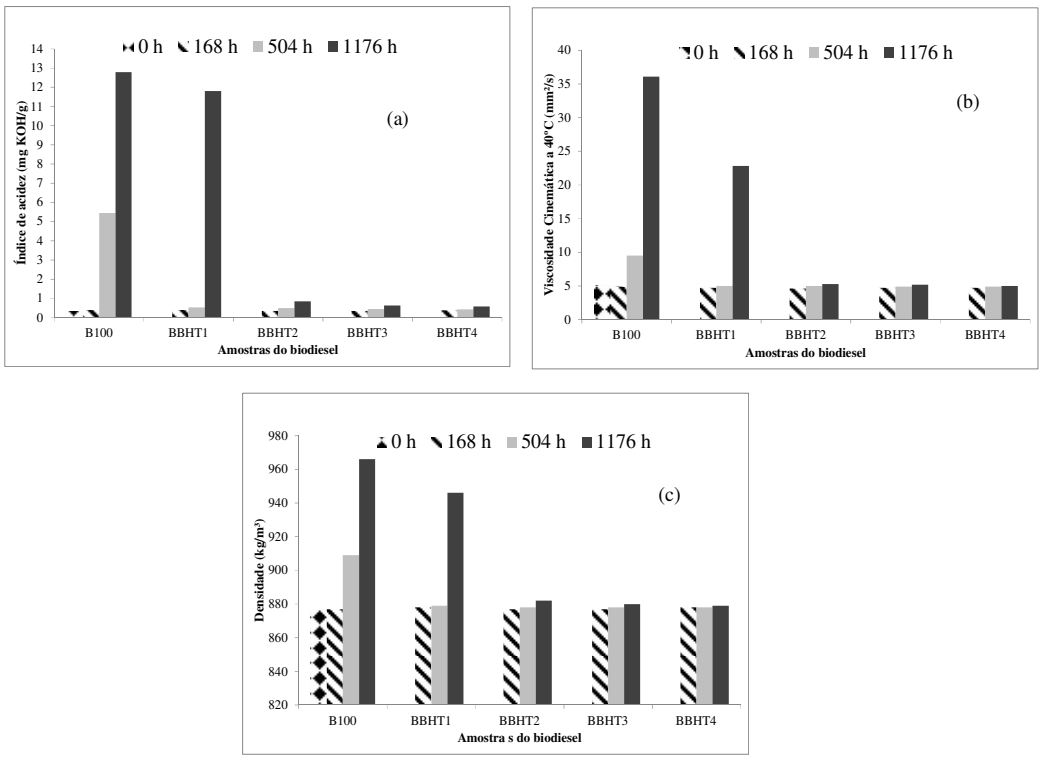
Fonte**:** Próprio autor.

As amostras aditivadas com BHT (BBHT2, BBHT3, BBHT4) apresentaram valores de índice de acidez abaixo de 0,5 mg KOH/g após 1176 h de estocagem, sendo que para o B100 os valores de IA ficaram acima de 1 mg KOH/g a partir das 504h. Esse resultado mostra o efeito antioxidante do BHT na estabilidade termo - oxidativa do biodiesel de soja (Figura 37a).

O B100 mostra um valor de viscosidade cinemática (> 6 mm^2/s) em desacordo com as normas após 1176 h enquanto que as amostras BBHT2, BBHT3, BBHT4 tiveram valores dentro das especificações (Figura 37b).

A densidade do B100 após 1176h extrapolou o limite permitido pelas normas, e as amostras aditivadas mantiveram-se dentro (BBHT2, BBHT3 e BBHT4) (Figura 37c). Os resultados de IA, da viscosidade cinemática e da densidade são concordantes.

Figura 37 – Índice de acidez (a) Viscosidade cinemática (b), densidade (c) do biodiesel de soja aditivado com BHT após exposição à temperatura de 60°C por 0, 168, 504 e 1176h



Fonte: Próprio autor.

Comparando-se os resultados do IA, da viscosidade cinemática e da densidade observa-se que após 168 h o efeito dos aditivos foi semelhante tanto nos aditivos naturais (Figuras 34, 35 e 36) quanto no sintético (Figura 37).

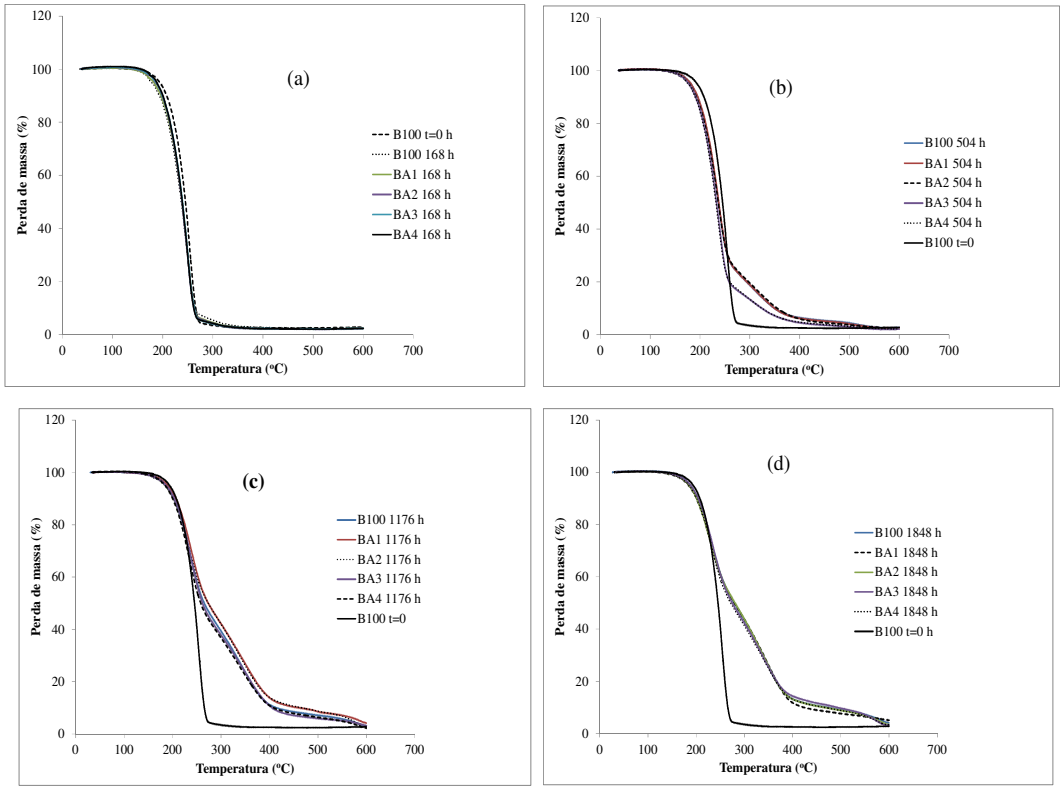
O biodiesel aditivado com BHT teve maior efeito antioxidante sobre o biodiesel de soja em relação às amostras aditivadas com os aditivos naturais após 504 h (Figura 37a). A sequência da ação antioxidante dos aditivos estudados foi: BHT >folhas de graviola > folhas de pitanga > folhas de manga>folhas de acerola.

d) Termogravimetria do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga sob temperatura de 60°C.

Nas Figuras 38 e 39 encontram-se os perfis das curvas TGA e DTG, do biodiesel puro e aditivado com folhas de acerola estocado a 60 ºC por 1848 h.

d1) B100+ folhas de acerola

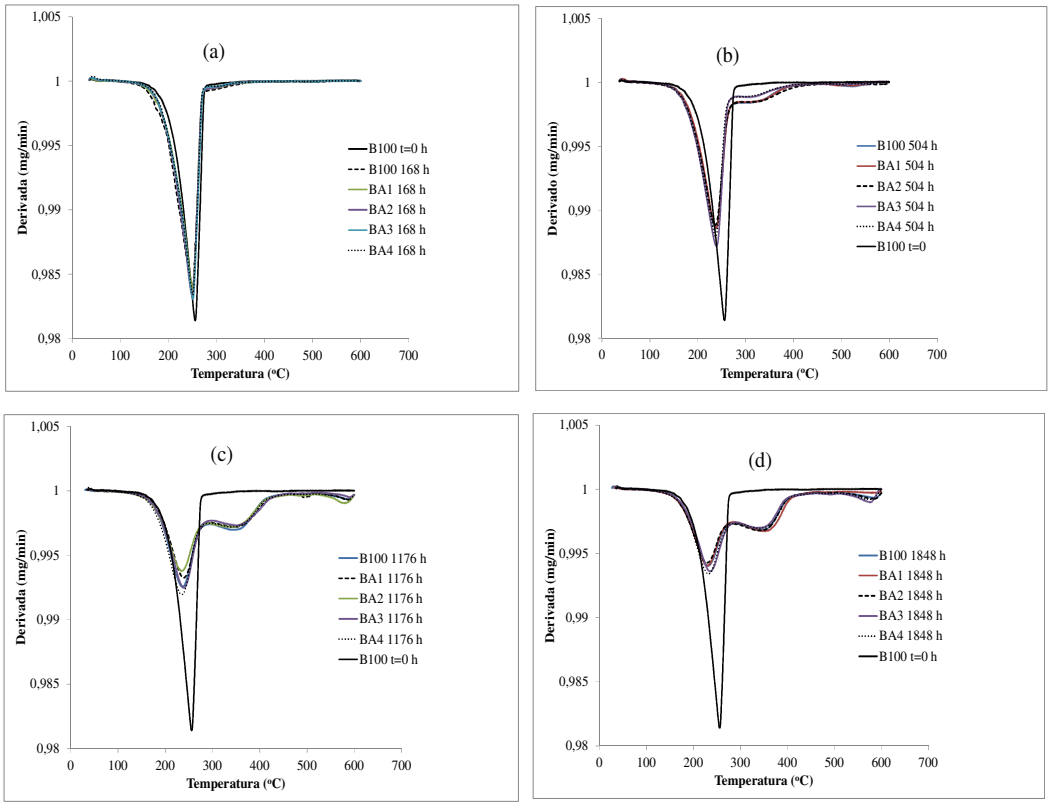
Figura 38 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b) e 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 38 todas as amostras apresentaram um perfil de TGA com um evento de perda de massa que pode ser evidenciado pelas respectivas curvas DTG (Figura 39) após 168 h de estocagem. A partir dos 504 h observa-se o aparecimento de 3 eventos de perda de massa nas curvas TGA (Figura 38) e na DTG (Figura 39).

Figura 39 - Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 9 encontram-se os resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h. Observa-se que após 504h a percentagem em perda de massa do primeiro evento referente à decomposição dos ésteres diminui, com o surgimento do segundo e terceiro eventos correspondentes aos produtos formados no processo de degradação do biodiesel. Outra observação importante é que o B100 a partir de 504h de exposição apresenta a menor perda de massa no primeiro evento em relação ao biodiesel aditivado, o que demonstra estar o B100 mais susceptível à oxidação que o biodiesel aditivado. Esse resultado evidencia o efeito da ação antioxidante da folha de acerola.

Tabela 9 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição a 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT(ºC)
0 h	B100	1	97,4	209	256
168 h	B100	1	98,4	189	248
	BA1	1	98,0	192	251
	BA2	1	98,5	193	250
	BA3	1	98,4	191	251
	BA4	1	99,2	193	251
504 h	B100	3	78	191	237
			16,3		
			3,3		
	BA1	3	80,9	192	238
			14		
			2,6		
	BA2	3	82,0	185	236
			14,1		
			2,2		
	BA3	3	85,8	184	239
			11,1		
			1,4		
	BA4	3	85,8	185	237
			10,5		
			1,6		
1176 h	B100	3	54,9	198	237
			35,3		
			6,7		
	BA1	3	54,5	200	239
			33,2		
			7,8		
	BA2	3	55,3	189	234
			32,3		
			9,9		
	BA3	3	51,7	198	239

Fonte: Próprio autor.

(Continua)

Tabela 9 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição a 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h (Conclusão).

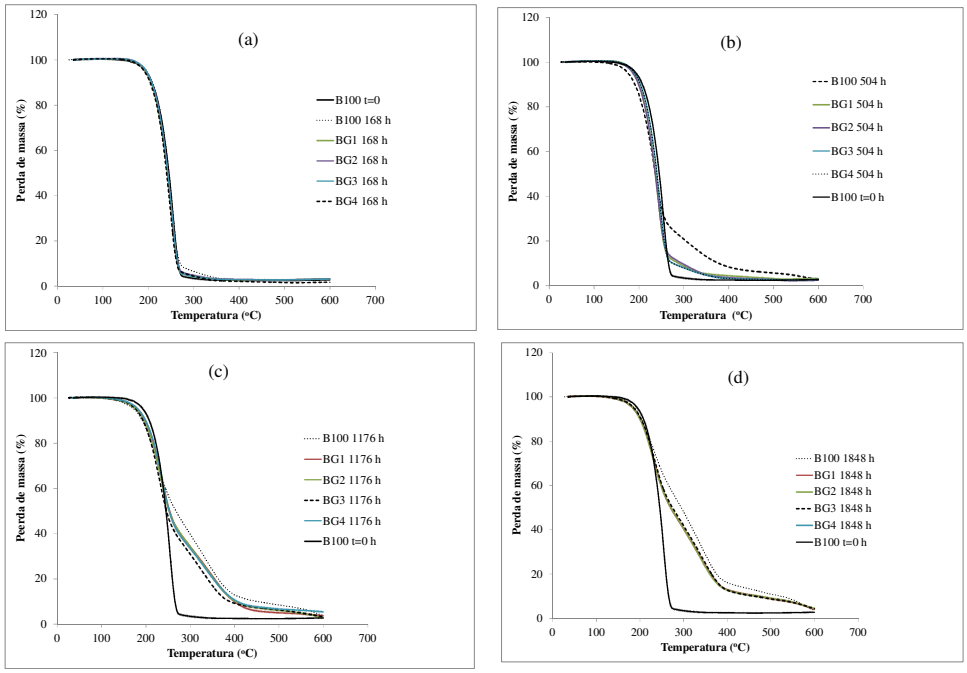
Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT(ºC)
1176 h			40,6		
			4,5		
	BA4	3	60,6	191	237
			32,5		
			5,8		
1848	B100	3	50	192	230
			37,2		
			8,9		
	BA1	3	53	190	229
			38,1		
			4,6		
	BA2	3	51	191	229
			33,9		
			12,0		
	BA3	3	54,2	193	236
			31,7		
			11		
	BA4	3	55	190	232
			33,1		
			9,1		

Fonte: Próprio autor.

As curvas TGA e DTG do biodiesel puro e aditivado com folhas de graviola apresentam uma etapa de decomposição térmica após 168 h de estocagem (Figura 40 e 41). Após 504h observa-se a alteração no perfil das curvas TGA com diminuição da temperatura de início de degradação e aparecimento de dois eventos térmicos que podem ser confirmados pelas curvas DTG (Figura 41). Após 1176 h todas as amostras aditivadas com folhas de graviola apresentaram dois eventos de decomposição térmica e o B100 apresentou três eventos nas mesmas condições de estudo (Figuras 40 e 41).

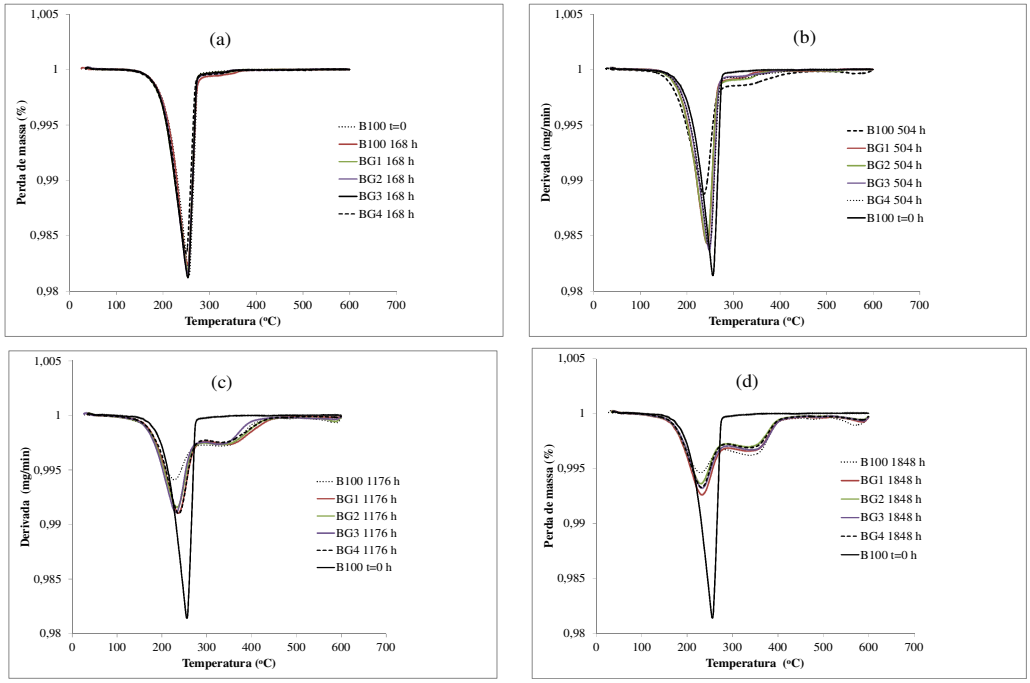
d2) B100 + folhas de graviola

Figura 40 - Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de graviola após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e1848 h (d).



Fonte: Próprio autor

Tabela 10 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT (ºC)
0 h	B100	1	97,4	209	256
168 h	B100	1	97	206	248
	BG1	1	97,1	202	251
	BG2	1	97,1	198	250
	BG3	1	97,1	198	251
	BG4	1	98,5	200	251
504 h	B100	2	77,9	181	231
			19,2		
	BG1	2	89,1	193	243
			6,9		
	BG2	2	89,1	193	243
			8,7		
	BG3	2	91,6	191	248
			5,8		
	BG4	2	90,3	195	248
			7,1		
1176 h	B100	3	58,1	182	228
			29,4		
			8,7		
	BG1	2	64,7	194	237
			32,1		
	BG2	2	65,1	186	233
			32,1		
	BG3	2	67,9	190	231
			29,0		
	BG4	2	66,2	191	238
			28,7		

Fonte: Próprio autor.

(Continua)

Tabela 10 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h (Conclusão)

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT (ºC)
	B100	3	45,5	192	231
			39,2		
1848 h			11,7		
	BG1	3	56,9	194	232
			30,9		
			11,7		
	BG2	3	55,8	189	230
			32,4		
			7,4		
	BG3	3	55,9	192	232
			32,1		
			7,9		
	BG4	3	55,8	194	231
			31,5		
			8,6		

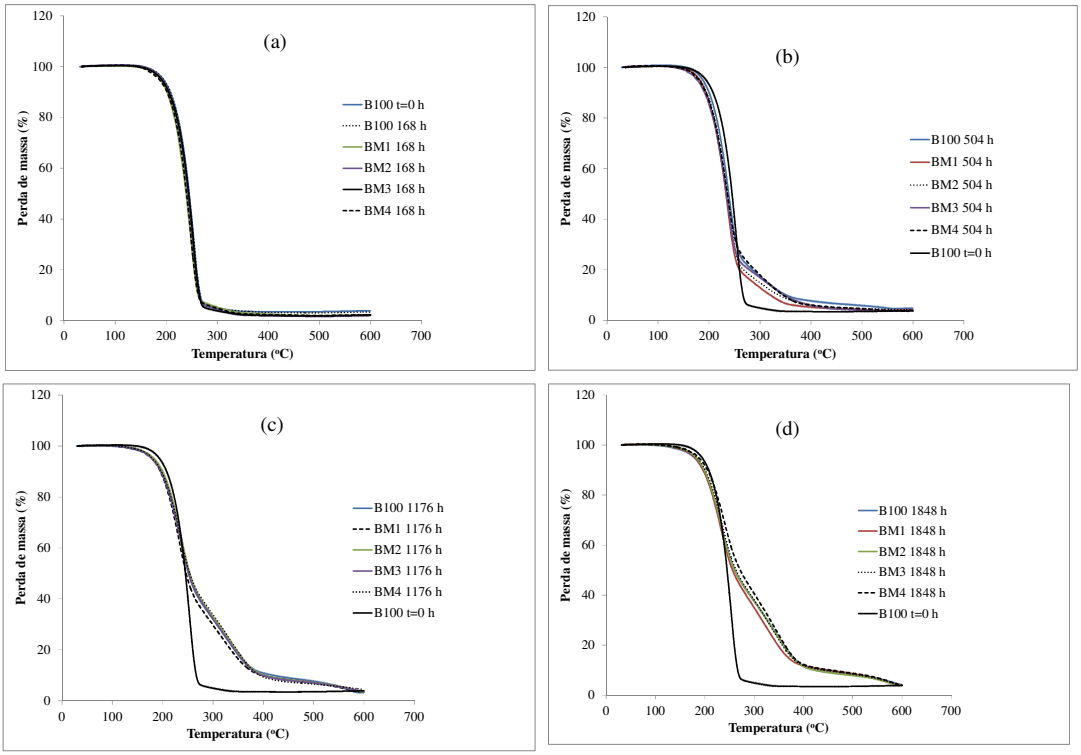
Fonte: Próprio autor.

O número e os percentuais de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de graviola após a exposição 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h encontram-se na Tabela 10. O B100 apresentou menor valor de Ti e de dT após 1848 h de estocagem. Mostrando dessa forma o efeito do aditivo antioxidante da folha de graviola na estabilidade térmica do biodiesel. Outra observação importante foi verificada a partir de 504 h em que todas as amostras aditivadas apresentam redução no primeiro evento térmico e aumento nos segundo e terceiro eventos referentes aos produtos que foram gerados pelo processo de degradação (CONCEIÇÃO et al., 2007). O B100 apresentou o mesmo perfil que as amostras aditivadas, porém com menor intensidade no primeiro evento, o que mostra ser o biodiesel controle mais susceptível à oxidação que o biodiesel com aditivo.

Na Figura 42 e 43 estão apresentadas as curvas TGA e DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de manga estocados à temperatura de 60 ºC por 1848h.

d3) B100 + folha de manga.

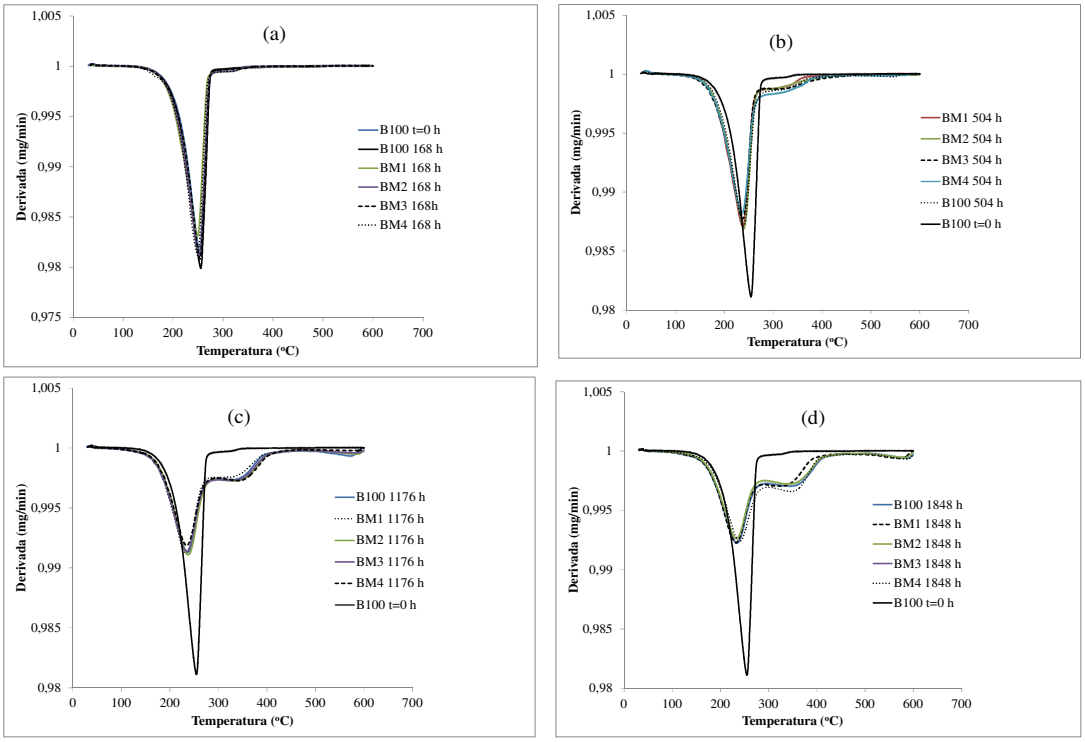
Figura 42 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de manga após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

O perfil das curvas TGA do biodiesel puro e aditivado são semelhantes por 168 h de estocagem do biodiesel e apresentam uma etapa de perda de massa (Figura 42a). Esse resultado é confirmado pela DTG que evidenciou uma etapa de perda de massa para todas as amostras (Figura 43a). A partir das 504h até 1848h observou-se alteração no perfil das curvas TGA e o aparecimento de dois eventos de perda de massa. O primeiro referente à decomposição térmica dos ésteres e o segundo correspondente aos compostos intermediários formados pelo processo de degradação oxidativa do biodiesel.

Figura 43 - Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de manga após exposição à temperatura de 60°C por 168 (a), 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado nas Figuras 42a e 43a e na Tabela 11 o biodiesel de soja aditivado com folhas de manga apresentou uma etapa de perda de massa após 168 h de estocagem. Esse resultado é semelhante ao biodiesel aditivado com folhas de acerola (Tabela 9) e folhas de graviola (Tabela 10) nas mesmas condições de estudo. Após 504 h e 1176 h o biodiesel aditivado com folhas de manga apresentou três etapas de perda de massa (Tabela 11). Esse resultado tem comportamento semelhante ao biodiesel aditivado com folhas de acerola que apresentou três etapas de perda de massa no mesmo tempo de estudo. Diferentemente da aditivação com folhas de graviola que após 1176 h apresentou duas etapas de perda de massa (Tabela 10).

Tabela 11 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de manga após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT (ºC)
0 h	B100	1	96,2	213	255
168 h	B100	1	96,8	213	255
	BM1	1	97,9	204	249
	BM2	1	98,5	209	252
	BM3	1	96,8	214	255
	BM4	1	98,0	206	249
504 h	B100	2	81,4 14	200	239
	BM1	2	85,3 10,8	200	238
	BM2	2	84,3 11,8	200	240
	BM3	2	82,8 14,1	197	238
	BM4	2	81,3 15,8	197	236
1176 h	B100	3	67,8 23,6 5,6	197	236
	BM1	3	71,3 20,7 4,7	197	233
	BM2	3	65,8 25,3 5,6	198	237
	BM3	3	68,6 23,4 4,7	194	235
	BM4	3	65,9 26,9 2,8	193	234

Fonte: Próprio autor.

(Continua)

Tabela 11 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de manga após exposição à 60 ^{o}C por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h (Conclusão).

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (^{o}C)	dT (^{o}C)
	B100	3	61,2	179	234
			30,2		
			4,6		
	BM1	3	62,8	183	232
			27,6		
			5,6		
	BM2	3	60,5	181	233
1848			31,3		
			4,4		
	BM3	3	60,2	189	235
			30,7		
			6,1		
	BM4	3	59,5	191	239
			31,0		
			5,8		

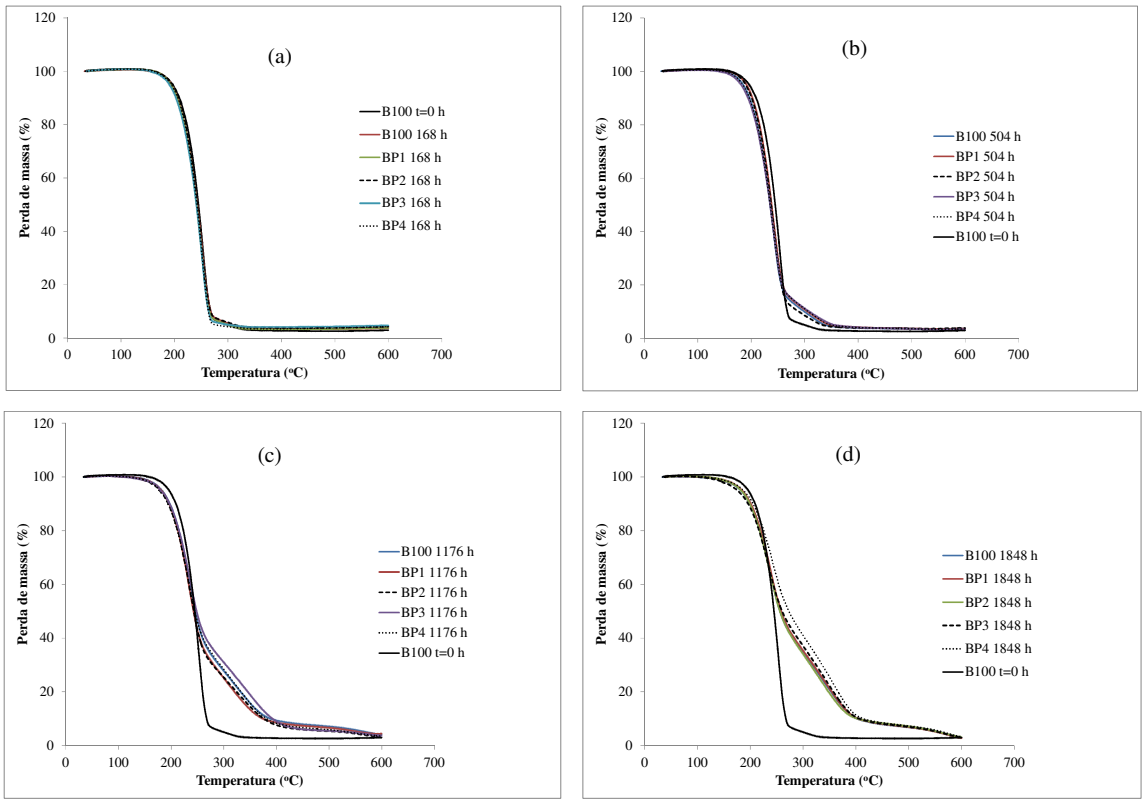
Fonte: Próprio autor.

As curvas TGA/DTG do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga apresentam uma etapa principal de perda de massa após 168 h (Figuras 44 e 45).

Observou-se pela Figura 44 que o perfil da curva TGA altera a partir das 504 h de estocagem, havendo um deslocamento do valor da Ti para temperaturas menores.

d4) B100 + Folhas de Pitanga

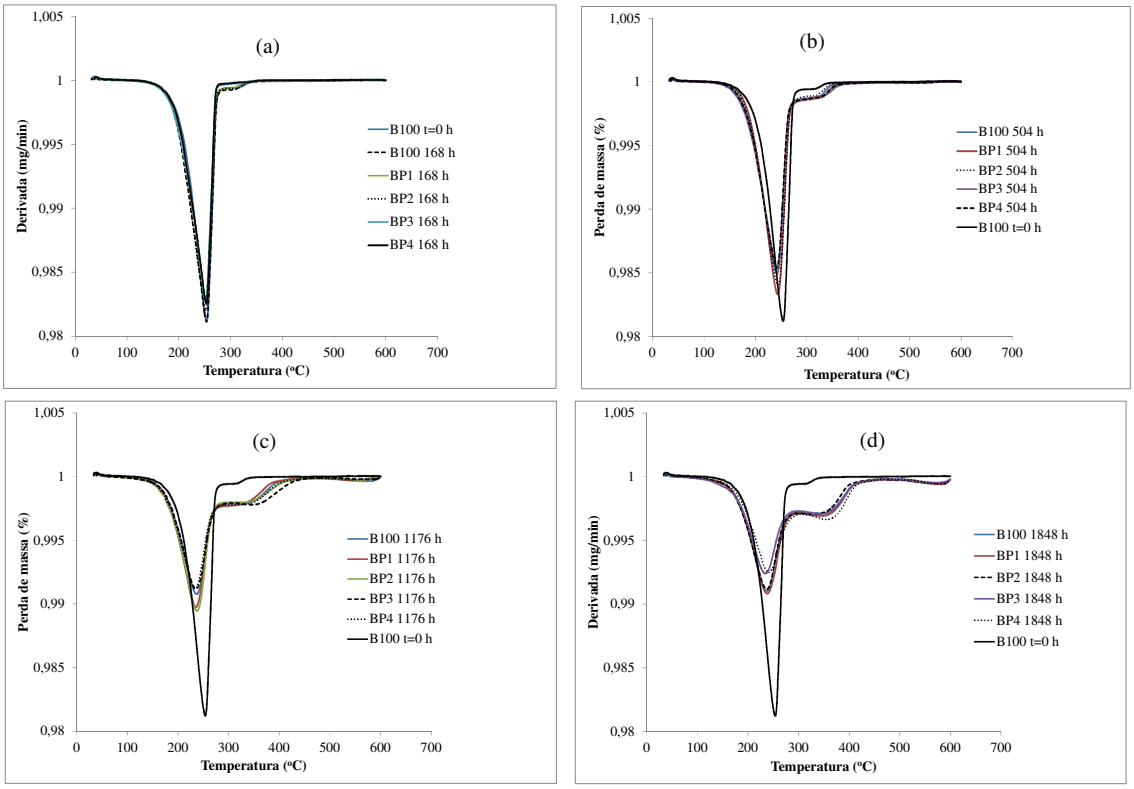
Figura 44 – Curvas TGA do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga após exposição à temperatura de 60°C por (a) 168, (b) 504, (c) 1176 e (d) 1848 h.



Fonte: Próprio autor.

O perfil das curvas DTG do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga apresentam-se na Figura 45. O perfil das curvas DTG (Figura 45b, 45c e 45d) evidenciam a evolução do processo de degradação do biodiesel puro e aditivado com o tempo de estocagem, pelo surgimento do segundo evento de perda de massa que é atribuído aos produtos intermediários formados durante a oxidação do biodiesel.

Figura 45– Curvas DTG do biodiesel puro e aditivado com folhas de pitanga após exposição à temperatura de 60°C por (a) 168, (b) 504, (c) 1176 e (d) 1848 h.



A Tabela 12 mostra os resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e o biodiesel aditivado com folhas de pitanga após a exposição 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h. Observa-se a redução do valor do primeiro evento referente à decomposição térmica dos ésteres e aumento do segundo e terceiro eventos relativos aos produtos formados pelo processo de degradação oxidativa do biodiesel.

Tabela 12 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de pitanga após exposição à 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (ºC)	dT(ºC)
0 h	B100	1	98	214	254
168 h	B100	1	97	211	253
	BP1	1	97	205	252
	BP2	1	96	210	252
	BP3	1	96	207	252
	BP4	1	96,2	211	253
504 h	B100	2	87,3	200	242
			9,2		
	BP1	2	86,1	202	243
			10,3		
	BP2	2	89,6	203	244
			6,9		
	BP3	2	86,3	199	241
			10,6		
	BP4	2	86,8	198	236
			9,7		
1176 h	B100	3	74,9	190	237
			17,9		
			3,4		
	BP1	3	74,5	185	235
			18,7		
			2,8		
	BP2	3	76	187	237
			18,1		
			2,7		
	BP3	3	71,2	188	236
			22,9		
			2,5		
	BP4	3	71	188	233
			23		
			2,8		

Fonte: Próprio autor.

(Continua)

Tabela 12 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de pitanga após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h (Conclusão)

Tempo de tratamento (h)	**Amostras**	**Etapas**	**m (%)**	**Ti (ºC)**	**dT (ºC)**
	B100	3	66,4	197	237
			26,5		
			4,0		
	BP1	3	66,4	200	238
			26,2		
			4,5		
	BP2	3	67,6	198	238
1848			25,3		
			4,1		
	BP3		63,5	194	234
			29,2		
			4,2		
	BP4		62	198	241
			31,2		
			3,7		

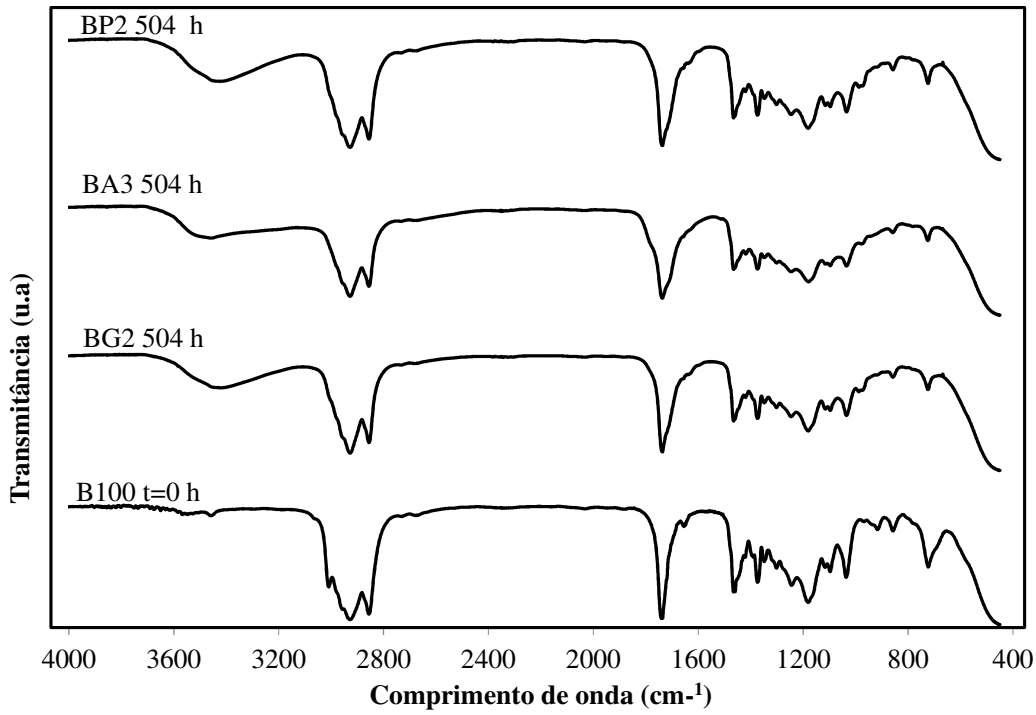
Fonte: Próprio autor.

O aumento das etapas de perda de massa corrobora com o aumento índice de acidez de todas as amostras em cada período de estudo. Comparando-se os resultados observa-se a seguinte ordem das folhas na estabilidade térmica do biodiesel de soja: folhas de graviola > folhas de pitanga > folhas de manga > folhas de acerola

e) FTIR do B100 e do biodiesel aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 504 h.

Na Figura 46 observa-se uma mudança nas bandas características dos ésteres do biodiesel exposto à 60 ºC ao longo dos 1178 h. Comparando o biodiesel puro B100 no tempo zero com as amostras aditivadas BA3, BG2 e BP2 observou-se um decréscimo da banda em 3009 cm^{-1} referente ao estiramento (cis HC=CH) e em 725 cm^{-1} flexão fora do plano da dupla ligação carbono-carbono dos ésteres de ácidos graxos e a banda em aproximadamente 1100 a 1300 cm^{-1} referente ao estiramento C-O. A redução da banda de 725 cm^{-1} no biodiesel de soja aditivado indica uma diminuição da insaturação como resultado da polimerização oxidativa do biodiesel (CONCEIÇÃO et al., 2007). Outra observação é o grupo OH no intervalo de 3600- 3250 cm^{-1} que evidencia a presença dos compostos oriundos do processo de degradação do biodiesel como, por exemplo, álcool, hidroperóxido, ácido carboxílico, éster, aldeído (OGBU; AJIWE, 2016). Os resultados dos espectros FTIR são concordantes com os das curvas TGA (Figuras 38b, 40b, 42b e 44b), que demostram a oxidação dessas amostras nas mesmas condições de estudo.

Figura 46-Espectros de FT-IR do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à temperatura de 60°C por 504 h



Fonte: Próprio autor.

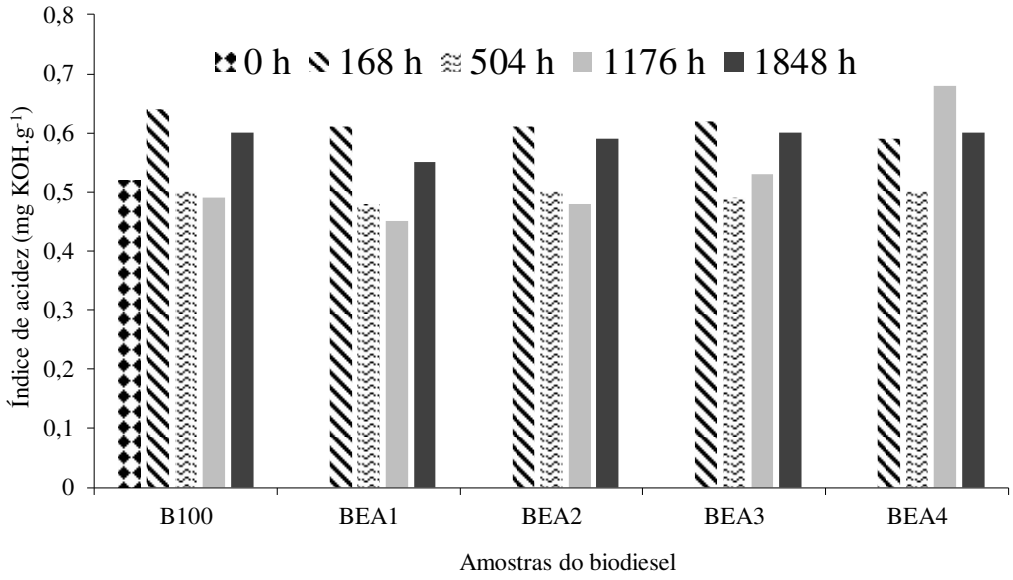
5.7 Estudo da estabilidade termo oxidativa do B100 de soja aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga.

5.7.1 Efeito da luz na estabilidade do biodiesel de soja aditivado com extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com extrato das folhas de acerola.

Estudou-se o efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola (Figura 47). O B100 e os aditivados apresentaram valores de IA abaixo de 0,7 mg KOH/g após 1848 h de estocagem. O BEA1 teve o valor do IA abaixo de 0,6 mg KOH g^{-1} após 1848 h e o B100 teve o valor acima de 0,6. Dessa forma, evidenciou-se o efeito do extrato da folha de acerola na estabilidade oxidativa.

Figura 47 – índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após exposição por 1848 h.

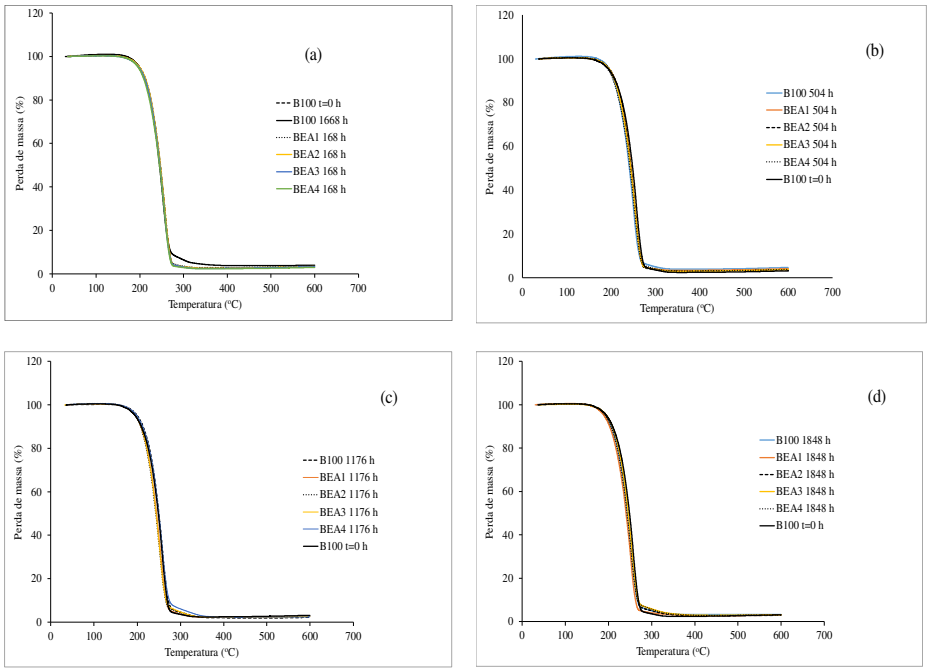


Fonte: Próprio autor.

b) Termogravimetria do biodiesel puro e aditivado com extratos de acerola.

A Figura 48 apresenta as curvas TGA do biodiesel puro e aditivado com extrato das folhas de acerola estocados por 168, 504, 1176 e 1848 h. Todas as amostras apresentaram um evento de decomposição térmica. As curvas DTG evidenciam a presença de um único evento, mostrando que o biodiesel puro e os aditivados expostos à luz permanecem estáveis após 1848 h (Figura 49). Esse resultado é concordante com o do IA (Figura 47).

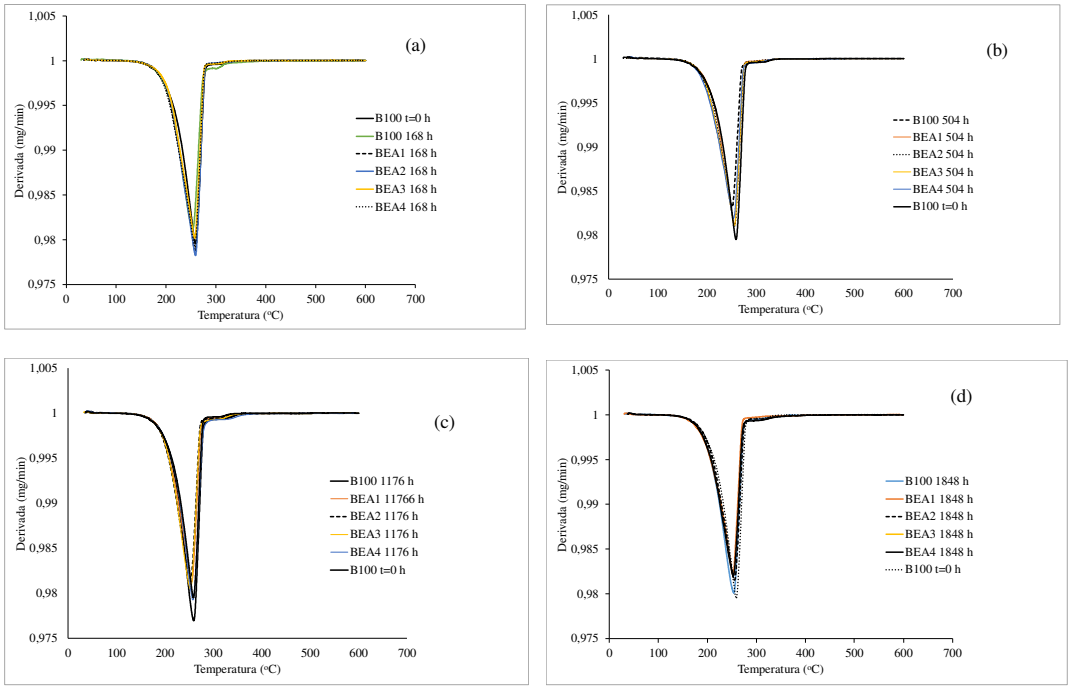
Figura 48 – Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com extrato de acerola após 168 (a), 504 (b), 1176 (c) 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

O número e os percentuais de etapas de perda de massa (m), bem como a temperatura de início do processo de degradação do biodiesel (Ti) a temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) encontram-se na Tabela 13.

Figura 49 – Curvas DTG do biodiesel soja puro e aditivado com extratos de acerola após exposição à luz por 168 (a) 504 (b), 1176 (c) e 1848 h (d).



Fonte: Próprio autor.

Observou-se que todas as amostras apresentaram uma única etapa de perda de massa após 1848 h de estocagem com uma porcentagem de perda de massa acima de 95% (Tabela 13). O valor de Ti do biodiesel de soja puro no tempo zero foi de 205 ºC. Após a aditivação do biodiesel com o extrato de acerola observou-se uma Ti = 221°C para a amostra BEA4 exposta por 1176 h sob condições de luz e temperatura ambiente em comparação com o B100 que teve o valor de 217 °C. Outra observação importante é o valor de Ti que esteve acima de 200 ºC após 1848h de estocagem, o que demonstra que o biodiesel de soja exposto à luz se mantem estável (KIVEVELE et al, 2014). O resultado da análise termogravimétrica é concordante com o do índice de acidez dessas amostras que esteve abaixo de 0,7 mg KOH/g evidenciando que o biodiesel é estável nas condições estudadas.

Tabela 13 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com extratos das folhas de acerola após exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	**Amostras**	**Etapas**	**m (%)**	**Ti (ºC)**	**dT (ºC)**
0 h	B100	1	97	205	259
168 h	B100	1	96,2	205	253
	BEA1	1	96,5	205	259
	BEA2	1	97	207	259
	BEA3	1	97	204	257
	BEA4	1	97	202	258
504 h	B100	1	95,5	206	251
	BEA1	1	96,1	209	256
	BEA2	1	96,7	208	256
	BEA3	1	95,5	206	256
	BEA4	1	96,5	202	254
1176 h	B100	1	98	217	259
	BEA1	1	97,4	210	255
	BEA2	1	98	208	253
	BEA3	1	97,6	208	253
	BEA4	1	98	221	258
1848	B100	1	97	209	254
	BEA1	1	97,2	206	254
	BEA2	1	97,2	213	255
	BEA3	1	97,4	212	255
	BEA4	1	97,4	205	253

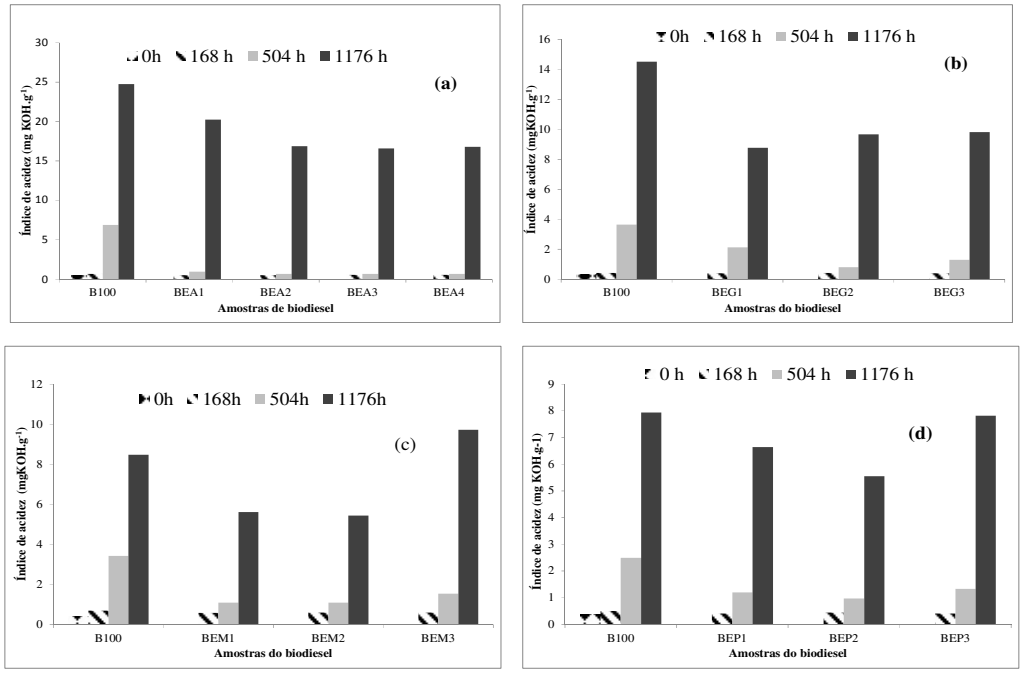
Fonte: Próprio autor.

5.7.2 Efeito da temperatura de estocagem (60 ºC)

a) Índice de acidez do biodiesel puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1176 h.

Na Figura 50 estão apresentados os resultados do índice de acidez do biodiesel aditivado com extrato das folhas de: acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d).

Figura 50- Índice de acidez do biodiesel de soja aditivado com extrato das folhas de: acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição a 60 ºC por 1176h.



Fonte: Próprio autor.

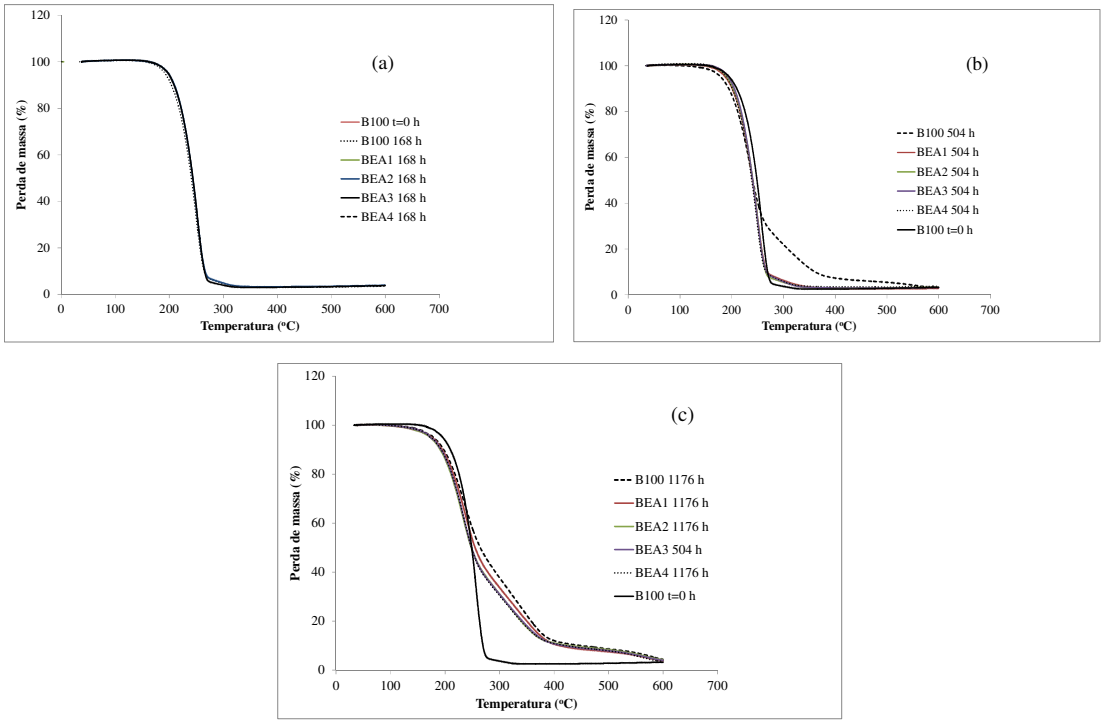
Como pode ser observado, na Figura 50, o biodiesel aditivado com extrato de acerola (Figura 50a) manteve o índice de acidez de acordo com as especificações por 504 h de estocagem apresentando o valor abaixo de 1 mg KOH/g. No mesmo período de estudo o B100 apresentou um valor de IA acima de 5 mg KOH/g. As amostras aditivadas com extrato das folhas de: graviola (Fig. 50b), manga (Fig. 50c) e pitanga (Fig. 50d) tiveram o mesmo comportamento quanto ao IA apresentando os valores de acordo com as normas da

ANP, ASTM, EN, após 168h. Este resultado demostra que o antioxidante à base de extrato de acerola apresenta maior efeito sobre a estabilidade na estocagem do biodiesel de soja a 60 ºC por 1176 h.

b) Termogravimetria do biodiesel de soja puro e aditivado com extrato das folhas de acerola

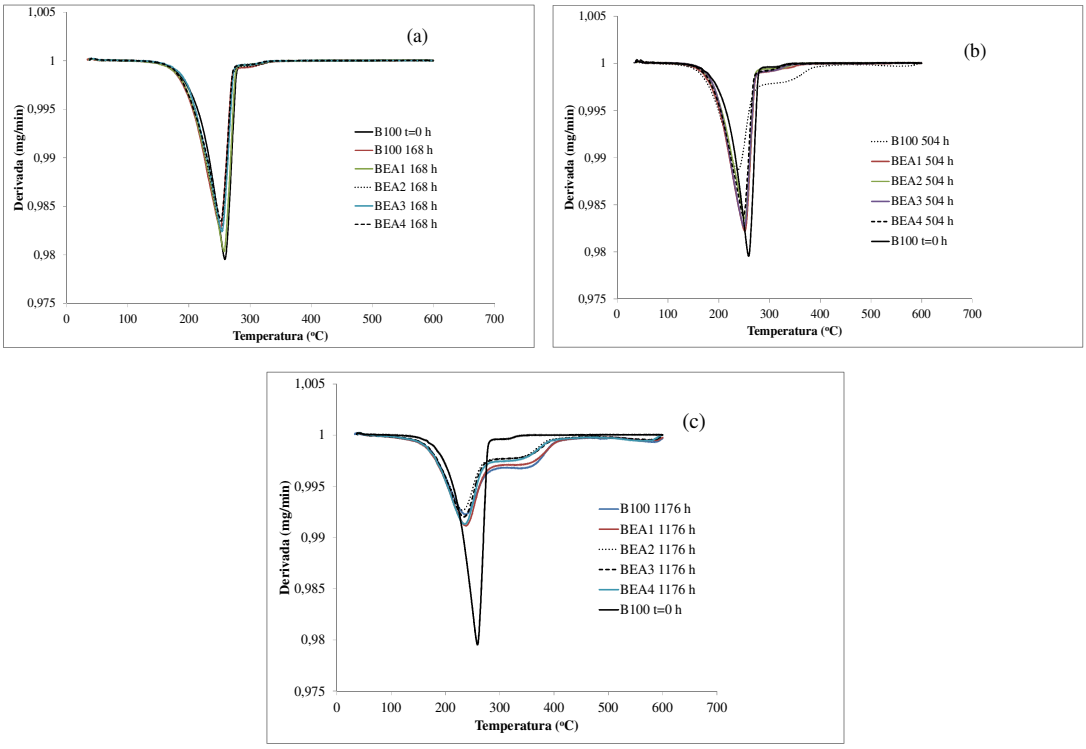
A análise TGA / DTG é amplamente utilizada para a determinação da estabilidade térmica oxidação dos óleos e do biodiesel (YAAKOB et al.,2014). A Figura 51 apresenta as curvas TGA do biodiesel de soja aditivado com extratos das folhas de acerola expostos a 60 ºC por 168 (Figura 51a), 504 (Figura 51b) e 1176 (Figura 51c).

Figura 51- Curvas TGA do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por: (a) 168 (b) 504 e (c) 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

Figura 52- Curvas DTG do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por: 168 (a), 504 (b) e 1176 h (c).



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado pelas curvas TGA (Figura 51) todas as amostras apresentaram uma etapa de perda de massa após 168 h de estocagem (Figura 51a). Após 504 h as amostras aditivadas com extratos de acerola apresentaram uma única etapa de perda de massa (Figura 51b).

Observou-se nas Figuras 51 e 52 e Tabela 14 que após 168 h o biodiesel de soja puro e aditivado com extrato da folha de acerola demostrou uma etapa de perda de massa para todas as amostras com um valor da porcentagem de ésteres de acordo com as normas ANP, ASTM e EM (≥ 96,5 %). O biodiesel aditivado apresentou maior estabilidade térmica (>Ti) em relação ao B100. Após 504 h o biodiesel aditivado com o extrato de acerola manteve uma etapa de perda de massa para as amostras BEA1, BEA2, BEA3, indicando que o biodiesel permanece estável sob o ponto de vista termo oxidativo (Fig. 51b). O BEA4 apresentou duas etapas de perda de massa e o B100 três etapas (Tabela 14) indicando a decomposição dos materiais com formação de compostos intermediários de oxidação. Por 1176 h todas as amostras apresentaram três etapas de perda de massa, porém o B100 teve a menor porcentagem de perda de massa no primeiro evento térmico em

relação ao biodiesel aditivado. Esse resultado demostra o efeito antioxidante do extrato da folha de acerola. O número de eventos de perda de massa é confirmado pelo elevado índice de acidez das amostras ao longo do tempo de estocagem (Figura 50a).

Tabela 14 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de extratos da folha de acerola após exposição à 60 ºC por 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento(h)	Biodiesel (Aditivação com extrato de folhas acerola)	Etapas de perda de massa	m (%)	Ti (ºC)	dT(ºC)
0	B100	1	97,0	205	259
168	B100	1	96,8	198	251
	BEA1		97,0	204	258
	BEA2		96,5	205	253
	BEA3		96,6	204	254
	BEA4		96,3	200	252
504	B100	3	78,5	190	237
			15,4		
			2,4		
	BEA1	1	97,4	200	251
	BEA2	1	96,9	202	251
	BEA3	1	97,0	206	250
	BEA4	2	93,8	200	248
			3,0		
1176	B100	3	66,8	194	237
			24,5		
			4,2		
	BEA1	3	72,3	194	237
			20,0		
			4,0		
	BEA2	3	70,5	190	231
			20,6		
			4,3		
	BEA3	3	72,3	189	233
			19,5		
			3,9		
	BEA4	3	71,2	193	235
			20,4		
			4,7		

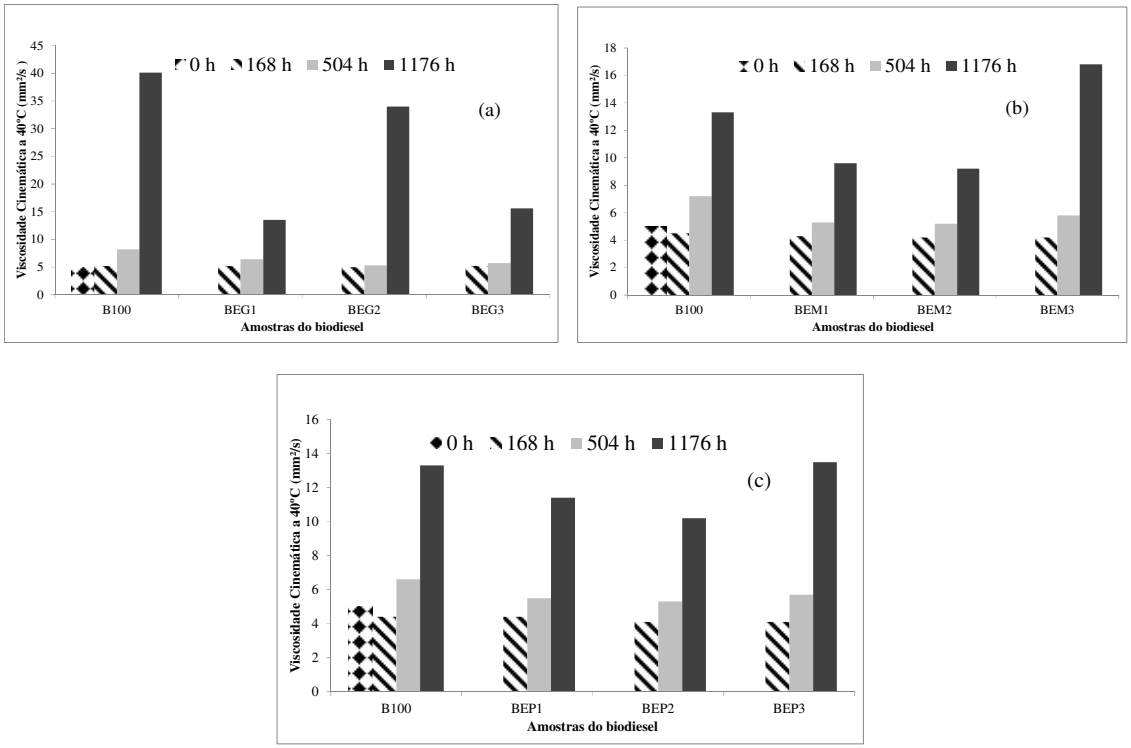
Fonte: Próprio autor.

c) Viscosidade cinemática e a densidade do biodiesel de soja aditivado com extratos das folhas de graviola, manga e pitanga.

A viscosidade é útil para a medição da progressão da oxidação de biodiesel. Os produtos secundários de oxidação poliméricos de biodiesel provocam a formação de gomas solúveis e insolúveis e sedimentos que resultam no aumento da viscosidade. (YAAKOB et al., 2014).

Os resultados da viscosidade cinemática do biodiesel aditivado com extrato das folhas de graviola, manga e pitanga foram apresentados nas Figuras 53a, 53b e 53c, respectivamente.

Figura 53- Viscosidade cinemática do biodiesel aditivado com extrato das folhas de graviola (a), manga (b) e pitanga (c) após exposição à 60 °C por 0, 168, 504 e 1176 h.

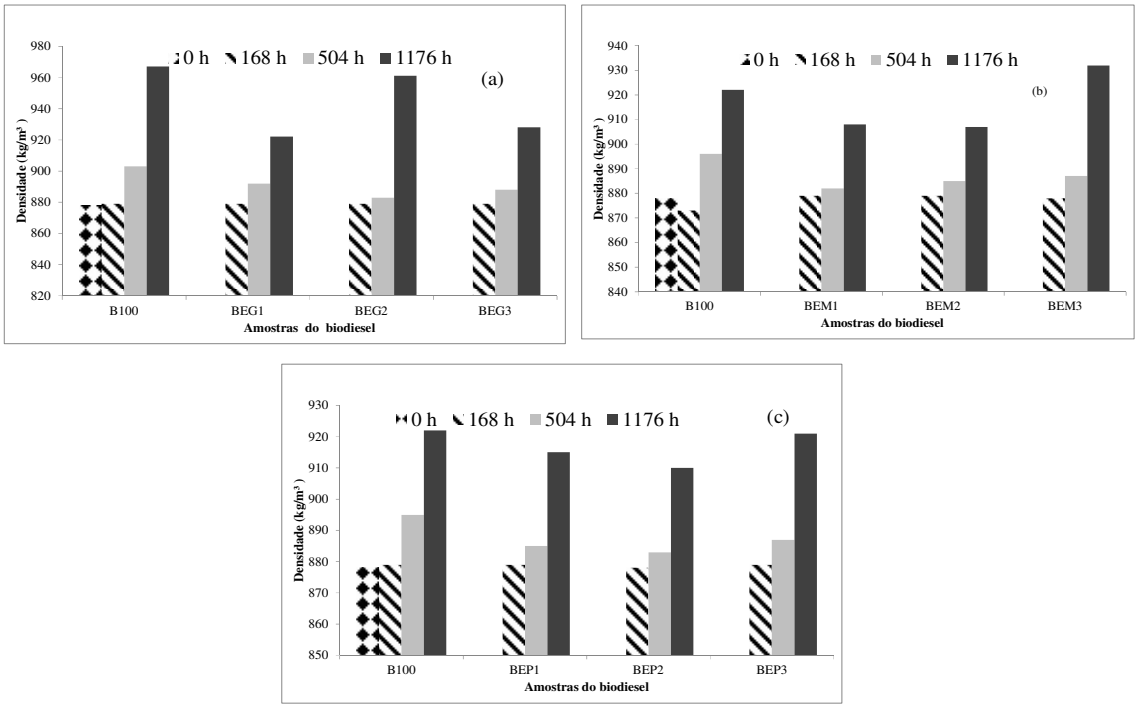


Fonte: Próprio autor.

Observou-se pela Figura 53a que após 504 h de estocagem a 60 ºC as amostras aditivadas com extrato das folhas de graviola apresentaram valores de viscosidade cinemática de acordo com o estabelecido pelas normas da ANP, ASTM e EN e o B100 nas mesmas condições de estudo extrapolou o limite máximo permitido.

Os resultados de densidade do biodiesel de soja aditivado com extratos das folhas de graviola, manga e pitanga encontram-se na Figura 54. O limite aceitável da densidade para o biodiesel segundo normas da ANP, ASTM e EN é de 850-90 kg m^{-3}. O biodiesel aditivado com extratos de graviola apresentou o valor de densidade de acordo com a norma após 504 h de estocagem (Fig. 54a), enquanto o B100 extrapolou o valor limite permitido. Resultado semelhante foi observado para as amostras aditivadas com extratos das folhas de manga e pitanga (Figuras 54b e 54c). Esses resultados mostram o efeito dos aditivos antioxidantes sobre a densidade do biodiesel. Após 1176 h todas as amostras aditivadas com extratos das folhas de graviola, manga e pitanga oxidaram apresentando valores da densidade acima do estabelecido pelas normas. Os resultados da densidade corroboram com os valores de viscosidade cinemática (Fig.53) e com os de IA (Fig. 50).

Figura 54- Densidade do biodiesel aditivado com extratos das folhas de (a) graviola (b) manga (c) pitanga após exposição à 60 ºC por 168, 504 e 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

5.8 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

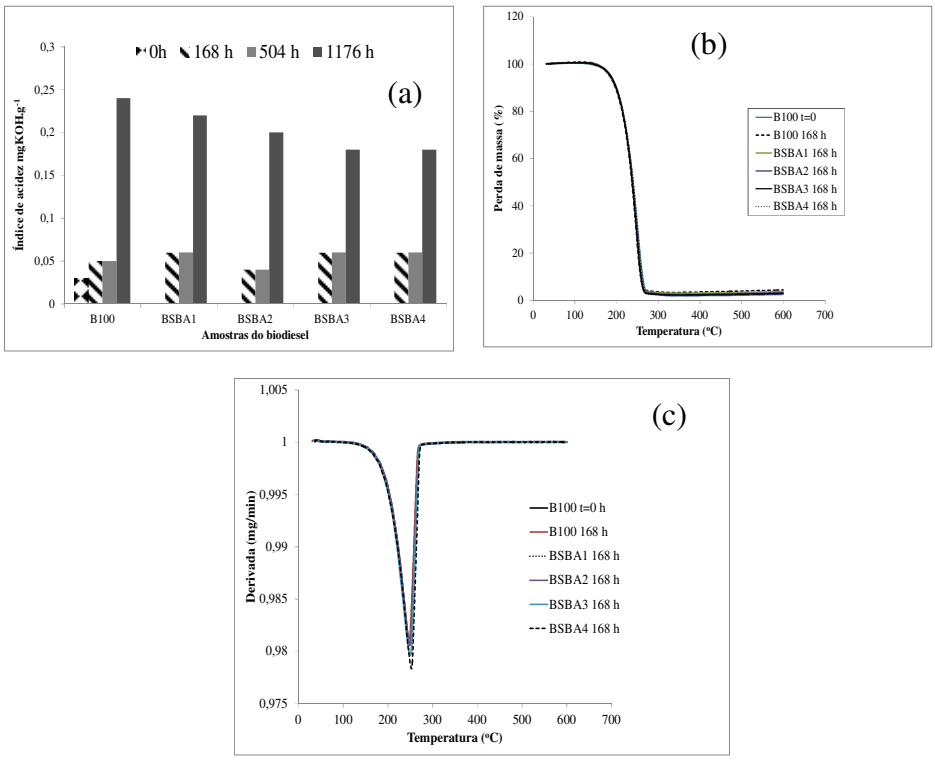
5.8.1 Efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola após a estocagem por 1176 h.

Estudou-se o efeito da luz na estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino puro (B100) e aditivado com folhas de acerola. Essa estabilidade foi avaliada por Índice de acidez (IA), TGA, FTIR, viscosidade cinemática e densidade.

a) Índice de acidez (a), TGA (b) e DTG (c) do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola.

A Figura 55 mostra os resultados do índice de acidez, TGA e DTG do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 1176 h.

Figura 55 – Resultados IA (a), TGA (b) e DTG (c) do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 1176 h



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 55a o biodiesel de sebo bovino puro e aditivados apresentaram o valor de IA dentro das normas ANP, ASTM, EN, após 1176 h de estocagem. Porém o B100 teve maior valor de IA, mostrando o efeito da folha de acerola na estabilidade do biodiesel de sebo bovino exposto a luz. A Figura 55b apresenta uma única etapa de perda de massa por 168 h de estocagem, evidenciadas pelas curvas DTG (Figura 55c) e a (Tabela 15). Os resultados de IA estão em acordo com os da TGA e DTG mostrando que o biodiesel não oxidou nas condições estudadas.

Tabela 15 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 168 h.

Tempo de tratamento (h)	**Amostras**	**Etapas**	**m (%)**	**Ti (ºC)**	**dT(ºC)**
0 h	B100	1	98	201	253
168 h	B100	1	96	200	248
	BSBA1	1	96,5	203	251
	BSBA2	1	97	207	249
	BSBA3	1	97,4	204	250
	BSBA4	1	97,5	202	253

Fonte: Próprio autor.

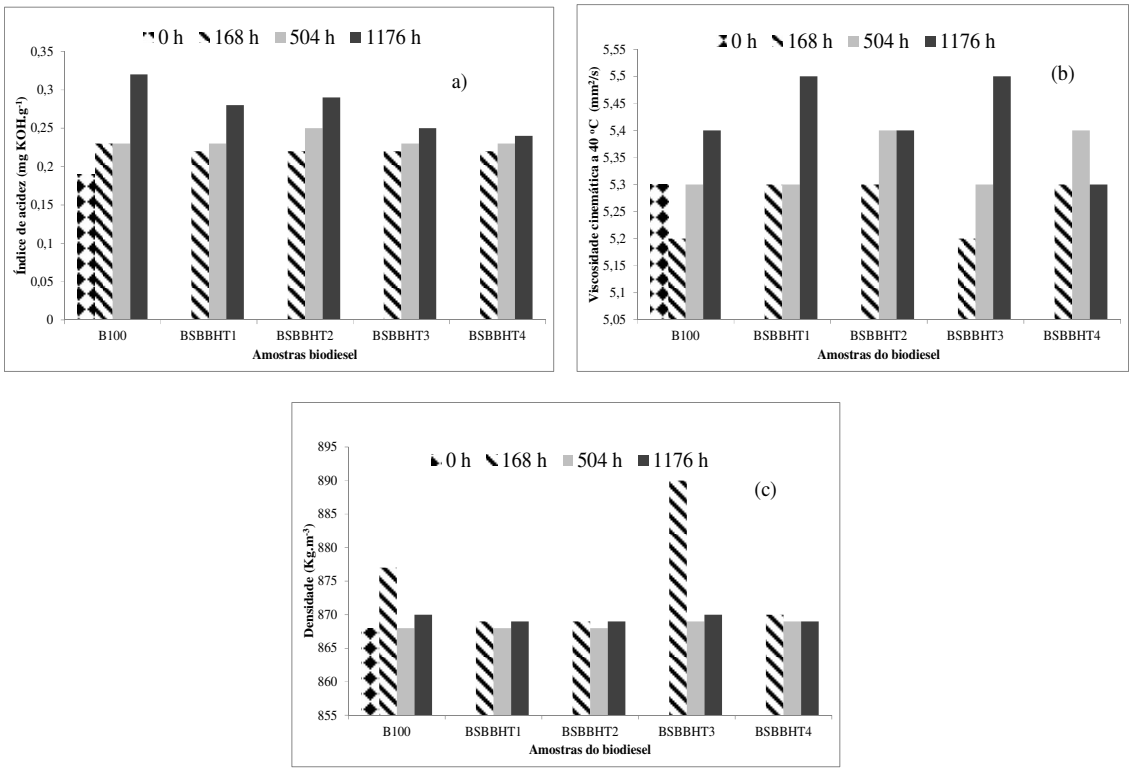
A Figura 56a mostra que o valor do índice de acidez para o biodiesel puro e aditivado com BHT está de acordo com as normas e o B100 está acima, após 1176 h de estocagem.

A viscosidade cinemática do B100 e do biodiesel aditivado com BHT está de acordo com o do limite estabelecido pelas especificações (≤ 6,0 mm^2/s) após 1176 h (Figura 56b)

A densidade do biodiesel está de acordo com as especificações (≤ 900 Kgm^{-3}) após 1176 h, para todas as amostras (Figura 56c).

Analisando os dados da Figura 56 tem-se que o efeito do aditivo antioxidante BHT na estabilidade oxidativa do biodiesel segue a sequência: BSBBHT4>BSBBHT2>BSBBHT3> BSBBHT4 após 1176 h de estocagem.

Figura 56 - Resultados do (a) Índice de acidez (b) viscosidade cinemática (c) densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com BHT após exposição à luz por 1176 h.



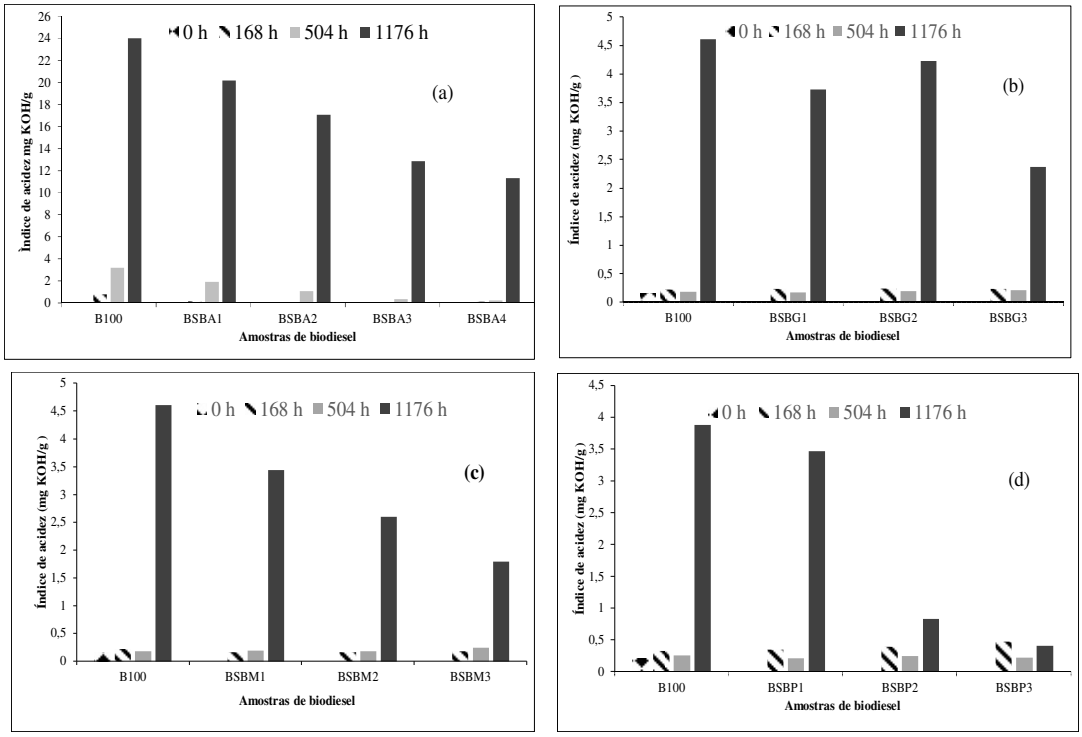
Fonte: Próprio autor.

5.8.2 Efeito da temperatura (60 ºC) na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga.

a) Índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade.

As Figuras 57, 58 e 59 ilustram os resultados do índice de acidez, da viscosidade cinemática e da densidade do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga após a exposição a 60 ºC por 1176 h.

Figura 57 – Índice de acidez do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176 h.



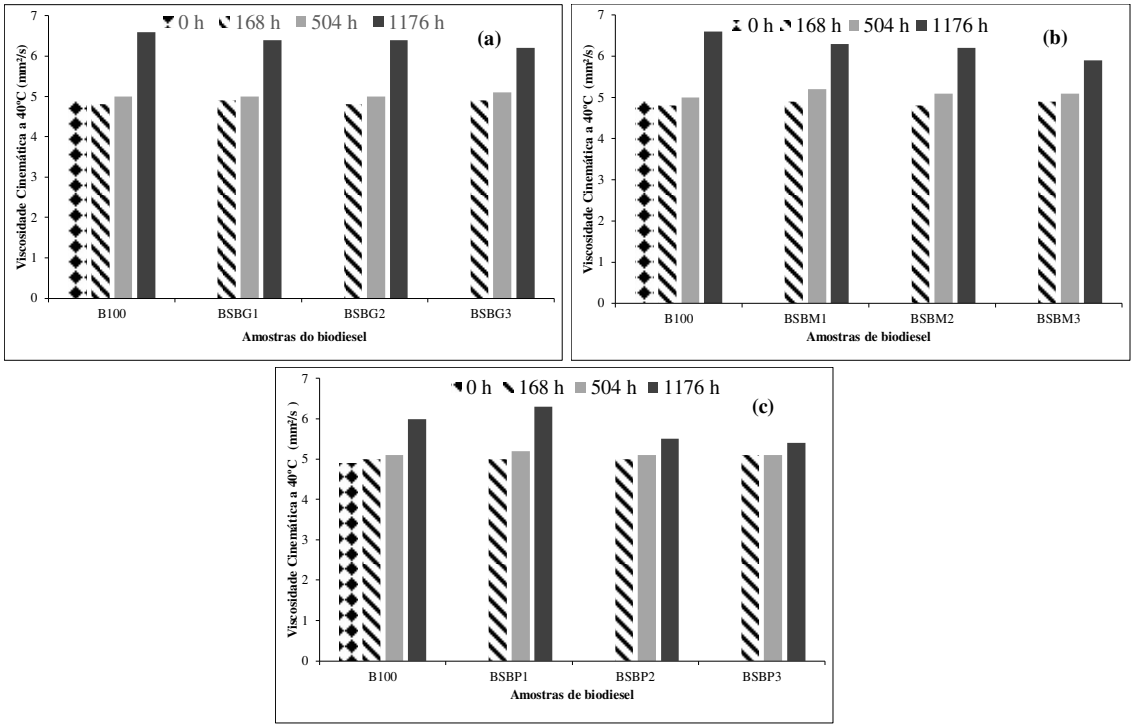
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Figuras 57a, 57b, 57c e 57d todas as amostras apresentaram valores de índice de acidez inferiores a 0,5 mg KOH/g por 504 h. O mesmo comportamento foi observado quanto a viscosidade cinemática que se manteve dentro das especificações por 504 h para todas amostras (Figura 58).

O valor do índice de acidez extrapolou o limite estabelecido pelas normas ANP, ASTM e EN, após 1176 h de estocagem para as amostras aditivadas com folhas de acerola (Figura 57a), graviola (Fig. 57b) e manga (Fig. 57c). O biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de pitanga (Fig. 57d) manteve o valor do IA dentro das especificações após 1176 h. Em todas as amostras o B100 apresentou valores de IA acima de 1 mg KOH/g após 1176 h, evidenciando que o B100 é mais susceptível à oxidação que as amostras aditivadas com folhas de pitanga.

A Figura 58 apresenta os valores da viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga após a exposição a 60 °C.

Figura 58- Viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola (a) manga (b) e pitanga (c) após exposição à 60 °C por 1176 h.



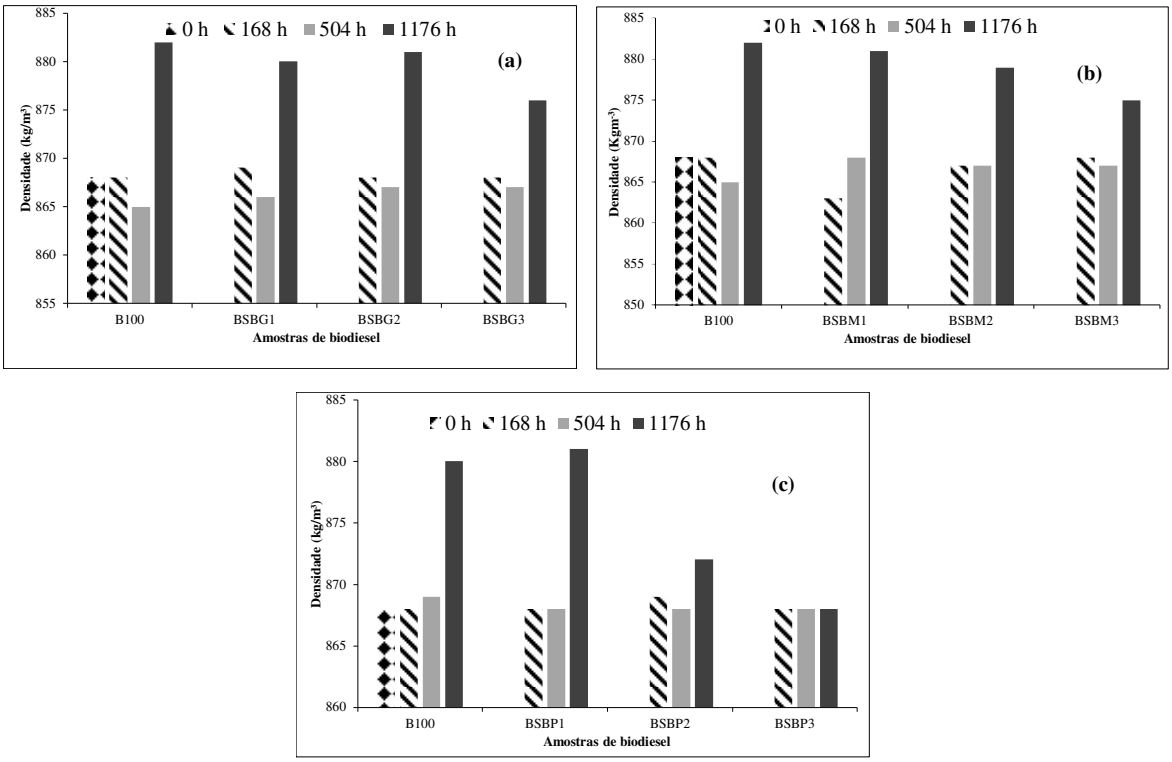
Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 58 que o biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga apresentaram valores de acordo com as normas após 504 h. O biodiesel aditivado com folhas de pitanga teve o melhor resultado de viscosidade cinemática com valor de 5,4 mm^2/s por 1176 h e o B100 o valor de 6 mm^2/s, ainda dentro

da norma. Esse resultado mostra o efeito da folha de pitanga na estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino. O biodiesel sebo bovino aditivado com folhas de manga apresentou o valor da viscosidade cinemática de 5,9 mm^2/s após 1176 h e o B100 o valor de 6,6 mm^2/s, este em desacordo com as especificações, mostrando que a folha da manga exerce um efeito positivo na estabilidade termo oxidativa do biodiesel. O biodiesel aditivado com folhas de graviola extrapolou o limite da viscosidade cinemática permitida pelas especificações após 1176 h (Figura 58a).

O biodiesel sebo bovino aditivado com folhas de pitanga teve menor valor da densidade (868 $kg.m^{-3}$) seguida por folhas de manga (875 $kg.m^{-3}$) e por folha de graviola (876 $kg.m^{-3}$). O B100 teve o valor da densidade acima de (880 $kg.m^{-3}$) após 1176 h, o que mostra o efeito do aditivo sobre a densidade do biodiesel (Figura 59). O resultado da densidade corrobora com o da viscosidade cinemática (Figura 58). A ordem do efeito do aditivo antioxidante na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino é: folhas de pitanga>folhas de acerola >folhas de manga>folhas de graviola.

Figura 59 – Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de graviola (a), folhas de manga (b) e folhas de pitanga (c) após exposição à 60 ºC por 1176 h

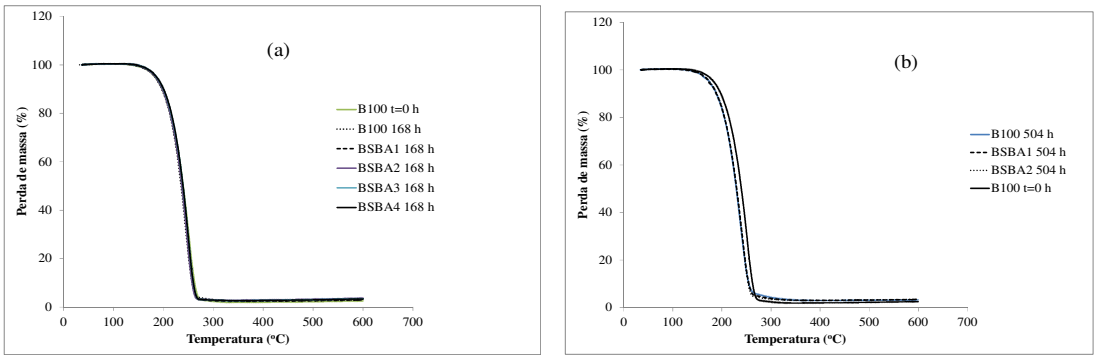


Fonte: Próprio autor.

b) Termogravimétrica do Biodiesel de sebo puro e aditivado com folhas de acerola após a exposição a 60 ºC por 504 h.

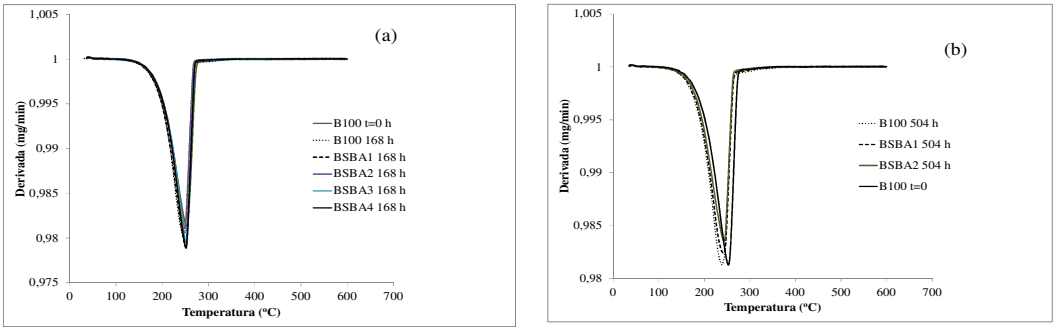
As Figuras 60 e 61 ilustram as curvas TGA e DTG do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola, respectivamente.

Figura 60 – Curvas TGA do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 504 h.



Fonte: Próprio autor

Figura 61 - Curvas DTG do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 504 h)



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que não há alteração do perfil das curvas TGA (Fig. 60) para todas as amostras por 504 h de estocagem. As amostras apresentam um evento de perda de massa e não há um deslocamento significativo da temperatura de início de degradação. As curvas da derivada DTG comprovam a presença de um único evento térmico de decomposição do biodiesel nas mesmas condições de estudo (Figura 61).

As porcentagens e etapas de perda de massa, bem como os valores da temperatura da DTG e da temperatura de início de perda de massa (Ti) encontram-se na Tabela 16. O B100 apresentou menor temperatura de início de degradação do biodiesel de sebo bovino em relação ao biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de acerola por 168 e 504 h. A Ti tende a diminuir com o aumento do tempo de estocagem para todas as amostras aditivadas, porém todas acima de 190°C o que caracteriza um biodiesel de sebo bovino estável (KIVEVELE et al., 2011).

Tabela 16 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 ºC por 0, 168, 504 h.

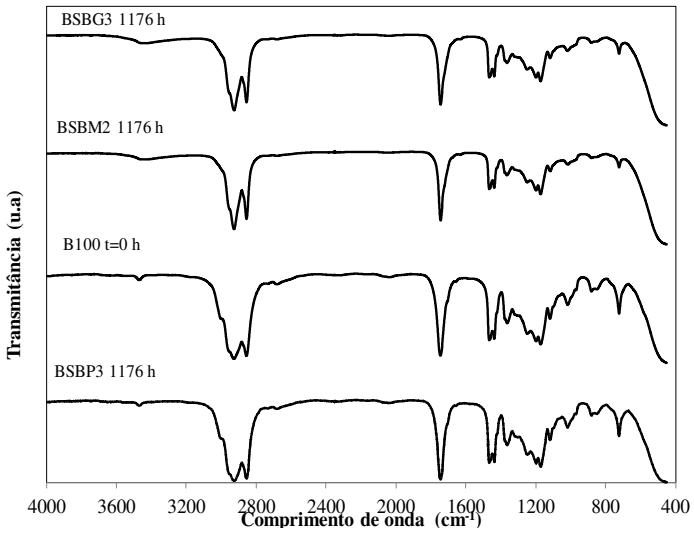
Tempo de tratamento (h)	**Amostras**	**Etapas**	**m (%)**	**Ti (ºC)**	**dT (ºC)**
0 h	B100	1	98	201	253
168 h	B100	1	97,3	202	246
	BSBA1	1	97,3	195	251
	BSBA2	1	97	203	249
	BSBA3	1	96,8	202	252
	BSBA4	1	97	207	251
504 h	B100	1	97	194	238
	BSBA1	1	97	195	241
	BSBA2	1	97	198	243

Fonte: Próprio autor.

c) Espectro de FTIR do biodiesel de sebo bovino aditivado com folhas de graviola, manga e pitanga.

A Figura 62 apresenta os espectros de infravermelho da amostra do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com as folhas de graviola, manga e pitanga exposto a 60 ºC por 1176 h.

Figura 62 – Espectro de FTIR do B100 e do biodiesel aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1176 h.



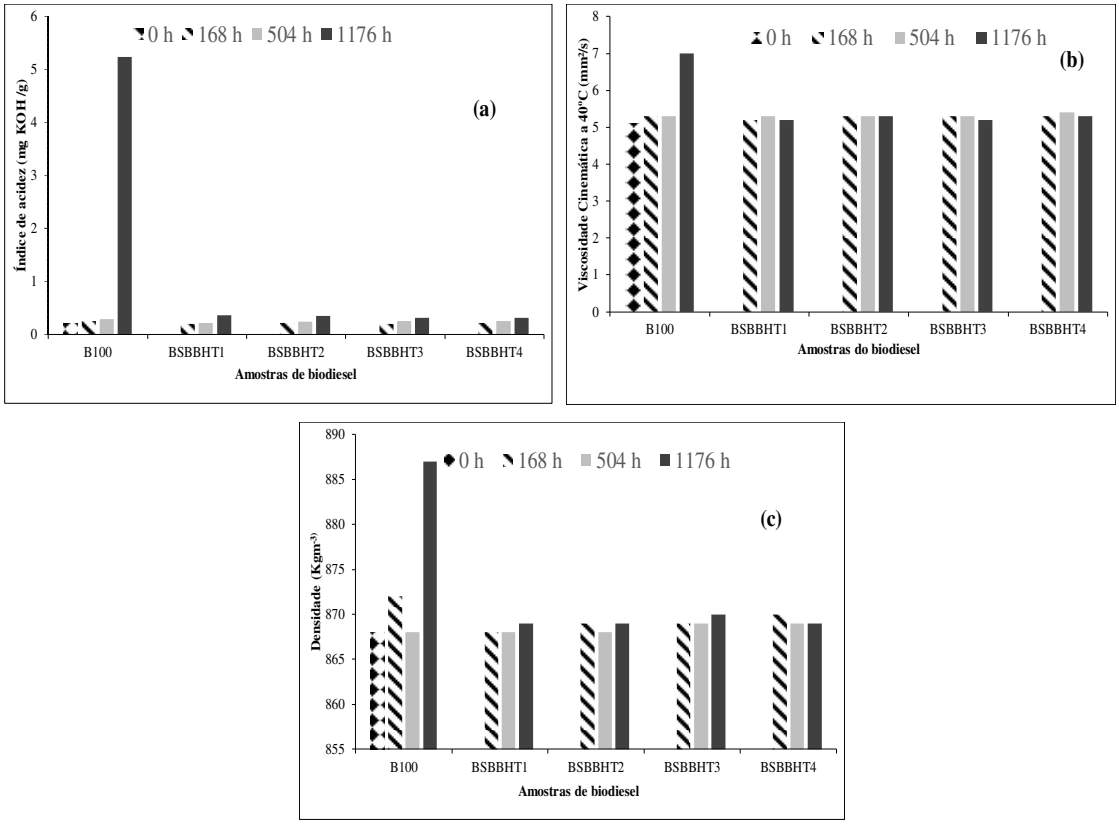
Fonte: Próprio autor.

Verifica-se na Figura 62 que não houve alterações significativas nos espectros FTIR quanto às bandas de 1750 cm^{-1} referente à deformação axial C=O, 1100 a 1300 cm^{-1} referente ao estiramento C-O e 3009 cm^{-1} e 725 cm^{-1} associado ao grupo cis C=C para as amostras B100 no tempo zero, BSBG3, BSBM2 e BSBP3. Observa-se uma diminuição intensa na intensidade das bandas 3009 cm^{-1} e 725 cm^{-1} indicando uma perda de ligações duplas devido ao processo de degradação oxidativa para as amostras BSBG3, BSBM2 (FURLAN et al., 2010). Outra observação importante é a redução da intensidade da banda de 1435 cm^{-1} referente ao grupo do éster metílico (-O-CH_3) para as amostras BSBG3, BSBM2 atribuído a polimerização oxidativa (GHAZAVI; FALLAHIPANAH; JESHVAGHANI, 2013). O BSBP3 teve maior efeito antioxidante na estabilidade termo – oxidativa do biodiesel de sebo bovino apresentando maior intensidade dos picos 725 e 1435 cm^{-1}. O resultado do FTIR com IA, viscosidade cinemática e a densidade mostram que a folha de pitanga exerce maior efeito antioxidante no biodiesel pois apresentou todos os valores de acordo com as normas por 1176 h.

Os valores do IA, da viscosidade cinemática e da densidade do biodiesel puro e aditivado com BHT após a exposição a 60 ºC após 1176 h de estocagem encontram-se na Figura 63a, 63b e 63c. Todas amostras aditivadas com BHT apresentaram valores de IA de acordo com as normas da ANP, ASTM, EN, após 1176 h (Figura 63a), enquanto o B100 teve o valor de IA acima de 1 mg KOH/g estando em desacordo com as especificações.

Dessa forma, comprovou-se o efeito antioxidante do BHT na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino.

Figura 63 –Índice de acidez (a), viscosidade cinemática (b) e densidade (c) do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado BHT após exposição à 60 ºC por 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

Todas as amostras de biodiesel de sebo bovino aditivado com BHT tiveram valores da viscosidade cinemática abaixo de 6 mm^2/s após 1176 h (Figura 63b) exceto para o B100. Esse resultado demostra o efeito do antioxidante BHT na estabilidade do biodiesel de sebo bovino. As amostras aditivadas com BHT apresentaram valores da densidade abaixo de 870 $kg.m^{-3}$ e o B100 acima de 880 $kg.m^{-3}$ após 1176 h, todos dentro das normas (Figura 63c). Os resultados de IA, de viscosidade cinemática e da densidade são concordantes.

5.9 Estudo da estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1176 h.

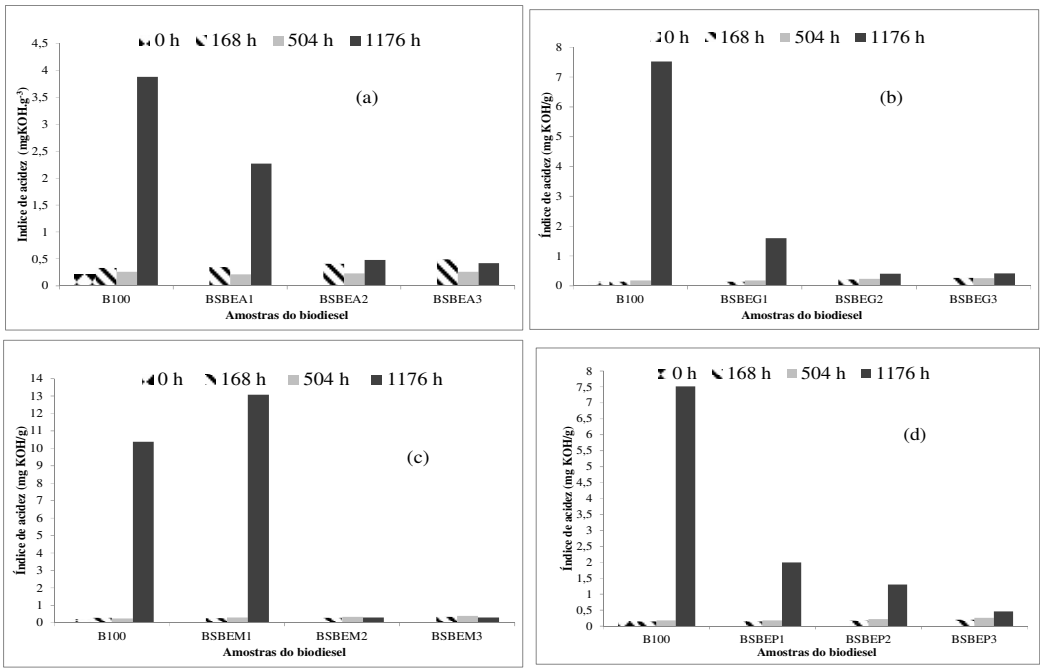
5.9.1 Efeito da temperatura (60 ºC) na estocagem do biodiesel de sebo bovino

O efeito da temperatura na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga foram avaliados utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização:

a) Índice de acidez do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 °C por 1176h.

A Figura 64 apresenta os resultado do índice de acidez do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga.

Figura 64: Índice de acidez do B100 e do biodiesel aditivado com extratos das folhas de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição à 60 °C por 1176 h.



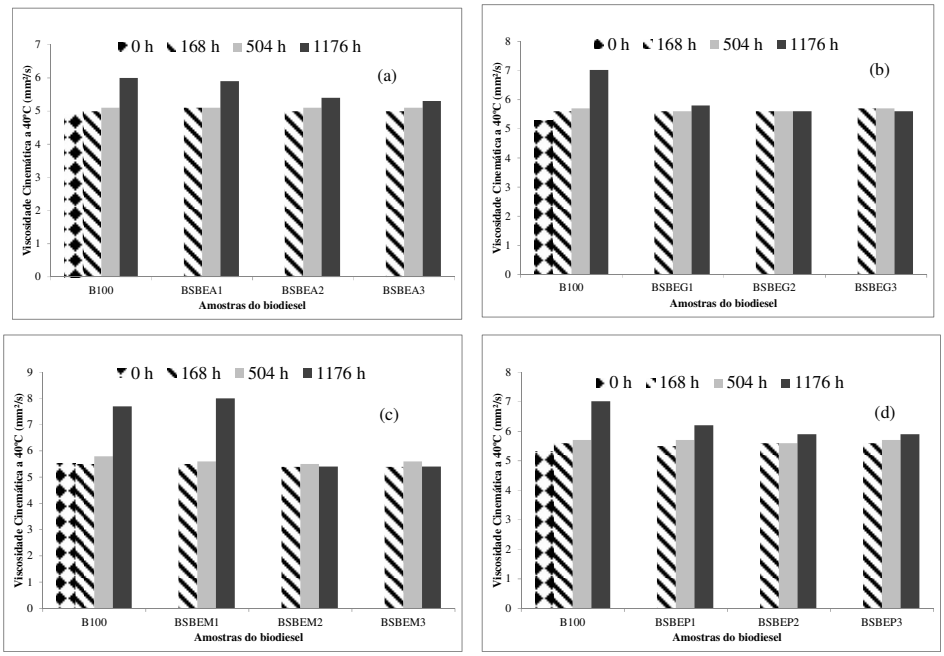
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 64 observa-se que todas as amostras de biodiesel de sebo bovino aditivadas com extrato da folha de acerola, graviola, manga e pitanga apresentaram valores de IA de acordo com as normas ANP, ASTM, EN por 1176 h, enquanto o B100 teve o valor de IA acima de 3 mg KOH/g. Isso indica um efeito positivo dos aditivos antioxidantes dos extratos estudados na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino.

b) Viscosidade cinemática e Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1176 h.

As Figuras 65 mostram os resultados da viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga, respectivamente. Observa-se que as amostras aditivadas com extrato de acerola apresentam valores abaixo de 6 mm^2/s após 1176 h de estocagem (Figura 65a). O B100 teve o maior valor em relação às amostras aditivadas, porém dentro das especificações. Esse resultado evidencia o efeito do aditivo antioxidante dos extratos das folhas na estabilidade termo oxidativa.

Figura 65 – Viscosidade cinemática do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extratos acerola (a), graviola (b), manga(c) pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176h.

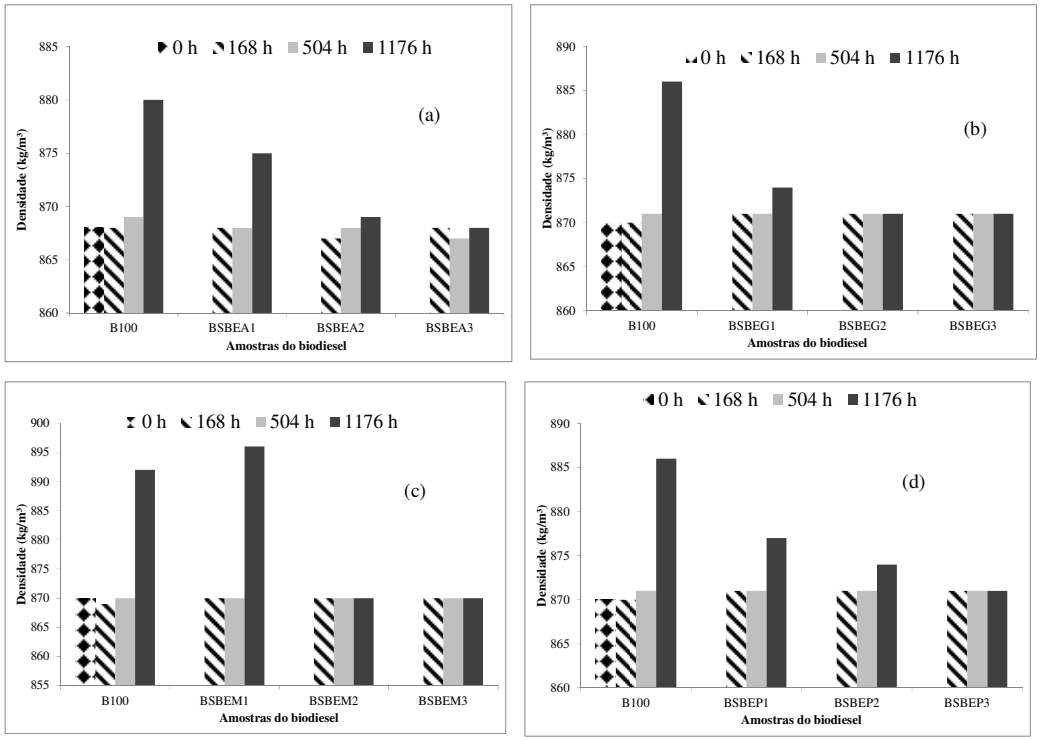


Fonte: Próprio autor.

As amostras de biodiesel de sebo bovino aditivadas com extratos de graviola, manga e pitanga tiveram o valor da viscosidade de acordo com as especificações da ANP, ASTM e EN (Figura 65). O valor da viscosidade cinemática do B100 extrapolou os limites estabelecidos pelas especificações após 1176 h (Figuras 65b, 65c e 65d), evidenciando que o B100 oxidou-se. Pesquisas feitas por Yaakob et al., (2014) indicam que amostras altamente viscosidade têm uma elevada tendência para a oxidação.

Na Figura 66 nota-se que o biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga apresentam valores de densidade abaixo de 875 kg m^{-3} e o B100 acima de 880 kg m^{-3} após 1176 h de estocagem, estando todos dentro das especificações. O resultado da densidade concorda com o da viscosidade cinemática e do IA, porém com valores superiores para o B100 em relação ao biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos. Dessa forma, observa-se o efeito antioxidante dos extratos na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino. O efeito dos extratos na estabilidade termo oxidativa segue a sequência: extratos da folha de manga > extratos da folha de graviola >extratos da folha de pitanga>extratos da folha de acerola.

Figura 66 - Densidade do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato de acerola (a), graviola (b), manga (c) e pitanga (d) após exposição à 60 ºC por 1176 h.

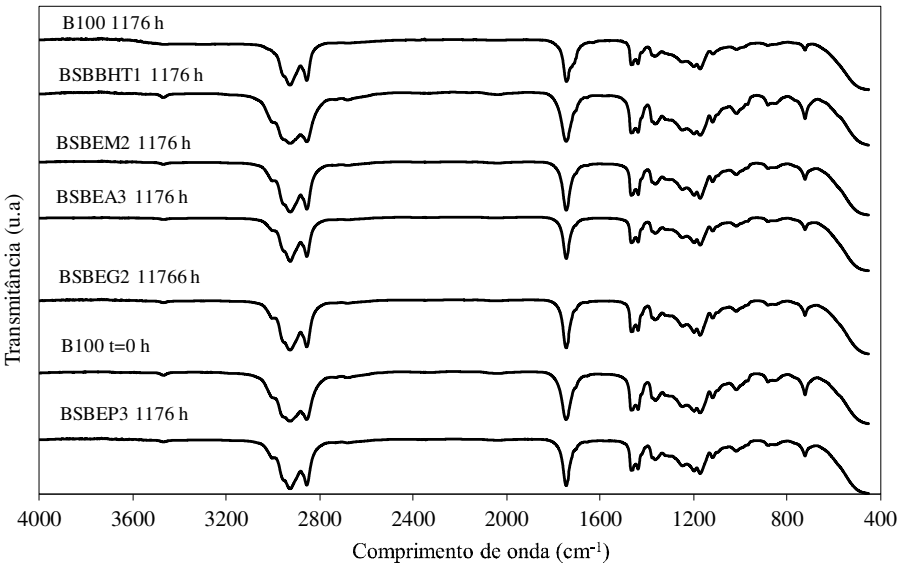


Fonte: Próprio autor.

c) Espectro do FTIR do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga e com BHT.

A Figura 67 apresenta as curvas FTIR do biodiesel aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga, bem como com antioxidante sintético BHT. Observou-se que as amostras não apresentam mudanças significativas no perfil das curvas. O B100 após 1176 h apresentou menor intensidade das bandas 3009 cm^{-1} e 725 cm^{-1} indicando uma perda de ligações duplas devido ao processo de degradação oxidativa e, redução da banda em 1435 cm^{-1} referente a vibração de deformação do grupo dos ésteres metílicos ($-O-CH_3$), mostrando ser o biodiesel de sebo bovino puro susceptível a oxidação (CONCEIÇÃO et al., 2007). Comportamento semelhante foi observado para o biodiesel aditivado com folhas de acerola. Esse resultado corrobora com os valores de IA do biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos das folhas de acerola que extrapolou o limite permitido pelas normas por 1176 h de estocagem (Figura 64a). Não se observou alterações significativas no perfil dos espectros FTIR das amostras aditivadas com extratos de pitanga, graviola, manga e BHT, demostrando dessa forma o efeito dos aditivos antioxidantes na estabilidade termo oxidativa.

Figura 67- Espectro de FTIR do biodiesel de sebo bovino puro e aditivado com extrato das folhas de acerola, graviola, manga, pitanga e com BHT após exposição à luz por 1176 h.



Fonte: Próprio autor.

5.10 Efeitos de baixas temperaturas na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e de sebo bovino.

a) Ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF), névoa (PN) e fluidez (PF) do biodiesel de soja após exposição à 60 ºC por 1848 h.

A Tabela 17 mostra os resultados do ponto de entupimento do filtro a frio, ponto de névoa e de fluidez do biodiesel puro e aditivado com extratos de acerola, graviola, manga e pitanga não oxidadas e oxidadas, obtidos seguindo as normas ASTM D6371-99, D2500-02 e D 97-02. A amostra BEP2 antes da oxidação apresentou valores de PEFF = -6 °C, PN= -1°C e PF= -6 ºC, enquanto para o B100 foi PEFF= -4 °C, PN= 1 °C PF= -4 °C, após 168h. Após a oxidação o BEP2 teve o valor de PEFF abaixo de 0 °C. Essa variação de temperatura evidencia o efeito do aditivo antioxidante do extrato das folhas de pitanga na estabilidade do biodiesel frente a baixas temperaturas. Antes da oxidação o BEM2 apresentou PEFF=-6 ºC, PN=0 ºC, PF=-5 ºC e após a oxidação os valores foram PEFF= 0 ºC, PN=3 oC, PF=-3 °C. Para o BEG2 antes da oxidação os valores de PEFF, PN, PF foram -3, 0, -5 °C, respetivamente; enquanto para a amostra oxidada os valores de PEFF, PN, PF foram 4, 5, 0 °C, respectivamente. Observou-se que todas as amostras aditivadas e oxidadas apresentaram melhores valores de PEFF, PN, e PF, que o B100 após 1848 h. De acordo com a norma 45/2014 todas amostras são viáveis para uso como combustível nas diferentes regiões do pais em qualquer época do ano. O efeito dos aditivos antioxidantes dos extratos das folhas no biodiesel de soja a baixas temperaturas segue a seguinte sequência: extrato de pitanga > extrato de manga > extrato de acerola > extrato de graviola.

Tabela 17 – Resultados do ponto de entupimento, de névoa e de fluidez do biodiesel de soja puro e aditivado com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição à 60 ºC por 1848 h.

Amostras	Tempo	Ponto de Entupimento do filtro a frio (ºC)	Ponto de Nevoa (ºC)	Ponto de Fluidez (ºC)
Amostras de biodiesel de soja não oxidado				
B100	0 h	-4	-1	-6
B100	168 h	-4	1	-4
BEA2	168 h	-5	1	-4
BEG2	168 h	-3	0	-5
BEM2	168 h	-6	0	-5
BEP2	168 h	-6	-1	-6
Amostras do biodiesel de soja oxidado				
B100	1848 h	2	7	2
BEG2	1848 h	4	5	0
BEM2	1848 h	0	3	-2
BEP2	1848 h	-1	6	1

Fonte: Próprio autor.

b) Ponto de entupimento do filtro a frio, névoa e fluidez do biodiesel de sebo bovino após exposição à 60 °C por 1176 h.

A Tabela 18 ilustra os resultados dos pontos de entupimento do filtro a frio, névoa e fluidez do biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos das folhas de acerola, manga, pitanga e graviola**.**

Tabela 18 – Resultado do ponto de entupimento, de névoa e de fluidez do biodiesel de sebo bovino aditivadas com extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga após exposição a 60 °C, após 1176h.

Amostras	Tempo	Ponto de Entupimento do filtro a frio (ºC)	Ponto de Névoa (ºC)	Ponto de Fluidez (ºC)
Amostras de biodiesel de sebo bovino não oxidado				
B100	0 h	16	15	10
BSBEA2	1176 h	17,5	24	19
BSBEG2	1176 h	19	17	12
BSBEG3	1176 h	20	18	13
BSBEM2	1176 h	16	19	14
BSBEM3	1176 h	15	15	10
BSBEP3	1176 h	19	16	11
Amostras de biodiesel de sebo bovino oxidado				
B100	1176 h	18	23	18
BSBEM1	1176 h	17	17	12
BSBEG1	1176 h	23	17	12
BSBEP1	1176 h	23	16	11
BSBEP2	1176 h	20	17	12

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Tabela 18 todas as amostras apresentaram o valor do ponto de entupimento acima dos 14 ºC que é o valor máximo estabelecido pela norma 45 da ANP para o uso do biodiesel em regiões frias (Tabela 3). Antes da oxidação o BSBEM3 teve o melhor valor de PEFF, PN e PF apresentando os valores 15, 15 e 10 ºC, respectivamente, e o B100 (oxidado) apresentou o valor de PEFF= 18 ºC, PN=23 ºC e PF=18 °C, por 1176 h, todos fora da norma (Tabela 3). Pode-se evidenciar o efeito do extrato da folha de manga na estabilidade do biodiesel a baixas temperaturas. As amostras aditivadas e oxidadas BSBEM1, BSBEG1, BSBEP1 tiveram valores de PEFF = 17°C, 23 ºC e 23 °C, respectivamente. O efeito do aditivo antioxidante por 1176 h segue a sequência: folhas de manga>folhas acerola >folhas de graviola >folhas de pitanga.

6 CONCLUSÃO

- O B100 obtido teve valores de IA, viscosidade cinemática e densidade de acordo com as especificações da ANP, ASTM, EN no tempo zero.

- O biodiesel de soja puro e aditivado com folhas e extratos das folhas de acerola é estável quanto exposto à luz por 1848 h.

- Os espectros FTIR evidenciam que o biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola exposto à luz não oxidou após 1848 h.

- As curvas TG/DTG evidenciam que o biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola exposto à luz não oxidou após 1848 h.

- A aditivação do biodiesel com folhas de acerola, graviola, manga e pitanga expostos a 60 ºC melhorou as suas propriedades quanto ao IA, após 168h.

- O efeito dos antioxidantes na aditivação do biodiesel de soja segue a sequência: folhas de graviola > folhas de pitanga > folhas de manga > folhas de acerola, após 168h.

- O biodiesel de soja puro oxida-se mais facilmente quando exposto a 60 °C que a luz ambiente.

- Os extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga promovem maior efeito antioxidante em relação as folhas in natura, quando usado como aditivo no biodiesel de soja.

- A sequência do efeito dos extratos na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de soja é: extratos das folhas de acerola >extratos de graviola > extratos de manga > extratos de pitanga, após 504h.

- O biodiesel de sebo bovino puro e aditivado é estável à luz apresentando os valores de IA, viscosidade cinemática e densidade dentro das normas da ANP, ASTM, EN.

- O biodiesel de sebo bovino oxida-se com maior facilidade quando exposto à 60 °C que à luz ambiente.

- O efeito antioxidante das folhas na estabilidade termo oxidativa do biodiesel de sebo bovino segue a ordem: folhas de pitanga>folhas de acerola >folhas de manga>folhas de graviola, após 504h.

- Os extratos das folhas de acerola, graviola, manga, e pitanga exercem atividade antioxidante no biodiesel de sebo bovino após 1176 h de estocagem a 60 ºC.

- O efeito dos extratos na estabilidade termo oxidativa segue a sequência: extratos da folha de manga > extratos da folha de graviola >extratos da folha de pitanga>extratos da folha de acerola, após 1176 h.

- À medida que o índice de acidez aumenta os valores de temperatura de início degradação diminuem devido à degradação do biodiesel.

- As amostras do biodiesel de soja puro e aditivado são viáveis de serem usadas em diferentes regiões do país em qualquer época do ano.

- O efeito dos aditivos antioxidantes dos extratos das folhas no biodiesel de soja à baixas temperaturas segue a seguinte sequência: extrato de pitanga > extrato de manga > extrato de acerola > extrato de graviola.

- O biodiesel de sebo bovino apresenta menor estabilidade frente à baixas temperaturas em relação ao biodiesel de soja.

- O biodiesel de sebo bovino puro e aditivado tem maior estabilidade térmica em relação ao biodiesel de soja puro e aditivado.

- As amostras do biodiesel de soja aditivado com folhas e extratos das folhas de acerola, graviola, manga e pitanga não superaram a ação antioxidante do BHT após 1848 h de exposição à luz e à 60 °C.

- O biodiesel de sebo bovino aditivado com extratos de acerola, manga, graviola e pitanga tem o efeito antioxidante semelhante ao do BHT, após 1176 h.

- As folhas e os extratos de acerola, graviola, manga e pitanga prestam-se como aditivos antioxidantes na estocagem do biodiesel de soja e de sebo bovino.

- O biodiesel de soja e de sebo bovino aditivados com folhas e extratos de acerola, graviola, manga e pitanga atendem as especificações exigidas pela ANP, ASTM, EN, em termos do teor de ésteres, índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade.

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, Y. et al. An in situ high pressure FTIR study on molecular interactions of ketones, esters, and amides with dense phase carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 2, p. 197–205, 2008.

AMBIGAIPALAN, P.; SHAHIDI, F. Food Bioscience Date seed flour and hydrolysates affect physicochemical properties of muf fi n. **Food Bioscience,** v. 12, p. 54–60, 2015.

ANDRÉ CREMONEZ, P. et al. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015.

APARECIDA, Z. et al. O estudo da reação de transesterificação etílica do sebo bovino na obtenção de biodiesel , em diferentes condições de catálise. p. 2005, 2007. Disponivel em: http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1551-1.pdf>. Acesso em: 15 jul.2016

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014. **DO** em 26 ago 2014 .

ARAI, I. et al. Improving effects of the extracts from Eugenia uniflora on hyperglycemia and hypertriglyceridemia in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 68, n. 1-3, p. 307–314, 1999.

AS, M. O. et al. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 703–716, 2009.

ASIF, A. et al. Therapeutic potentials of bioactive compounds from mango fruit wastes. **Trends in Food Science & Technology**, v. 53, p. 102–112, 2016.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, 2012.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

BERNI, M. D.; BAJAY, S. V. O contexto dos biocombustíveis para o transporte rodoviário no Brasil. **Encontro de Energia no Meio Rural, 6**, 2006.

BORSATO, D. et al. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: Simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 1984–1992, 2014.

BRAVO, K.; ALZATE, F.; OSORIO, E. Fruits of selected wild and cultivated Andean plants as sources of potential compounds with antioxidant and anti-aging activity.

Industrial Crops and Products,v. 85, p. 341–352, 2016.

BUOSI, G. M. et al. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759–764, 2016.

CHOE, E.; MIN, D. B. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169–186, 2006.

CONCEIÇÃO, M. M. . et al. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1522–1527, 2007.

CONSOLINI, A. E.; SARUBBIO, M. G. Pharmacological effects of Eugenia uniflora (Myrtaceae) aqueous crude extract on rat's heart. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 81, n. 1, p. 57–63, 2002.

CONSTANTINO, M. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro:LTC, 2008. v. 3, p. 574.

CORIA-TÉLLEZ, A. V. et al. Annona muricata: A comprehensive review on its traditional medicinal uses, phytochemicals, pharmacological activities, mechanisms of action and toxicity. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

COSTA, P. R.; ROSSI, L. F. S. 531 **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

CRISTINA, V.; JORGE, N. Revisão. **Quimica Nova,** v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.

DE GUZMAN, R. et al. **Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil-and poultry fat-based biodieselJournal of the American Oil Chemists' Society**, 2009.

DEMBITSKY, V. M. et al. The multiple nutrition properties of some exotic fruits: Biological activity and active metabolites. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1671–1701, 2011.

DOGĂN, T. H.; TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. **Fuel**, v. 108, p. 793–796, 2013.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 650–656, 2014.

ECHIM, C.; MAES, J.; GREYT, W. DE. Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks. **Fuel**, v. 93, p. 642–648, 2012.

EZE, V. C.; HARVEY, A. P.; PHAN, A. N. Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. **Fuel**, v. 140, p. 724–730, 2015.

FOCKE, W. W. et al. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 94, p. 227–233, 2012.

FU, J. et al. Storage and oxidation stabilities of biodiesel derived from waste cooking oil. **Fuel**, v. 167, p. 89–97, 2016.

FURLAN, P. Y. et al. Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR. **Spectroscopy Letters**, v. 43, n. 7-8, p. 580–585, 2010.

GHAZAVI, M. A.; FALLAHIPANAH, M.; JESHVAGHANI, H. S. A feasibility study on beef tallow conversion to some esters for biodiesel production. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, p. 2–5, 2013.

GABRIEL, M.; FILHO, R. **Cardanol e Eugenol modificados**: uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão.2010. p.1-22. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraiba, 2010.

GAVAMUKULYA, Y. et al. Phytochemical screening, anti-oxidant activity and in vitro anticancer potential of ethanolic and water leaves extracts of Annona muricata (Graviola). **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 7, n. S1, p. S355–S363, 2014.

GOLDEMBERG, J. et al. Ethanol learning curve - The Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, p. 301–304, 2004.

GOUVEIA DE SOUZA, A. et al. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265–273, 2004.

HOSHINO, T.; IWATA, Y.; KOSEKI, H. Oxidation stability and risk evaluation of biodiesel. **Thermal Science**, v. 11, n. 2, p. 87–100, 2007.

JAESCHKE, D. P.; MARCZAK, L. D. F.; MERCALI, G. D. Evaluation of non-thermal effects of electricity on ascorbic acid and carotenoid degradation in acerola pulp during ohmic heating. **Food Chemistry**, v. 199, p. 128–134, 2016.

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

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

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154–163, 2014.

JIMÉNEZ-ZAMORA, A.; DELGADO-ANDRADE, C.; RUFIÁN-HENARES, J. A.

Antioxidant capacity, total phenols and color profile during the storage of selected plants used for infusion. **Food Chemistry**, v. 199, p. 339–346, 2016.

KADE, I. J. et al. Sun-drying diminishes the antioxidative potentials of leaves of Eugenia uniflora against formation of thiobarbituric acid reactive substances induced in homogenates of rat brain and liver. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 60, n. 4-5, p. 365–371, 2008.

KIM, G. S. et al. Muricoreacin and murihexocin C, mono tetrahydrofuran acetogenins, from the leaves of Annona muricata. **Phytochemistry**, v. 49, n. 2, p. 565–571, 1998.

KIVEVELE, T. T. et al. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1244–1248, 2011.

KMIECIK, D. et al. Stabilisation of phytosterols by natural and synthetic antioxidants in high temperature conditions. **Food Chemistry**, v. 173, p. 966–971, 2015.

KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. **Inform**, v. 12, n. March 1912, p. 103–107, 2001.

KNOTHE, G. et al. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005. v. 1

KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by 1H-NMR and effect of contact area with air. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 6, p. 493–500, 2006.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel.** São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KUMAR, R.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–881, 2016.

KUSS, V. V. et al. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013–1020, 2015.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.

LIMA, J. R. D O. et al. Biodiesel of tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1718–1723, 2008.

LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020–1031, 2011.

LIU, J. et al. Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. **Fuel**, v. 178, p. 23–36, 2016.

LIU, R. H. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinaions of phytochemicals. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 78, p. 3–6, 2003.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MAIA, E. C. R. et al. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750–1755, 2011.

MANDAL, S.; DAHUJA, A.; SANTHA, I. M. Lipoxygenase activity in soybean is modulated by enzyme-substrate ratio. **Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology**, v. 23, n. 2, p. 217–220, 2014.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO – NaOH , MgO – KOH and MgO – CeO2 as solid basic catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 212, p. 23–30, 2013.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

MASIBO, M.; HE, Q. Major mango polyphenol and their potential significance to human health. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 7, n. 4, p. 309–19, 2008.

MESSIAS, K. L. D. S. Dossiê Antioxidantes. **Food Ingredients Brasil**, v. 6, p. 16–31, 2009.

MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 593–605, 2008.

MOURE., A. et al. Natural Antioxidants from residual source. **Food chemistry**, v. 72, p. 145–171, 2001.

NATURWISSENSCHAFTEN, D. DER. **Photo-oxidation and weathering of LDPE studied by surface and bulk analysis**. 2012. p.101. These (Doktor der Naturwissenschaften). Disponivel em: < https://depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/3797/1/Dokument_19.pdf > .

NICOLETTI, G. et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 205–213, 2015.

OGBU, I. M.; AJIWE, V. I. E. FTIR studies of thermal stability of the oils and methyl

esters from Afzelia africana and Hura crepitans seeds. **Renewable Energy,** v. 96, 2016.

OLIVEIRA, A. L. et al. Volatile compounds from pitanga fruit (Eugenia uniflora L.). **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 1–5, 2006.

OLIVEIRA, L. E. et al. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 155–160, 2013.

PAHL, G. **Biodiesel***:* Growing a New Energy Economy. White River Junction, VT: Chelsea Green Publishing Company, 2005. Disponível em: <https://www.amazon.com/Biodiesel-Growing-New-Energy-Economy/dp/1933392967> Acesso:19 de set. 16.

PIAZZA, G. J.; FOGLIA, T. A.; NUÑEZ, A. Soybean Lipoxygenase-Promoted Oxidation of Free and Esterified Linoleic Acid in the Presence of Deoxycholate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 1045–1049, 1996.

PINHEIRO, I.; LUIS, S.; FERREIRA, C. Revisão. v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335–340, 2005.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em ??leos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.

RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3393–3398, 2010.

RAWAT, D. S. et al. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643–655, 2015.

RODRIGUES, M. L. et al. Cinética da degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciênc. rural**, v. 43 , n. 8, p. 1509–1515, 2013.

ROLEIRA, F. M. F. et al. Plant derived and dietary phenolic antioxidants: Anticancer

properties. **Food Chemistry**, v. 183, p. 235–258, 2015.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Acerola and cashew apple as sources of antioxidants and dietary fibre. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 2227–2233, 2010.

SARIN, A. et al. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271–1275, 2009.

SELVAM, D. J. P.; VADIVEL, K. Performance and Emission Analysis of DI Diesel Engine Fuelled with Methyl Esters of Beef Tallow and Diesel Blends. **Procedia Engineering**, v. 38, p. 342–358, 2012.

SERRANO, M.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel : In fl uence of feedstock , commercial additives and puri fi cation step. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 135–141, 2013.

SHAHABUDDIN, M. et al. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 616–622, 2012.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid Oxidation: Measurement Methods. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, n. 3, p. 357–385, 2005.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1740–1742, 2008.

SILVA, G. F.; CAMARGO, F. L.; FERREIRA, A. L. O. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 407–413, 2011.

SIQUEIRA, L. F. S.; LIMA, K. M. G. Trends in Analytical Chemistry A decade (2004 – 2014) of FTIR prostate cancer spectroscopy studies : An overview of recent advancements. v. 82, p. 208–221, 2016.

SPACINO, K. R. et al. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 366–370, 2015.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

SUBISSI, A. et al. Comparative Evaluation of Some Pharmacological. v. 36, p. 135–148, 1980.

SUN, S. et al. Three new anti-proliferative Annonaceous acetogenins with mono-tetrahydrofuran ring from graviola fruit (Annona muricata). **Bioorganic and Medicinal**

Chemistry Letters, v. 24, n. 12, p. 2773–2776, 2014.

VASCONCELOS, G.; GAR, D. F.; JIMENEZ, P. **Bioacti ve compounds and health benefits of exotic tr opical red** – black berr ies. v. 5, 2013.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. **Energy Reports**, v. 2, p. 8–13, 2016.

WANG, Y.; PENGZHAN LIU, S. O.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 184–188, 2007.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel.pdf. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 35, p. 136–153, 2014.

ZULETA, E. C.; RIOS, L. A.; BENJUMEA, P. N. Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 96–101, 2012.

VANDRAMINI, A. L.A.; TRUGO, L. C**. Phenolic compounds in acerola fruit** (Malpighia punicifolia, L.), 2004. Disponvel em: <http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v15n5/21955.pdf> Acesso: 17 jul. 16.