



# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE MACAÚBA NA PRESENÇA DE ANTIOXIDANTES

## OXIDATIVE STABILITY OF MACAÚBA BIODIESEL IN THE PRESENCE OF ANTIOXIDANTS

Fernanda Santana Gato<sup>1</sup>  
\*Michelle Budke Costa<sup>1</sup>  
Fernando Reinoldo Scremin<sup>1</sup>  
Jeiciane Souza<sup>1</sup>  
Juliana Cortez<sup>1</sup>  
Eduardo Eyng<sup>1</sup>  
Melissa Budke Rodrigues<sup>1</sup>

Recibido el 6 de junio de 2017; Aceptado el 16 de octubre de 2018

### Abstract

*This work aimed to evaluate the oxidative process of macaúba biodiesel, in the absence and presence of the antioxidants butyl hydroxytoluene (BHT) and  $\beta$ -naphthol. Samples with 0, 100, 500, 1000 and 5000 ppm of BHT were prepared which were subjected to the thermal degradation test for a period of 6 hours at 150°C and the oven test at 65°C for 30 days. Samples with 1000 and 5000 ppm of  $\beta$ -naphthol were prepared and subjected to the accelerated test. All the samples were analyzed through the acid, peroxide, iodine and infrared spectroscopy indices. The results showed that the presence of BHT was able to minimize the oxidation in the biodiesel only at the concentration of 5000 ppm, while the  $\beta$ -naphthol could inhibit the oxidation at both the 1000 ppm and the 5000 ppm concentrations.*

**Keywords:**  $\beta$ -naphthol, oxidative process, thermal degradation..

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

\* Autor correspondente: Av. Brasil, 4232 – Bairro Parque Independência, Medianeira, Paraná. 85884-000, Brasil.

Email: [michellebudke@gmail.com](mailto:michellebudke@gmail.com)

## Resumo

Este trabalho objetivou avaliar o processo oxidativo do biodiesel de macaúba, na ausência e na presença dos antioxidantes butil hidroxitolueno (BHT) e  $\beta$ -naftol. Foram preparadas amostras com 0, 100, 500, 1000 e 5000 ppm de BHT que foram submetidas ao teste de degradação térmica por um período de 6 horas a 150°C e ao teste em estufa a 65°C por 30 dias. Amostras com 1000 e 5000 ppm de  $\beta$ -naftol foram preparadas e submetidas ao teste acelerado. Todas as amostras foram analisadas através dos índices de acidez, peróxido, iodo e espectroscopia de infravermelho. Os resultados demonstraram que a presença de BHT conseguiu minimizar a oxidação no biodiesel apenas na concentração de 5000 ppm, enquanto que o  $\beta$ -naftol conseguiu inibir a oxidação tanto na concentração de 1000 ppm como na de 5000 ppm.

**Palavras chave:**  $\beta$ -naftol, processo oxidativo, degradação térmica.

---

## Introdução

O biodiesel detém uma posição de destaque entre os biocombustíveis, devido ao fato desse biocombustível ser oriundo de fontes renováveis e por apresentar características semelhantes ao óleo diesel de petróleo (Gato, 2016; Oliveira *et al.*, 2008; Meher *et al.*, 2006). As oleaginosas são as principais matéria primas empregadas na produção de biodiesel. Entre as oleagenosas, pode-se citar a Macaúba, uma palmeira nativa de florestas tropicais presente em diferentes regiões da América do Sul (Navarro-Díaz *et al.*, 2014). Dessa palmeira, podem ser extraídos óleos com características importantes para serem empregados na produção de biodiesel (Pires *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2016). Entretanto, o biodiesel possui uma problemática que consiste na sua elevada tendência em sofrer oxidação. Esta característica está associada ao fato desse combustível ser oriundo de matérias primas constituídas por altos teores de ácidos graxos insaturados, o que o torna propício a sofrer oxidação (Jakeria *et al.*, 2014; Luque *et al.*, 2008; Knothe 2005).

Durante este processo oxidativo ocorre a formação de subprodutos de decomposição, como ácidos, aldeídos, alcoóis, cetonas e hidrocarbonetos (Bobbio, 2001; Jakeria *et al.*, 2014; Monyem e Van Gerpen, 2001). A presença desses produtos pode modificar as propriedades do biodiesel afetando diretamente sua qualidade, comprometendo o seu desempenho e a durabilidade do motor, além de diminuir a sua estabilidade oxidativa (Jakeria *et al.*, 2014; Wazilewski *et al.*, 2013).

O uso de antioxidantes em biodiesel é visto como uma alternativa para impedir ou minimizar o processo oxidativo, reduzindo a velocidade de oxidação e aumentando o período de indução dos derivados de ácidos graxos (Jakeria *et al.*, 2014, Shah *et al.*, 2009, Rashed *et al.*, 2016). O principal grupo de antioxidantes são os antioxidantes primários, que são compostos fenólicos que agem na inativação dos radicais livres através da doação de átomos de hidrogênio (Simic e Jovanovic, 1994; Ramalho e Jorge, 2006; Shahidi, 2005).

O butil hidroxitolueno (BHT) assim como seus derivados são considerados como antioxidantes promissores, pois vem demonstrando bons resultados em inibir o processo oxidativo em estudos envolvendo biodiesel. (Oliveira *et al.*, 2014, Luo *et al.*, 2012; Sarin *et al.*, 2010; Lapuerta *et al.*, 2012; Karavalakis *et al.*, 2011). Neste sentido, derivados do naftaleno, como o  $\beta$ -naftol também possuem atividade antioxidante e seu efeito como antioxidante sintético em gasolina vem sendo investigado (Dantas *et al.*, 2008).

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) recomenda que a análise de estabilidade oxidativa seja realizada conforme a norma européia EN 14112 (EN, 2003) que emprega o método de teste acelerado Rancimat. Entretanto, além do Rancimat, existem métodos para avaliar esse parâmetro, como o método PetroOXY, Active Oxygen Method (AOM), método de estufa e degradação térmica acelerado (Frankel, 1993). Muitos desses métodos são empregados juntamente com a submissão das amostras a análise de parâmetros como índice de acidez, peróxido e iodo (Angelo e Jorge, 2008; Ferrari e Souza, 2009; Borsato *et al.*, 2014; Christensen e McCormick, 2014). Isso pode ser explicado, pois durante a oxidação algumas propriedades como o índice de iodo (II), índice de acidez (IA) e índice de peróxido (IP), podem ser alteradas e a partir da análise desses parâmetros pode-se obter informações a respeito da estabilidade oxidativa do biodiesel (Hoekman *et al.*, 2012; Yaakob *et al.*, 2014).

O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é considerado de grande relevância e desse modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel proveniente do óleo de amêndoa da macaúba.

## Metodologia

### Materiais e Reagentes

O óleo de amêndoa de macaúba foi adquirido da Cooperativa Central do Cerrado. O catalisador usado, ácido p-toluenossulfônico 95% (Sulfonac ATS 95), foi adquirido da empresa Sisterquímica. Os demais reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

### Reação de transesterificação

Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados 500 g de óleo até atingir a temperatura de 65°C. Uma solução de 57.5 g de catalisador (ácido p-toluenossulfônico 95% (Sulfonac ATS 95) e de 175 mL de metanol (razão molar óleo:metanol 1:6) foram preparados separadamente. A mistura foi adicionada ao óleo pré-aquecido que permaneceu sob sistema de refluxo por um período de 265 minutos. Após o período de reação, o conteúdo do balão foi transferidos para um funil de separação onde a camada inferior contendo glicerol e as impurezas foram drenadas. A camada superior sofreu um processo de lavagem usando 40 mL (2 x 20 mL) de água destilada a 50°C.

### Caracterização do óleo, biodiesel e das amostras degradadas

As caracterizações foram realizadas através das análises físico químicas de índice de acidez (ASTM 2011), índice de peróxido (AOCS, 1998) e índice de iodo (EN 14111). Todas as análises foram realizadas em triplicata. As amostras também foram submetidos a análise de espectroscopia de infravermelho conduzida em um espectrofotômetro PerkinElmer Frontier, utilizando modulo ATR (Attenuated Total Reflectance), a faixa espectral observada foi de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 16 espectros (Gato, 2016).

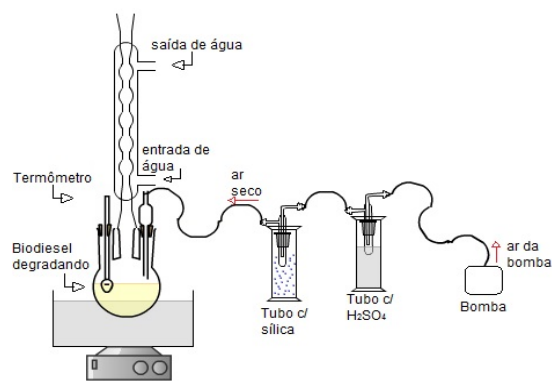
O teor de éster do biodiesel foi determinado através da análise termogravimétrica, executada em um termoanalisador PerkinElmer, modelo STA 6000. A amostra foi acondicionada em um cadinho de platina e aquecida até  $500^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto e com um fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mLmin}^{-1}$ , a temperatura inicial da análise foi de  $50^{\circ}\text{C}$  (Gato, 2016).

### Composição de ácidos graxos

A caracterização do perfil de ácidos graxos utilizou o método de esterificação descrita por Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo de gás (Perkin Elmer 680, USA) equipado com detector de ionização de chamas (FID) e coluna capilar ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ , Elite Wax, Varian). A temperatura da coluna foi programada para início em  $65^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $170^{\circ}\text{C}$ , seguido pela taxa de aquecimento de  $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $220^{\circ}\text{C}$ . A quantidade de amostra injetada foi de  $1\mu\text{L}$  com um Split de 50:1. A temperatura do injetor foi de  $230^{\circ}\text{C}$  com uma vazão do gás de arraste de  $1.30\text{ mL min}^{-1}$  de hélio. O detector de ionização em chama (FID) operou na temperatura de  $220^{\circ}\text{C}$  e com vazão de  $450\text{ mLmin}^{-1}$  para o ar sintético e  $45\text{ mLmin}^{-1}$  para o hidrogênio. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção do padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco 23, Sigma–Aldrich).

### Teste acelerado de degradação térmica

O teste acelerado de degradação térmica foi conduzido em um sistema de aquecimento conforme Figura 1.



**Figura 1.** Esquema utilizado para a degradação do biodiesel

Pesou-se em um becker uma concentração pré-determinada de antioxidante onde foi adicionado 45 g de biodiesel. Após a dissolução do antioxidante no biodiesel, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo, sob aquecimento e banho de óleo de 150°C por um período de 6 horas (Gato, 2016).

#### Teste de oxidação em estufa

Pesou-se em um becker uma concentração pré-determinada de antioxidante, no qual foi adicionado 45 g de biodiesel. Após a dissolução do antioxidante no biodiesel, a mistura foi transferida para um frasco âmbar de 100 mL devidamente identificado e armazenado em estufa. Esse teste foi executado por um período de 30 dias em uma temperatura de 65°C. Foram retiradas amostras no 15º e no 30º dia. As amostras foram submetidas às análises de índice de acidez, peróxido, iodo e espectroscopia de infravermelho (Gato, 2016).

### Resultados e Discussões

#### Caracterização do óleo de amêndoa da macaúba

A caracterização físico-química do óleo e do biodiesel foi realizada pelas análises de índices de acidez, peróxido e iodo (Gato, 2016). Os resultados dessas análises encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados das análises dos índices de acidez, peróxido e iodo para o óleo de amêndoa da Macaúba.

Análises	Óleo	Biodiesel
Índice de Acidez (mgKOH/g)	6.57±0.13	0.81±0.39
Índice de Peróxido (meq/Kg)	3.76±0.64	2.07±0.81
Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100)	26.69±1.48	39.85±0.33

O valor para o índice de acidez são influenciados por fatores como a forma que é realizada a colheita, o amadurecimento, armazenamento e a realização de processos de secagem do fruto, bem como as formas de extração do óleo, podem influenciar no IA de óleo. O valor obtido para o índice de acidez de 6.57 mgKOH/g para o óleo da amêndoa da macaúba, é superior ao IA de 1.16 mgKOH/g encontrado por Silva et al (2016) e inferior ao valor relatado por Souza *et al.* (2013) de 8.5 mgKOH/g também para o óleo proveniente da amêndoa da macaúba (Gato, 2016). Valores elevados de IA podem indicar a presença de ácidos graxos livres no óleo e no biocombustível. (Chang *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2016).

Já o índice de peróxido o valor encontrado está em conformidade com o especificado pela resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), onde é estabelecido um limite máximo para IP em óleos refinados de 10 meq/Kg. Valores baixos para IP indicam que o óleo

apresenta boa qualidade (Souza *et al.*, 2013). Para o biodiesel, a ANP não considera esse parâmetro em suas especificações (Gato, 2016).

O índice de iodo indica o grau de insaturação presente em uma amostra (Knothe 2002; Lima e Gonçalves, 1994) e pode ser relacionado à estabilidade oxidativa (Knothe 2002). Assim, óleos e biodiesel que apresentam II elevados possuem maior tendência em sofrer oxidação (Kumar *et al.*, 2012; Hoekman *et al.*, 2012; Shimamoto *et al.*, 2015). Dessa forma, observando o perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de amêndoa de macaúba, verifica-se que este é composto por ácidos graxos insaturados e saturados, sendo o ácido oleico (ácido graxo insaturado), predominante com 38.59% (Tabela 2). O teor total de ácidos graxos insaturados presentes no óleo é de 43.6%. Quanto maior o teor de ácidos insaturados maior a tendência do óleo em sofrer oxidação (Gato, 2016).

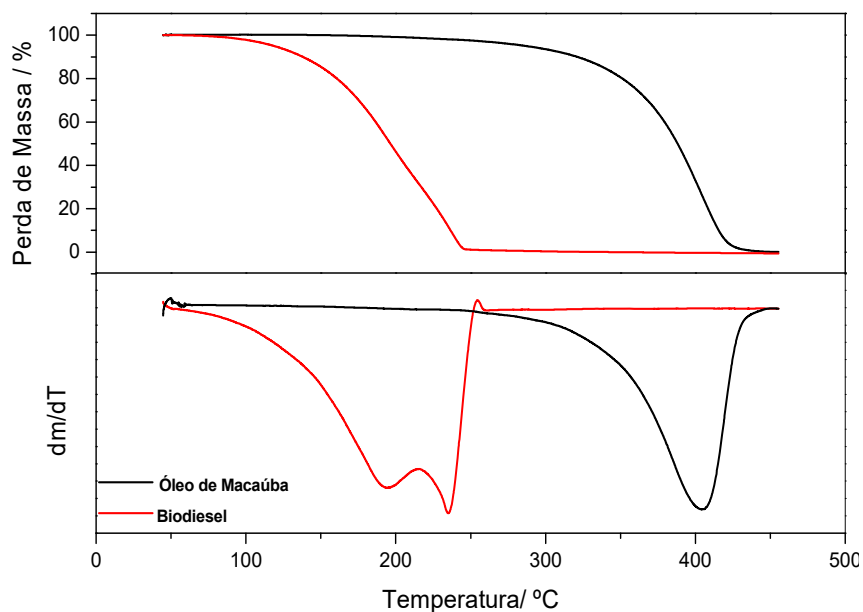
**Tabela 2.** Composição de ácidos graxos do óleo de amendoa de macaúba

Ácido Graxo (%)	Retenção (min)	MassaMolar	Valor Encontrado (%)
Ácido Láurico (C12:0)	14.973	200.32	27.9
Ácido Mirístico (C14:0)	19.423	228.37	10.77
Ácido Palmítico (C16:0)	25.640	256.43	10.65
Ácido Esteárico (C18:0)	30.163	284.48	5.47
Ácido Oleico (C18:1n-9)	30.666	282.46	38.59
Ácido Linoléico (C18:2n-6)	31.501	288.44	4.12
Total de ácidos graxos saturados			56.4%
Total de ácidos graxos insaturados			43.6%

### Análise Termogravimétrica

Pela análise das curvas termogravimétricas (TG), observa-se que o início da degradação do óleo de amêndoa da macaúba ocorre em 348°C, determinado pela interseção das retas adjacentes as regiões lineares da curva de TG (temperatura onset,  $T_{onset}$ ). Este óleo apresenta ao menos um processo de degradação, correspondente a degradação dos triglicerídeos. Pelo pico da curva de análise térmica diferencial observa-se o máximo de degradação desse processo em 401°C ( $T_{max}$ ) (Gato, 2016).

Pelo termograma do biodiesel pode-se observar que este apresenta temperatura inicial de degradação em 146°C ( $T_{onset}$ ), com ao menos dois processos de degradação. Sendo o primeiro associado à decomposição e/ou volatilização dos ésteres metílicos com menor peso molecular e o segundo relacionado aos ésteres com maior massa molecular que apresentam ponto de ebulição mais elevado. O máximo de degradação foi identificado no primeiro processo em 193°C e no segundo em 234°C (Figura 2) (Gato, 2016).



**Figura 2.** TG e DTG do óleo e biodiesel da macaúba.

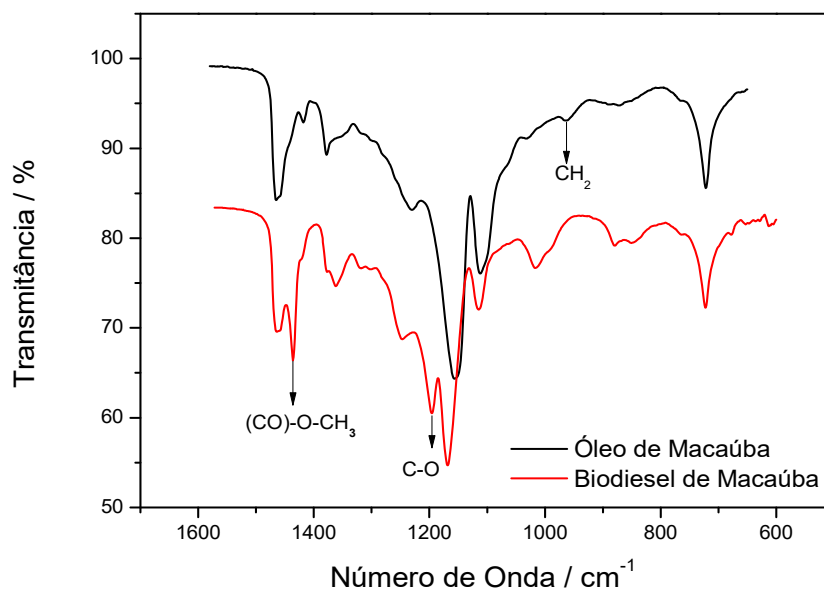
Em relação à estabilidade térmica, foi possível verificar que o óleo da macaúba apresenta uma estabilidade térmica maior que a do biodiesel. Isso porque o óleo se mostra estável até 348°C. A partir dessa temperatura começa a degradação desse composto. Já o biodiesel apresenta uma temperatura inicial de degradação inferior (Gato, 2016).

A análise termogravimétrica também foi utilizada para determinar a taxa de conversão dos ésteres no biodiesel. Essa determinação pode ser realizada com base na faixa de temperatura de volatilização do óleo e dos seus ésteres transesterificados e na identificação de eventos presentes no perfil termogravimétrico da amostra. Desse modo foi verificado um teor de ésteres para o biodiesel obtido de 98%, atendendo assim o limite mínimo especificado pela ANP (Gato, 2016).

#### Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho

No espectro do biodiesel e do óleo da amêndoa de macaúba, pode ser verificado bandas de absorção do grupo funcional C=O (carbonila) e uma absorção axial média do grupo funcional C=O–C–O (éster) nas regiões de 1750 cm<sup>-1</sup> e 1220 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Os grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> da cadeia carbônica dos ésteres foram confirmados pelas bandas nas regiões de 3000 cm<sup>-1</sup> e 720 cm<sup>-1</sup> (Santos, 2008).

Comparando o espectro dos ésteres metílicos com o óleo da amêndoa de macaúba (Figura 3), foi possível observar pequenos deslocamentos bem como pequenas diferenças de intensidade nas bandas de absorção na região entre 660 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 3.** Espectro do Óleo e do Biodiesel de Macaúba na região entre 660  $\text{cm}^{-1}$  a 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Na região em 1168  $\text{cm}^{-1}$ , que identifica uma das principais alterações presentes nos ésteres metílicos. No óleo aparece uma banda em 1159  $\text{cm}^{-1}$  e após a transesterificação este sinal é dividido em dois, que são visíveis em 1168 e 1195  $\text{cm}^{-1}$ , sendo este último equivalente a uma banda de estiramento de CO de um éster (Gato, 2016).

Observou-se na região de 960  $\text{cm}^{-1}$  presente no óleo, banda referente a vibração simétrica fora do plano do CH<sub>2</sub> dos triglicerídeos e a banda em 1435  $\text{cm}^{-1}$  no biodiesel, que está relacionada com a vibração de deformação do grupo éster metílico.

#### Teste acelerado de degradação térmica com BHT – Análises Físico-Químicas

Amostras de biodiesel contendo 0, 100, 500, 1000 e 5000 ppm de BHT foram preparadas e submetidas ao teste acelerado de degradação. Após o período de degradação as amostras foram submetidas a análises de IA, IP e II (Tabela 3). A formação de produtos como peróxidos e ácidos durante a degradação, faz com que os índices de acidez e peróxido sofram um aumento (Canakci *et al.*, 1999; Bouaid *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2012; Das *et al.*, 2009). O rompimento das ligações dos ésteres metílicos de ácidos graxos, provoca a formação de ácidos graxos livres no biodiesel, fato este que também contribui para a elevação do IA (Bouaid *et al.*, 2007). Observa-se que, comparando a amostra BHT0 com as demais amostras degradadas com antioxidante, à medida que a concentração de BHT aumenta ocorre uma diminuição no IA. O ensaio BHT5000 realizado com a adição de 5000ppm de BTH foi o que apresenta o menor IA (Gato, 2016).



**Tabela 3.** Resultados das análises dos ensaios submetidos aos testes acelerado de degradação térmica.

Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Peróxido (meq/Kg)	Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g)
B100 (1)	1.81±0.39	2.07±0.81	39.85±0.33
BHT0 (2)	27.78±0.42	57.61±3.27	17.13±2.06
BHT100 (3)	26.79±0.14	90.55±1.73	15.67±0.49
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-3.56	+57.18	-8.52
BHT500 (4)	23.05±1.97	75.80±1.41	5.15±1.35
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-17.03	+31.57	-69.93
BHT1000 (5)	21.6±0.54	91.33±3.41	8.91±0.93
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-22.24	+58.53	-47.98
BHT5000 (6)	2.70±0.07	20.26±0.10	30.03±0.81
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-90.28	-64.83	+75.31

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação. (2) Biodiesel degradado sem BHT (3) Biodiesel degradado com 100 ppm de BHT (4) Biodiesel degradado com 500 ppm de BHT (5) Biodiesel degradado com 1000 ppm de BHT (6) Biodiesel degradado 5000 ppm de BHT.

Em relação ao índice de iodo, a degradação do biodiesel faz com que o seu grau de insaturações diminua, resultando assim em menores valores para esse parâmetro (Bouaid *et al.*, 2007; Naz *et al.*, 2004). As insaturações presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos são rompidas durante a oxidação, desse modo espera-se que a presença de antioxidante nas amostras, retardem o processo oxidativo, causando um aumento no índice de iodo. Esse fato foi verificado apenas para a amostra BHT5000 quando comparada com a amostra BHT0. Além disso, apenas no BHT5000 foi possível verificar um menor IP (Gato, 2016).

#### Teste de oxidação em estufa – Análises Físico-Químicas

As concentrações com os melhores resultados obtidos no teste acelerado foram empregadas no teste de oxidação em estufa. Foram submetidas a esse teste as amostras na ausência de BHT e na presença de 5000 ppm do antioxidante. Os resultados para os parâmetros de índice de acidez, peróxido e iodo, para as amostras do teste em estufa estão apresentadas na Tabela 4 (Gato, 2016).

**Tabela 4.** Resultados das análises dos ensaios submetidos aos testes em estufa.

Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Peróxido (meq/Kg)	Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g)
B100 (1)	1.81±0.39	2.07±0.81	39.85±0.33
BHT0 – 15 dias (2)	3.55±0.01	210.50±3.27	25.59±3.17
BHT5000 – 15 dias (3)	2.97±0.03	1.49±0.09	36.85±0.04
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-16.34	-99.29	+44.00
BHT0 - 30 dias (4)	5.72±0.09	244.36±1.67	27.73±0.72
BHT5000 – 30 dias (5)	2.48±0.12	1.56±0.21	49.93±0.47
Variação em relação ao Biodiesel (1)	-56.64	-99.36	+80.06

*Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação. (2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT por um período de 15 dias. (3) Biodiesel degradado com 5000ppm de BHT por um período de 15 dias. (4) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT por um período de 30 dias. (5) Biodiesel degradado com 5000 ppm de BHT por um período de 30 dias.*

Ao comparar os ensaios sem antioxidante (BHT 15 dias e BHT 30 dias) que foram sujeitos ao teste de estufa, com o ensaio que não passou por tal processo (B100), observa-se um aumento nos valores de índice de acidez e peróxido, e redução no índice de iodo (Gato, 2016). Isso ocorre devido a formação de ácidos e peróxidos e o rompimento das insaturação durante a oxidação (Bouaid *et al.* 2007; Santos *et al.*, 2012; Das *et al.*, 2009; Naz *et al.*, 2004).

Comparando os resultados para os ensaios com adição de 5000 ppm de BHT (15 e 30 dias) com os ensaios sem a adição de BHT (15 e 30 dias), percebe-se que as amostras com antioxidante apresentam menores valores de IA e IP, e maiores valores de II (Tabela 4).

#### Teste acelerado x teste em estufa

Tanto o método do teste acelerado de degradação térmica como o do teste de oxidação em estufa, mostraram-se eficazes em proporcionar a oxidação do biodiesel. Isso pode ser confirmado pela variação nos resultados dos parâmetros analisados, ao comparar as amostras que foram sujeitas aos testes na ausência de antioxidantes e a amostra que não passou pelo teste (Gato, 2016).

Em ambos os testes foi observado um aumento no índice de acidez e aumento no índice de peróxido. Contudo, no teste acelerado observa-se um valor bem mais elevado para o IA enquanto que para o teste em estufa o valor mais elevado foi para o IP. Essa diferença na variação dos resultados para os parâmetros de IA e IP, pode ser associada às distintas condições com que os testes são executados. No teste acelerado ocorre a injeção de ar diretamente na amostra por 6 horas contínuas, em uma temperatura superior a empregada no teste em estufa. Essas circunstâncias aceleram e forçam a oxidação da amostra de maneira mais rápida. Além disso, como os peróxidos são produtos instáveis, elevadas temperaturas favorecem a sua decomposição que resulta na formação de outros produtos como os ácidos, aumentando assim, o índice de acidez para as amostras degradadas nesse teste (Gato, 2016).

Entretanto, no teste em estufa, a amostra não sofre injeção de ar e foi executado a uma temperatura de 65°C que favorece a formação dos peróxidos. Além disso, as condições do teste proporcionam a amostra uma oxidação mais lenta, fazendo com que os peróxidos levem mais tempo para se decompor, favorecendo os elevados valores para o IP no teste de estufa.

Em relação ao uso do butil hidroxitolueno, em ambos os métodos foi possível verificar a ação desse composto em impedir a oxidação no biodiesel. Para avaliar a oxidação do biodiesel de macaúba com o antioxidante  $\beta$ -naftol foi definido o emprego do método acelerado de degradação térmica (Gato, 2016).

#### Teste acelerado de degradação térmica com $\beta$ -naftol

Amostras de biodiesel na presença de  $\beta$ -naftol foram submetidas ao teste acelerado de degradação térmica nas concentrações de 1000 e 5000 ppm. Na Tabela 5 estão representados os resultados das análises do teste de degradação com  $\beta$ -naftol (Gato, 2016).

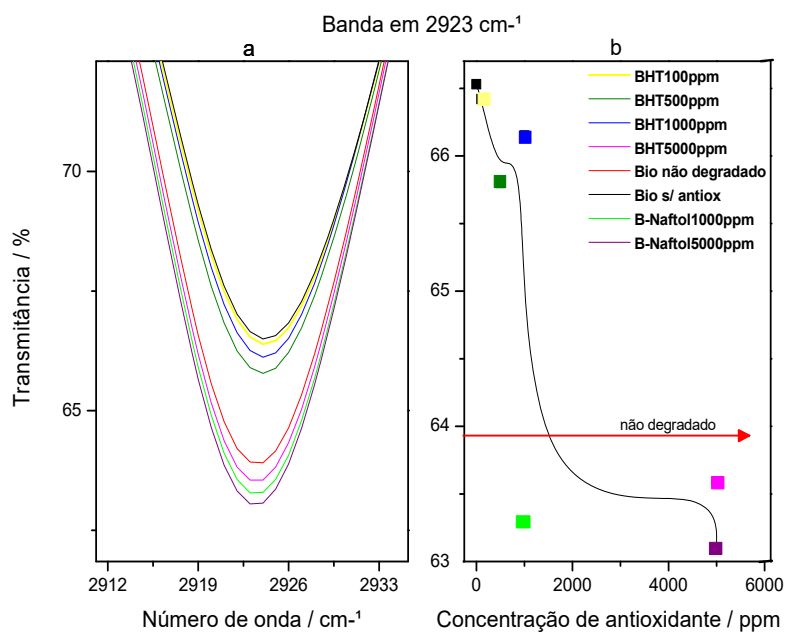
As amostras degradadas apresentaram maior índice de acidez e índice de peróxido, com exceção da amostra de 5000 ppm e menores valores de II. Ao analisar as amostras degradadas na presença de  $\beta$ -naftol, observa-se que as duas concentrações empregadas apresentaram resultados semelhantes. Foram observadas reduções nos valores de IA e IP e aumento no II nas duas concentrações utilizadas, em relação a amostra degradada na ausência do antioxidante.

Conceição *et al.* (2007) relataram uma diminuição na intensidade das bandas próximo a 3007  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento da ligação CH=CH, e 724  $\text{cm}^{-1}$  deformação angular fora do plano de tais ligações, quando o biodiesel sofre oxidação. A menor absorvância verificada nessas bandas indica uma diminuição das insaturações presentes no biodiesel. Essa redução também foi verificada nos espectros de alguns ensaios submetidos ao teste acelerado demonstrado nas Figuras 4 e 5 (Gato, 2016).

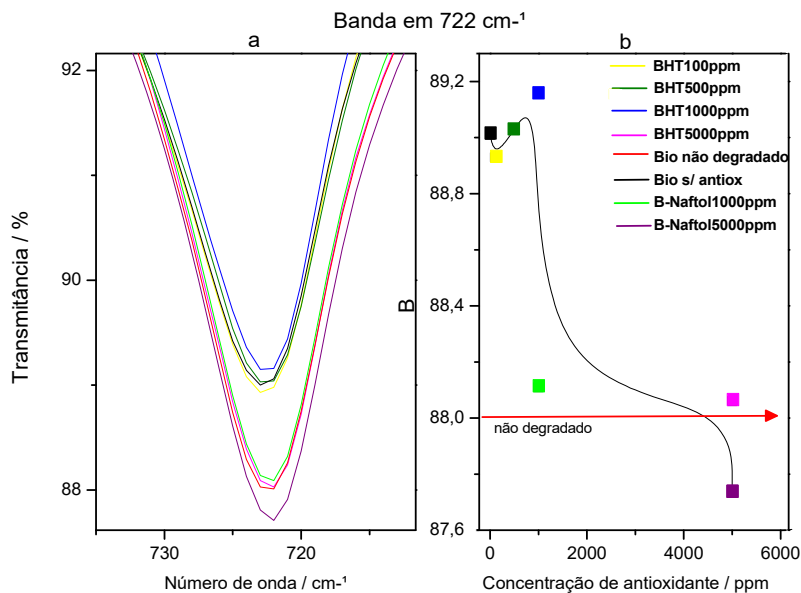
**Tabela 5.** Resultados das análises dos ensaios submetidos aos testes com  $\beta$ -naftol.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de lodo* (g <sub>l</sub> /100g)
B100 (1)	1.81±0.39	2.07±0.81	39.85±0.33
$\beta$ -naftol 0(2)	27.78±0.42	57.61±3.27	17.13±2.06
$\beta$ -naftol 1000 (3)	3.44±0.25	14.40±1.11	37.16±0.74
Varição em relação ao Biodiesel (1)	-87.62	-75.00	+116.92
$\beta$ -naftol 5000 (4)	3,52±0,05	1.12±0.10	37.80±0.21
Varição em relação ao Biodiesel (1)	-87,33	-98.05	+120.66

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante  $\beta$ -naftol.(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 1000 ppm de  $\beta$ -naftol.(4) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de  $\beta$ -naftol.



**Figura 4.** (a) Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e  $\beta$ -naftol e do ensaio não oxidado na região de 2900 a 2050 cm<sup>-1</sup> (b) Relação da transmittância da banda em 2923 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento da ligação CH=CH com as diferentes concentrações de BHT e  $\beta$ -naftol.



**Figura 5.** Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e  $\beta$ -naftol e do ensaio não oxidado na região de 740 a 700  $\text{cm}^{-1}$  (b) Relação da transmitância da banda em 722  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular da ligação CH=CH com as diferentes concentrações de BHT e  $\beta$ -naftol.

Observa-se que o ensaio degradado sem antioxidante apresenta bandas menos intensas em 2923  $\text{cm}^{-1}$  e 722  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento e deformação angular da ligação CH=CH quando comparado ao ensaio que não foi degradado, demonstrando assim uma redução das insaturações do biodiesel. Essa diminuição na intensidade das bandas ocorre quando o biodiesel sofre oxidação (Gato, 2016).

Verifica-se também, em ambas regiões do espectro, que as amostras contendo  $\beta$ -naftol (1000 e 5000 ppm) e BHT (5000 ppm) são as que apresentam os menores valores de transmitância (maior absorvância), o que indica um processo oxidativo menos intenso nessas amostras, demonstrando assim a capacidade de inibir a oxidação. Além disso, tais ensaios apresentam comportamento semelhante ao ensaio não degradado (Gato, 2016).

### Conclusão

O biodiesel da amêndoa da Macaúba sintetizado, apresenta um intenso comportamento oxidativo quando submetido a testes de oxidação sem a adição de antioxidantes, apresentando alterações nos seus parâmetros de índices de acidez, peróxido e iodo.

O teste acelerado e o teste em estufa demonstraram ser eficientes em proporcionar a oxidação do biodiesel. Entretanto, as diferentes condições reacionais empregadas em cada teste, fazem com que os parâmetros de IA e IP variem de formas distintas.

O BHT apresentou uma maior capacidade em inibir a oxidação do biodiesel de amêndoa da macaúba na concentração de 5000 ppm, fato esse que foi demonstrado tanto no teste acelerado como no teste em estufa. No entanto, através do teste acelerado, o antioxidante  $\beta$ -naftol se mostrou eficaz na inibição da oxidação do biodiesel na concentração de 1000 e 5000 ppm.

Entre os dois antioxidantes testados, o  $\beta$ -naftol foi o que apresentou os melhores resultados tanto na concentração de 1000 ppm como na de 5000 ppm, demonstrando assim um maior potencial de antioxidação. A amostra com 5000 ppm de  $\beta$ -naftol apresentou menores valores de IP e maior valor de II, o IA encontrado foi baixo porém um pouco superior a da amostra com BHT. Entretanto, dentre as amostras oxidadas na presença dos dois antioxidantes, a amostra contendo 1000 ppm de  $\beta$ -naftol apresentou os menores valores de IA e IP e maiores de II, assemelhando-se aos resultados encontrados para o biodiesel não degradado B(100).

### Agradecimento

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a CAPES.

### Referências bibliográficas

- ANP, Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2014) Estabelece a Especificação do Biodiesel e as Obrigações Quanto Ao Controle Da Qualidade a Serem Atendidas Pelos Diversos Agentes Econômicos Que Comercializam O Produto Em Todo Território Nacional. Resolução ANP N° 45 de Agosto de 2014. Acesso em Mai 2017, disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2005) Regulamento Técnico para Óleos vegetais, Gorduras vegetais e Creme vegetal, Resolução nº 270 de 22 de setembro de 2005. Acesso em Mai 2017, disponível em: [http://www.oliva.org.br/pdf/RDC\\_270\\_2005\\_oleos\\_gorduras\\_vegetais\\_azeite\\_de\\_oliva.PDF](http://www.oliva.org.br/pdf/RDC_270_2005_oleos_gorduras_vegetais_azeite_de_oliva.PDF).
- Angelo, P. M., Jorge, N. (2008) Avaliação Do Óleo de Girassol Adicionado de Antioxidantes Sob Estocagem. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **28**, 498–502.
- AOCS, American Oil Chemists Society (1998) Official methods and recommended practices of the AOCS, 5a ed., American Oil Chemists Society, Champaign, IL., 1200 pp.
- ASTM, American Society for Testing and Materials (2011) Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D664-11ae1.
- Bobbio, P. A., Florinda, O. B. (2001). *Química Do Processamento de Alimentos*. 3rd ed. Varela. São Paulo.
- Borsato, D., Cini, J. R. M., Silva, H. C., Coppo, R. L., Angielli, K. G., Moreira, I., Maia, E. C. R. (2014). Oxidation Kinetics of Biodiesel from Soybean Mixed with Synthetic Antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of Activation Energy. *Fuel Processing Technology*, **127**, 111–16.
- Bouaid, A., Mercedes, M., José, A. (2007) Long Storage Stability of Biodiesel from Vegetable and Used Frying Oils. *Fuel*, **86**, 2596–2602.
- Canakci, M., Monyem, A., Van Gerpen, J. (1999) Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel. *American Society of Agricultural Engineers*, **42**, 1565–72.
- Chang, J. S. Cheng, J. C., Ling, T. R., Chern, J. M., Wang, G. B., Chou, T. C., Kuo, C. T. (2017) Low Acid Value Bio-Gasoline and Bio-Diesel Made from Waste Cooking Oils Using a Fast Pyrolysis Process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **73**, 1–11.
- Christensen, E., McCormick R., (2014) Long-Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Fuel Processing Technology*, **128**, 339–48.

- Conceição, M. M., Fernandes, V. J., Araújo, A. S., Farias, M. F., Santos, I. M. G., Souza, A. G. (2007) Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels* **21**, 1522–27.
- Dantas, M. S. G., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., D'Ornellas, C. V. (2008) Antioxidative Efficiency of Novel B-Naphthol Derivatives in Storage Assays of Cracked Naphtha. *Fuel*, **87**, 3445–3454.
- Das, L. M., Bora, D. K., Pradhan, S., Naik, M. K., Naik, S. N. (2009) Long-Term Storage Stability of Biodiesel Produced from Karanja Oil. *Fuel*, **88**(11): 2315–18.
- EN, European Standards. (2003) *EN 14111: Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Iodine Value*, European Committee for Standardization, Berlin, 2003.
- EN, European Standards. (2003) *EN 14112: Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test)*, European Committee for Standardization, Berlin, 2003.
- Ferrari, R. A., Souza, W. L. (2009) Avaliação Da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol Com Antioxidante. *Química Nova*, **32**, 106–11.
- Frankel, E. N. (1993) In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. *Trends in Food Science & Technology*, **4**, 221–25.
- Gato, F. S. (2016) *Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de biodiesel de macaúba (Acrocomia Aculeata)*, Tese de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 121 pp.
- Hiane, P. A., Ramos, M. M., Ramos, M. I. L., Macedo, M. L. R. (2005) Óleo Da Polpa E Amêndoa de Bocaiúva, Acrocomia Aculeata (Jacq.) Lodd. Caracterização E Composição Em Ácido Graxos. *Brazilian Journal of Food Technology*, **8**, 256–59.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M. (2012) Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 143–69.
- Jakeria, M. R., Fazal, M. A., Haseeb, A. S. M. A. (2014) Influence of Different Factors on the Stability of Biodiesel: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**, 154–63.
- Jiang, X., Li, S., Xiang, G., Li, Q., Fan, L., He, L., Gu, K. (2016) Determination of the Acid Values of Edible Oils via FTIR Spectroscopy Based on the O-H Stretching Band. *Food Chemistry*, **212**, 585–89.
- Karavalakis, G., Hilari, D., Givalou, L., Karonis, D., Stournas, S. (2011) Storage Stability and Ageing Effect of Biodiesel Blends Treated with Different Antioxidants. *Energy*, **36**, 369–74.
- Knothe, G. (2002). Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79**, 847–54.
- Knothe, G. (2005) Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. *Fuel Processing Technology*, **86**, 1059–70.
- Kumar, R., Bansal, V., Patel, M. B., Sarpal, A. S. (2012) <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Determination of the Iodine Value in Biodiesel Produced from Algal and Vegetable Oils. *Energy & Fuels*, **26**, 7005–8.
- Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J., Ramos, Á., Álvarez, B. (2012) Effect of the Test Temperature and Anti-Oxidant Addition on the Oxidation Stability of Commercial Biodiesel Fuels. *Fuel* **93**, 391–96.
- Lima, J. R., Gonçalves, L. A. G. (1994) Parâmetros de Avaliação Da Qualidade de Óleo de Soja Utilizado Para Fritura. *Química Nova*, **17**, 392–96.
- Lobo, I. P., Ferreira, S. L. C., Cruz, R. S. (2009) Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, **32**, 1596–1608.
- Luo, M., Zhang, R. Y. Zheng, Z. Wang, J. L., Ji, J. B. (2012) Impact of Some Natural Derivatives on the Oxidative Stability of Soybean Oil Based Biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23**, 241–46.
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. (2008). Biofuels: A Technological Perspective. *Energy & Environmental Science*, **1**(5), 542.
- Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N. (2006) Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification - A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248–68.
- Monyem, A., Van Gerpen, J. H. (2001) The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions. *Biomass and Bioenergy*, **20**, 317–25.

- Navarro-Díaz, H. J., Gonzalez, S. L., Irigaray, B., Vieitez, I., Jachmanián, I., Hense, H., Oliveira, V. J. (2014) Macauba Oil as an Alternative Feedstock for Biodiesel: Characterization and Ester Conversion by the Supercritical Method. *The Journal of Supercritical Fluids*, **93**, 130–37.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844613003720>.
- Naz, S., Sheikh, H., Siddiqi, R., Sayeed, S. A. (2004) Oxidative Stability of Olive, Corn and Soybean Oil under Different Conditions. *Food Chemistry*, **88**, 253–59.
- Oliveira, F. C. C., Suarez, P. A. Z., Santos, W. L. P. (2008) Biodiesel: Possibilidades E Desafios. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*, **28**, 3.
- Oliveira, R. S., Silva, E. A., Rodrigues, P. R. P., Souza, S. N. M. (2014) Avaliação Da Ação Antioxidante De Produtos Naturais No Biodiesel B100 ( Glycine Max ). *ENGEVISTA*, **16**, 410–19.
- Pires, T. P., Souza, E. S. Kuki, K. N., Motoike, S. Y. (2013) Ecophysiological Traits of the Macaw Palm: A Contribution towards the Domestication of a Novel Oil Crop. *Industrial Crops and Products*, **44**, 200–210.
- Ramalho, V. C., J. N. (2006) Antioxidantes Utilizados Em Óleos, Gorduras E Alimentos Gordurosos. *Quimica Nova*, **29**, 755–60.
- Rashed, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Rahman, M. M., Imdadul, H. K., Rashedul, H. K. (2016) Study of the Oxidation Stability and Exhaust Emission Analysis of Moringa Olifera Biodiesel in a Multi-Cylinder Diesel Engine with Aromatic Amine Antioxidants. *Renewable Energy*, **94**, 294–303.
- Santos, J. R. J. (2008) *Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 117 pp.
- Santos, G., Trindade, M. A., Ferreira, V. S., Oliveira, L. C. S., Nova, P. C. C., Arruda, E. J. (2012) Influência de Corantes Na Estabilidade Oxidativa de Amostras de Biodiesel Influence of Dyes in Oxidative Stability of Samples of Biodiesel. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, **3**, 153–58.
- Sarin, A., Singh, N. P., Sarin, R., Malhotra, R. K. (2010) Natural and Synthetic Antioxidants: Influence on the Oxidative Stability of Biodiesel Synthesized from Non-Edible Oil. *Energy*, **35**(12), 4645–48.
- Shah, R., Mahajan, D., Patel, S., Ball, J., Colantuoni, V., Maraj, R. (2009) Oxidation Stability in Biodiesel: A Brief Review of Current Technology. *BIODIESEL Magazine*.
- Shahidi, F. (2005) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. John Wiley & Sons. New Jersey, 3616 pp.
- Shimamoto, G. G., Favaro, M. M. A., Tubino, M. (2015) Simple Methods via Mid-IR or 1 H NMR Spectroscopy for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **26**, 1431–37.
- Silva, L. N., Cardoso, C. C., Pasa, M. D. V. (2016) Synthesis and Characterization of Esters from Different Alcohols Using Macauba Almond Oil to Substitute Diesel Oil and Jet Fuel. *Fuel*, **166**, 453–60.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115010753>.
- Simic, M. G., Jovanovic, S. V. (1994) Inactivation of Oxygen Radicals by Dietary Phenolic Compounds in Anticarcinogenesis. In Ho1, C. T., Osawa, T., Huang, M. T., Rosen, R. T. *Food Phytochemicals for Cancer Prevention II*, ACS Symposium Series eBooks, 20–32.
- Souza, F. G., Rodrigues, F. M., Silva, L. G., Rodrigue, M. (2013) Extração Artesanal E Caracterização Do Óleo de Macaúba (Acrocomia Aculeata) Em Dois Estágios de Maturação. *Enciclopédia Biosfera*, **9**(16) 1118.
- Souza, G. K., Scheufele, F. B., Pasa, T. L. B., Arroyo, P. A., Pereira, N. C. (2016) Synthesis of Ethyl Esters from Crude Macauba Oil (Acrocomia Aculeata) for Biodiesel Production, *Fuel*, **165**, 360–66.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611501073X>
- Wazilewski, W. T., Bariccatti, R. A., Martins, G. I., Secco, D., Souza, S. N. M.; Rosa, H. A., Chaves, L. I., (2013) Study of the Methyl Crambe (Crambe Abyssinica Hochst) and Soybean Biodiesel Oxidative Stability. *Industrial Crops and Products*, **43**, 207–12.
- Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Surya U. K., Mohammed, A. P. (2014) A Review on the Oxidation Stability of Biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **35**, 136–53.