Serviço Público Federal
Ministério da Educacão
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

AVALIAÇÃO DA AÇÃO DO EXTRATO DE GENGIBRE EM BIODÍESEL DE SOJA: COMPARAÇÃO COM ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

Rafael Cardoso Rial

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Campo Grande - 2014

Unidade XI - Instituto de Química - UFMS
Cidade Universitária, s/n. Caixa Postal 549. Telefone/Fax (67) 3345-7009 (67) 3345-7010
CEP: 79070-900 Campo Grande-MS
http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

Serviço Público Federal
Ministério da Educacão
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

AVALIAÇÃO DA AÇÃO DO EXTRATO DE GENGIBRE EM BIODÍESEL DE SOJA: COMPARAÇÃO COM ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

Rafael Cardoso Rial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química)

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Campo Grande - 2014

Unidade XI - Instituto de Química - UFMS
Cidade Universitária, s/n. Caixa Postal 549. Telefone/Fax (67) 3345-7009 (67) 3345-7010
CEP: 79070-900 Campo Grande-MS
http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

Aos meus pais

Aparecido e Vera, com amor,

dedico;

AGRADECIMENTOS

→ A Deus, pela benção e por, a cada dia, conceder-me uma nova oportunidade;

→ Aos meus pais Aparecido e Vera pela dedicação e amor que sempre proporcionaram à minha vida;

→ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Viana pela orientação, amizade, paciência e incentivo ao meu crescimento profissional;

→ À Mestranda Gemima por realizar os ensaios TG/DTG e pela ajuda na interpretação dos resultados. Ao Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira por permitir que fossem realizadas tais análises;

→ À Professora Dra. Neli Kika Honda por emprestar o rota-evaporador e ceder, gentilmente, os "frasquinhos" para coleta das frações das colunas cromatográficas;

→ Às técnicas do laboratório de RMN, Luciana e Edilene, pelos espectros de RMN, arquivos e ensinamentos sobre a técnica;

→ Aos professores participantes da banca examinadora que, gentilmente, aceitaram participar da avaliação deste trabalho;

→ Aos meus familiares pelo apoio e carinho;

→ Aos meus amigos pela amizade, força e incentivo;

→ Aos amigos do LABCOM, Leandro, Marcelo, Mayara, Joyce, Osmar e Francisco pela amizade, bate-papo e companheirismo durante todo o tempo, dentro e fora do laboratório;

→ Aos professores, técnicos e funcionários do Instituto de Química/UFMS que contribuíram direta ou indiretamente não somente para a realização deste trabalho, mas também na construção da minha formação;

→ A CAPES pela bolsa concedida.

“Não é o mais forte que sobrevive,
nem o mais inteligente,
mas o que melhor se adapta
às mudanças”
(Leon C. Megginson)

Rial, Rafael C., Avaliação da Ação do Extrato de Gengibre em Biodíesel de Soja: Comparação com Antioxidantes Comerciais, Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande, 24 de Fevereiro de 2014.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição, no biodiesel, do extrato diclorometano obtido a partir dos rizomas do Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), bem como comparar os resultados obtidos com os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ. O extrato diclorometano de gengibre (EDG) foi preparado e submetido à coluna de sílica gel, permitindo o isolamento dos antioxidantes [6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol e [6]-shogaol, principais constituintes que apresentam considerável atividade antioxidante que tiveram suas estruturas identificadas por RMN ^{1}H e ^{13}C. O biodiesel metílico de soja (BMS) utilizado foi produzido em nosso laboratório. Os comportamentos térmicos do extrato, dos antioxidantes isolados, antioxidantes sintéticos e do biodiesel produzido foram avaliados utilizando as técnicas de TG/DTG. As adições de EDG e do BHT e TBHQ foram realizadas em proporções crescentes em relação à massa do extrato: massa do biodiesel metílico e as amostras foram armazenadas sob mesmas condições e estudadas durante tempo de armazenamento de até noventa dias, utilizando TG/DTG e o método Rancimat®, para que fosse possível avaliar a ação da adição destes antioxidantes em inibir e/ou retardar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel. Após os 90 dias de armazenamento, a amostra BAN-4 foi a que apresentou a maior temperatura inicial de decomposição. Já com relação à estabilidade oxidativa, as amostras com adições de EDG também apresentaram valor superior ao mínimo regulamentado pela ANP, confirmando assim a ação dos antioxidantes presentes no EDG no controle das reações de oxidação do BMS.

Palavras-chave: antioxidantes naturais, gengibre, biodiesel, estabilidade oxidativa.

Rial, Rafael C., Evaluation of Action Extract Ginger Soy Biodiesel: Comparison with Commercial Antioxidants, Dissertation (MSc in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul - Campo Grande, February 24th, 2014.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the effect of adding in biodiesel, the dichloromethane extract obtained from rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe), and compare the results obtained with the synthetic antioxidant BHT and TBHQ. The dichloromethane extract of ginger (EDG) was prepared and subjected to a silica gel column, allowing the isolation of antioxidants [6]- gingerol [8]- gingerol , [10]- gingerol and [6]- shogaol , major constituents exhibit considerable antioxidant activity that had their structures identified by 1H and 13C NMR . The methyl soybean biodiesel (BMS) used was produced in our laboratory. The thermal behavior of the extract, antioxidants isolated, synthetic antioxidants and biodiesel produced were evaluated using the techniques of TG / DTG. The additions and EDG BHT and TBHQ were performed in increasing proportions in relation to the mass of extract: weight of methyl biodiesel and the samples were stored under the same conditions and studied during storage time of up to ninety days using TG / DTG and method Rancimat ®, to make it possible to evaluate the effect of adding these antioxidants to inhibit and/or delay the oxidative stability of biodiesel samples. After 90 days of storage, the BAN-4 sample showed the higher initial decomposition temperature. In relation to oxidative stability, samples with additions of EDG also showed higher than regulated by ANP minimum value, thus confirming the action of antioxidants in the EDG control of oxidation reactions of BMS.

Keywords: natural antioxidants, ginger, biodiesel oxidative stability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da Produção Total de Derivados Energéticos do Petróleo.....22
Figura 2 - Gráfico das Reservas de Petróleo Provadas em 2012 (bilhões de barris).....23
Figura 3 - Gráfico da Participação Mundial (%).....23
Figura 4 - Mapa da Diversidade Brasileira de Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel 30
Figura 5 - Participação das Matérias-Primas utilizadas na produção de Biodiesel no Brasil (%).....31
Figura 6 - Gráfico das Matérias - Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel (B100) 31
Figura 7 - Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo 32
Figura 8 – Esquema em Etapas da Reação de Transesterificação 33
Figura 9 - Esquema Geral do Mecanismo de Auto-Oxidação. 37
Figura 10 – Estruturas Químicas dos Principais Antioxidantes Sintéticos.....39
Figura 11 – Estruturas Químicas dos Tocoferóis.....41
Figura 12 - Esquema do Ensaio de Estabilidade à Oxidação pelo método Rancimat 44
Figura 13 - Gráfico gerado pelo software do Rancimat®.....44
Figura 14 - Gráfico da TG (vermelho) e da DTG (azul).....45
Figura 15 - Titulador Potenciométrico Automático AT-500N 49
Figura 16 - Titulador de Karl Fisher Coulométrico MKC-610.....50
Figura 17 - Densímetro Digital da Anton Paar, modelo DMA - 4500M.....51
Figura 18 - Equipamento automático de Medição do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio AFP - 101 da TANAKA.....52
Figura 19 - Rancimat Biodiesel 873.....52
Figura 20 - Equipamento TG - Q50 da TA Instruments.....53
Figura 21 - Amostras de BMS com adição de EDG.....54
Figura 22 - Amostras de BMS com adição de BHT e TBHQ.....54
Figura 23 - Amostras de BMS com adições de (A) EDG e (B) com BHT e TBHQ, durante o período de armazenamento.....55
Figura 24 - Cromatogramas das frações 8-13 e 26-39 obtidas a partir do fracionamento do EDG.....57
Figura 25 - Estrutura Química do 10-gingerol.....59
Figura 26 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 10-gingerol.....60

Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 10-gingerol 60
Figura 28 - Estrutura Química do 6-shogaol.....61
Figura 29 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 6-shogaol 62
Figura 30 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 6-shogaol 62
Figura 31 - Estrutura Química do 8-gingerol.....64
Figura 32 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 8-gingerol.....65
Figura 33 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 8-gingerol 65
Figura 34 - Estrutura Química do 6-gingerol.....66
Figura 35 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 6-gingerol.....67
Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 6-gingerol 67
Figura 37 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do Óleo de Soja (OSJ) 69
Figura 38 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do Biodiesel Metílico de Soja (BMS) 69
Figura 39 - Gráfico gerado pelo software do Rancimat®.....73
Figura 40 - Curvas TG/DTG do (A) - Biodiesel Metílico de Soja, (B) - Extrato Diclorometano de Gengibre, (C) - 6-gingerol, (D) - 8-gingerol. 76
Figura 41 - Curvas TG/DTG do (E) – 10-gingerol, (F) – 6-shogaol, (G) - TBHQ, (H) – BHT. 77
Figura 42 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 24 horas de Armazenamento. 81
Figura 43 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 15 Dias de Armazenamento.....81
Figura 44 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 30 dias de Armazenamento.....82
Figura 45 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 45 dias de Armazenamento.....82
Figura 46 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 60 Dias de Armazenamento.....83
Figura 47 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 90 Dias de Armazenamento.....83
Figura 48 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 24 Horas de Armazenamento. 86

Figura 49 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 15 Dias de Armazenamento. 87
Figura 50 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 30 Dias de Armazenamento. 87
Figura 51 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 45 Dias de Armazenamento. 88
Figura 52 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 60 Dias de Armazenamento. 88
Figura 53 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 90 Dias de Armazenamento. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de Algumas Oleaginosas com Potencial para Obtenção de Biodiesel.....29
Tabela 2 - Eluentes utilizados no fracionamento do extrato diclorometano de gengibre.....47
Tabela 3 - Sistema de Eluentes Utilizados no Fracionamento da Fração 8-13.....58
Tabela 4 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 10-gingerol.....59
Tabela 5 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 6-shogaol.....61
Tabela 6 - Sistema de Eluentes Utilizados no Fracionamento da Fração 26-39.....63
Tabela 7 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 8-gingerol.....64
Tabela 8 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 6-gingerol.....66
Tabela 9 - Parâmetros Fisíco-Químicos Analisados do Biodiesel Metílico de Soja (BMS) 74
Tabela 10 - Temperaturas inicial e final de decomposição térmica obtidos por TG/DTG.....75
Tabela 11 - Estabilidade Oxidativa do BMS sem e com adições de EDG durante o período de armazenamento.....79
Tabela 12 - Dados Termogravimétricos do BMS sem e com adições de EDG durante o período de armazenamento.....80
Tabela 13 - Estabilidade Oxidativa do BMS sem e com adições de BHT e TBHQ durante o período de armazenamento.....84
Tabela 14 - Dados Termogravimétricos do BMS sem e com adições de BHT e TBHQ durante o período de armazenamento.....85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Obtenção do 10-gingerol e 6-shogaol 58
Esquema 2 - Obtenção do 8-gingerol e 6-gingerol 63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOEt – Acetato de Etila

ANP – Agência Nacional do Petróleo

Aprobio – Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil

ASTM – American Society for Testing and materials

B100 – Biodiesel no teor de 100% de pureza

bep – barril equivalente de petróleo

BHA - 2,3-t-butil-4-metil-metoxifenol

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

BMS – Biodiesel Metilico de Soja

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

$CDCl_3$ – Clorofórmio Deuterado

CH_2Cl_2 – Diclorometano

CH_4 – Metano

$CHCl_3$ – Clorofórmio

CO_2 – Gás Carbônico

EDG – Extrato Diclorometano de Gengibre

EN – European Normalization

GEE – Gases do efeito estufa

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

Hex – Hexano

HFC – Hidrofluorcarbonetos

MeOH – Metanol

$MgSO_4$ – Sulfato de Magnésio

N_2O – Óxido Nitroso

NBR – Norma Brasileira

OSJ – Óleo de Soja

OVEG – Programa de Óleos Vegetais

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PFC – Perfluorcarbonetos

PG - 3, 4,5-ácido triidroxibenzóico-propilgalato

PI – Período de Indução

PM – Peso Molecular

PROBIODIESEL – Programa de Fomento ao Biodiesel

PRODIESEL – Programa de Substituição do Óleo Diesel

RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN ^{1}H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

rpm – rotações por minuto

SF_6 – Hexafluoretos de Enxofre

TBHQ - Terc-Butilhidroquinona

TG/DTG – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

UV – Ultra-Violeta

SUMÁRIO

RESUMO ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

LISTA DE FIGURAS ..... **iii**

LISTA DE TABELAS ..... **vi**

LISTA DE ESQUEMAS ..... **vii**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... **viii**

INTRODUÇÃO **15**

OBJETIVOS **19**

2.1 - Objetivo geral **20**

2.2 - Objetivos específicos **20**

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA **21**

3.1 - O óleo diesel **22**

3.2 – Reservas Mundiais de Petróleo - Situação Atual **23**

3.3 – Considerações Ambientais - O Efeito Estufa **24**

3.4 – Fontes Alternativas de Energia **25**

3.5 – Os Óleos Vegetais **26**

Os óleos vegetais como combustível 26

3.6 – O Biodiesel **27**

3.6.1 – O Biodiesel no Brasil 28

3.6.2 – Matérias Primas 29

3.7 – Obtenção do Biodiesel **32**

3.7.1 - A Transesterificação 32

3.7.2 – Etanol x Metanol 33

3.7.3– Catalisadores 34

3.8 – Qualidade do Biodiesel 34

3.9 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel 35

3.9.1 – Reações Hidrolíticas 35

3.9.2 – Oxidação Enzimática 36

3.9.3 – Fotoxidação 36

3.9.4 – Autoxidação 36

3.10 – Os Antioxidantes 38

3.10.1 – Antioxidantes Sintéticos 38

3.10.2 – Antioxidantes Naturais 40

3.11 – O Gengibre 42

Os antioxidantes do gengibre 42

3.12 – Avaliação da estabilidade oxidativa pelo método RANCIMAT ® 43

3.13 –- Estudo termo analítico 45

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 46

4.1 - Extração e Isolamento dos antioxidantes 47

4.2 – Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel (BMS) 48

4.2.1 – Índice de Acidez 49

4.2.2 – Teor de Água 49

4.2.3 – Índice de Iodo 50

4.2.4 – Massa Específica a 20 °C 51

4.2.5– Ponto de Entupimento de Filtro a frio 51

4.2.6 - Estabilidade à oxidação 52

4.3 – Estudo Termogravimétrico preliminar 53

4.4 – Adições de Extrato de Gengibre no Biodiesel 53

4.5 – Adições dos Antioxidantes Sintéticos BHT e TBHT no Biodiesel 54

4.6 – Avaliações da ação dos antioxidantes durante o período de armazenamento 55

RESULTADOS E DISCUSSÕES 56

5.1 – Extração e Isolamento dos Antioxidantes Naturais 57

5.1.1 - Fração 8-13 58

5.1.2 - Fração 26-39 63

5.2 – Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel (BMS) 68

5.2.1 - Índice de Acidez 70

5.2.2 - Teor de Água 70

5.2.3 - Índice de Iodo 71

5.2.4 - Massa Especifica a 20° C 72

5.2.5 - Ponto de Entupimento de Filtro à Frio 72

5.2.6 - Estabilidade Oxidativa 73

5.3 - Estudos Termogravimétricos preliminares 74

5.4 – Adições dos Antioxidantes no BMS 78

5.5 - Estudo da ação dos antioxidantes naturais no BMS 78

5.5.1 – Estabilidade oxidativa 79

5.5.2 – Análise Termogravimétrica 79

5.6 - Estudo da ação dos antioxidantes sintéticos no BMS 84

5.6.1 – Estabilidade Oxidativa 84

5.6.2 – Análise Termogravimétrica 85

CONCLUSÃO 91

BIBLIOGRAFIA 93

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são as principais fontes fornecedoras para a crescente demanda por energia e esta exploração, cada vez maior, tem provocado à emissão de quantidades consideráveis de poluentes na atmosfera. Outro fator importante é que o aumento na utilização do petróleo gerou, nos últimos anos, uma preocupação quanto ao seu esgotamento. A atenção em relação às reservas e aos impactos ambientais causados, além do aumento no preço e a impossibilidade de renovação, motivaram o desenvolvimento de novas tecnologias para que fosse possível suprir a demanda de energia, de uma forma sustentável e renovável, sem que o desempenho das atividades fosse comprometido. Os biocombustíveis são uma opção e manifestam vantagens, quando comparados aos combustíveis fósseis.

O biodiesel apresenta todas estas características e é uma boa escolha para substituição parcial do óleo diesel, pois apresenta uma menor emissão de partículas, é menos tóxico, livre de enxofre e substâncias aromáticas, além de ter maior ponto de fulgor e ser biodegradável. (HAAS, 2001) (BAGLEY, *et al.*, 1998). O órgão que fiscaliza e regulamenta os combustíveis no Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e, segundo sua Resolução n.◦ 42/2004, o biodiesel é definido como "combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, observando atendimento ao Regulamento Técnico ANP n.◦ 4/2004".

Do ponto de vista econômico, o biodiesel estimula a produção agrícola e o desenvolvimento rural. Em relação ao seu desempenho, o biodiesel adapta-se facilmente ao motor diesel sem a necessidade de ajustes mecânicos. (PINTO, *et al.*, 2005) (MEHER, *et al.*, 2006) (MARQUES, *et al.*, 2008).

Várias oleaginosas são utilizadas na produção do biodiesel e sua utilização como matéria prima pode variar de acordo com a produção e disponibilidade da fonte vegetal em uma determinada região e/ou país. Dentre as fontes vegetais utilizadas estão a soja, algodão, canola, girassol, palma. (PINTO, *et al.*, 2005) (MEHER, *et al.*, 2006) (MARQUES, *et al.*, 2008). Para obtenção do biodiesel, o óleo contendo triacilglicerídeos é submetido à reação de transesterificação, utilizando um álcool, etanol ou metanol, na presença de um catalisador

ácido ou alcalino (RAMOS, *et al.*, 1999). Como subproduto da reação obtém-se a glicerina, que é amplamente empregada nas indústrias farmacêutica e cosmética.

Para que seja possível utilizar o biodiesel comercialmente, ele deve atender um conjunto de especificações e parâmetros de qualidade, segundo a Resolução n° 42/2004 da ANP, tais como índice de acidez, teor de água, índice de iodo, massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, dentre outros. Um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel é a estabilidade oxidativa – propriedade que está diretamente ligada à quantidade e ao tipo de ligações duplas existente nas cadeias dos ésteres presentes no biodiesel. Devido ao teor de insaturações dos ácidos graxos, presença de oxigênio, metais e temperatura, os processos oxidativos ocorrem durante o processo de armazenamento do biodiesel. Logo, a biodegradabilidade do biodiesel mostra a razão deste ter uma menor estabilidade química quando comparado ao diesel de origem mineral. A determinação desta propriedade é mensurar a resistência à oxidação do biodiesel ao ser submetido a uma corrente de ar aquecido por uma quantidade conhecida de amostra no equipamento Rancimat®. A oxidação dos ésteres produz produtos de baixa massa molecular que são depositados em uma solução aquosa ultrapura em que a condutividade é medida até que ocorra um aumento súbito. O tempo para que ocorra esse aumento é chamado de "tempo de indução" e quanto mais alto este valor, maior é a estabilidade do biodiesel. A ANP, através da Norma Europeia EN 14112, define a estabilidade oxidativa do biodiesel como tempo mínimo de indução de 6 horas para o surgimento dos primeiros produtos de oxidação.

Com o objetivo de conter ou retardar os processos oxidativos no biodiesel, algumas espécies químicas ou misturas destas têm sido amplamente pesquisadas com o objetivo de atender aos requisitos de qualidade. Os antioxidantes sintéticos empregados na indústria de óleos têm sido empregados no controle do processo oxidativo do biodiesel, devido à estrutura semelhante em relação aos óleos vegetais e gordura animal, trazendo como desvantagem o aumento no custo do produto final, além da descaracterização do biodiesel perante o ciclo do carbono.

Por outro lado, inúmeros trabalhos são encontrados na literatura relatando a presença de diversas substâncias com considerável atividade antioxidante presentes em

extratos de frutas, cereais, vegetais e especiarias. Os rizomas de gengibre apresentam importante atividade antioxidante devido à presença, em seus extratos, de gingeróis e shogaóis (ZANCAN, *et al.*, 2002) (SHUKLA, 2007), e destes, destacam-se o 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol e o 6-shogoal, sendo estes dois ultimos as substâncias que apresentaram uma maior atividade antioxidante (DUGASANIA, *et al.*, 2010).

Sendo assim, é de extrema importância a realização de estudos em que se avalie o comportamento da estabilidade do biodiesel com adições de antioxidantes para que se possa garantir que o consumidor final tenha um combustível de qualidade.

OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição do extrato diclorometano de gengibre no biodiesel metílico de soja, em quatro diferentes concentrações, durante o tempo de armazenamento de noventa dias, e comparar os resultados obtidos com amostras de biodiesel com adições de antioxidantes sintéticos armazenados sob as mesmas condições e pelo mesmo período.

2.2 - Objetivos específicos

- Obter o extrato diclorometano dos rizomas de gengibre (EDG);
- Purificar e identificar os antioxidantes [6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol e [6]-shogaol por RMN de ^{1}H e ^{13}C;
- Obter o biodiesel metílico de soja (BMS) através da reação de transesterificação a partir do Óleo de Soja (OSJ) e determinar algumas propriedades físico-químicas;
- Promover a avaliação da estabilidade térmica por Termogravimetria (TG/DTG) do extrato, antioxidantes e do biodiesel metílico de soja;
- Estudar as variações da estabilidade oxidativa do biodiesel com adições de extrato de biodiesel, durante o período de armazenamento, pelo método Rancimat® e por Termogravimetria (TG/DTG);
- Comparar os resultados obtidos com amostras de biodiesel metílico de soja aditivadas com os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT armazenados pelo mesmo período de tempo.

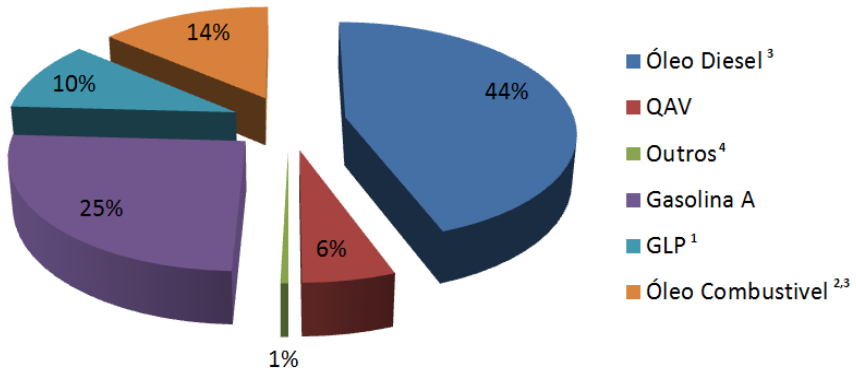
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - O óleo diesel

O óleo diesel, um combustível derivado do petróleo, é destilado entre 200°C e 400°C e contém, principalmente, moléculas de 12 a 24 átomos de carbono, classificados em parafínicos, oleofínicos, naftênicos e aromáticos, além da presença de traços de enxofre e nitrogênio. É utilizado em motores de combustão interna por compressão em automóveis, tratores, navios e locomotivas, e também na produção de energia. O motor a diesel tornou-se bastante utilizado devido ao seu rendimento, o tempo de vida útil, segurança de funcionamento e o baixo custo de manutenção.

Segundo a ANP, dentre do volume total de derivados do petróleo produzidos no Brasil, em 2011, o óleo diesel teve participação de 37,6%, cerca de 42,5 milhões m^3, um aumento de 2,7% em relação ao ano anterior.

Figura 1 - Gráfico da Produção Total de Derivados Energéticos do Petróleo



Fonte: ANP conforme Resolução ANP n° 17/2004 e Petrobras/Abast

Devido ao Brasil ter seu transporte principalmente por vias rodoviárias através de caminhões movidos a óleo diesel, o produto é o derivado propulsor do refino no país, produzido com rendimento médio em relação ao petróleo de 44% em volume, enquanto que, em outros países, esta relação situa-se entre 15 e 25% e os esquemas de refino são voltados para a produção da gasolina.

3.2 – Reservas Mundiais de Petróleo - Situação Atual

Os gráficos II e III abaixo mostram os vinte países onde estão localizadas as maiores reservas provadas de petróleo e suas participações no mercado consumidor mundial em 2012.

Figura 2 - Gráfico das Reservas de Petróleo Provadas em 2012 (bilhões de barris)

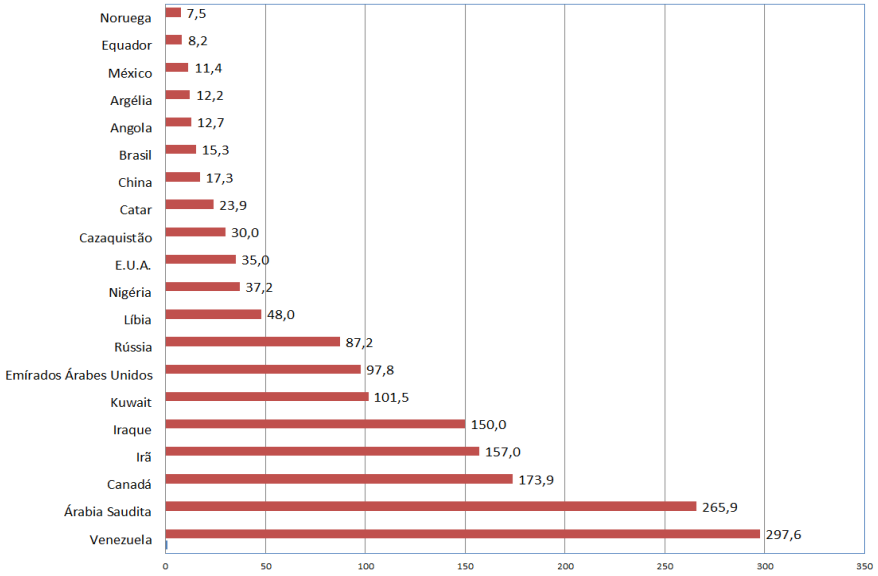
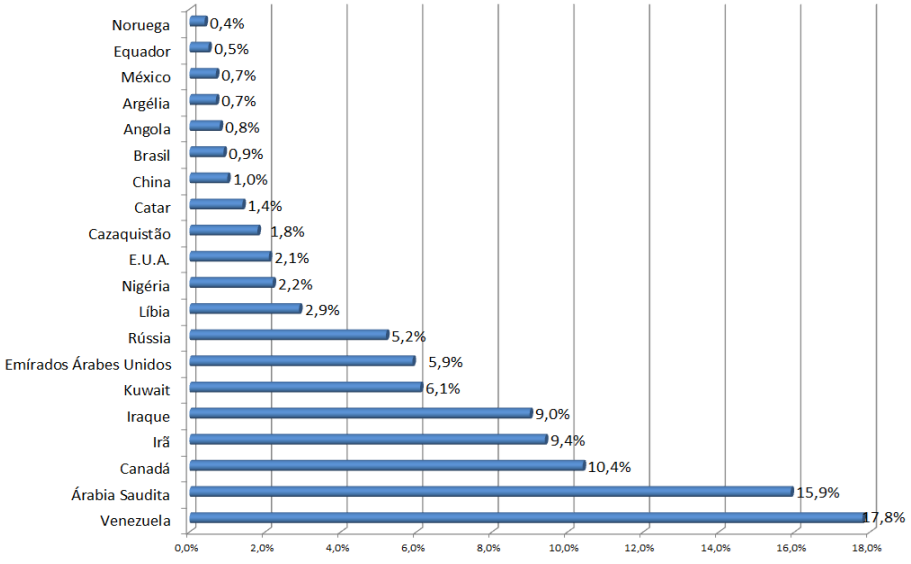


Figura 3 - Gráfico da Participação Mundial (%)



Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2013

As reservas globais de petróleo provadas totalizaram, no final de 2012, 1.668,9 bilhões de barris, sendo este volume suficiente para garantir a produção pelos próximos 52,9 anos, tomado como referência o consumo anual de 2012, que foi de aproximadamente 89,78 milhões de barris/dia. Entretanto, essa estimativa não leva em consideração o aumento anual no consumo.

Outro fator a ser considerado é que o crescente consumo de energias fósseis provoca um aumento na emissão e concentração de gases na atmosfera, levando a um aumento considerável na temperatura do planeta, o chamado efeito estufa. Como consequência em virtude desse aquecimento, são esperados inúmeros eventos climáticos, tais como a fusão das calotas polares, aumento do nível médio dos oceanos, propagação de doenças tropicais, migração e extinção da biodiversidade. Em virtude disso, a comunidade cientifica e os governos têm buscado formas para que estas catástrofes sejam evitadas (BANNAYAN, *et al.*, 2005) (BAIRD, 2002).

3.3 – Considerações Ambientais - O Efeito Estufa

De alguma maneira, todas as atividades sobre a Terra causam alterações no meio ambiente. Entretanto, com a dependência de fontes não renováveis de energia (petróleo, gás natural, carvão, etc.) há um grande lançamento dos gases que agravam estas mudanças, motivo pelo qual se acredita que esta seja a causa do aumento na temperatura da Terra.

Os gases de efeito estufa (GEE), definidos pelo protocolo de Kyoto, além do dióxido de carbono (CO_2) são o Metano (CH_4), o Óxido Nitroso (N_2O), os Hidrofluorcabonetos (HFCs), os Perfluorcarbonetos (PFCs) e o Hexafluoretos de Enxofre (SF_6). Esses gases absorvem e emitem radiação em comprimentos de onda do espectro de radiação infravermelho definidos devido a estrutura molecular, em que a absorção provoca o aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas que passam a irradiar no infravermelho (TOLENTINO e ROCHA-FILHO, 1998). Desta forma, os GEE absorvem grande parte da radiação, devolvendo a outra parte para o espaço. Com o aumento dos níveis desses gases na atmosfera, há uma retenção maior dessa radiação, alterando assim o balanço entre a quantia de radiação solar que incide e de radiação irradiada de volta, aquecendo

assim a superfície terrestre.

Consequentemente, a preocupação com o aumento do teor dos GEE na atmosfera começou a fazer parte de discussões internacionais, reunindo diversos países, principalmente aqueles que mais contribuem com as emissões destes gases. Alguns países assumiram um comprometimento com o controle e a redução destas emissões, direcionando ações de curto, médio e longo prazo, nas quais inclui-se a substituição dos combustíveis fosseis.

Sendo assim, como a demanda por petróleo tem crescido, a busca por maneiras de gerar e racionalizar seu uso, assim como a necessidade de criação de alternativas que permitam a sua substituição total e/ou parcial são de extrema importância. Alguns estudos propõem o emprego de biomassa para fins energéticos, dentre eles a sua utilização como combustível (COUTO, *et al*., 2004) (GOLDEMBERG, 2009). A biomassa compõe uma fonte renovável em que se utilizam os organismos biológicos como fontes para produção de energia: a cana de açúcar, o biogás (gás produzido através da biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânico), lenha, carvão vegetal e oleaginosas vegetais (soja, amendoim, dendê, mamona,...), entre outros. Estudos mostram a crescente utilização da biomassa perante a matriz energética atual, além de considerar que até o ano de 2050, seu uso deverá dobrar (FISCHER, *et al.,* 2001).

Uma excelente alternativa que tem mostrado crescente interesse é a utilização da biomassa para obtenção de combustível – os chamados biocombustíveis.

3.4 – Fontes Alternativas de Energia

As energias oriundas de fontes renováveis apresentam uma próspera, pois permitem um fornecimento de energia sustentável, além de causarem um menor impacto ambiental (menores emissões dos gases de efeito estufa) (DORIAN, *et al.,* 2006) (WIHERSAARI, 2005) (MCKENDRY, 2002) (PETERSON, *et al.,* 1991). A existência de fontes renováveis na matriz energética do Brasil é bastante expressiva, dentre elas a biomassa, pois, desde que não seja predatória, não provoca danos ao meio ambiente. Devido à grandiosa extensão

territorial e condições favoráveis de clima e solo, o Brasil é um dos poucos países que oferece a biomassa para exploração com fins alimentícios, químicos e energéticos.

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio a agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e socioambientais de difícil solução.

3.5 – Os Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são constituídos por quase totalmente por triacilglicerídeos, provenientes de fontes de lipídios renováveis e, dentre as inúmeras oleaginosas conhecidas, as mais tipicamente usadas são: soja, canola, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, entre outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

O óleo de soja possui 99% de triacilglicerídeos, dentre eles o ácido esteárico, linolênico, palmítico oleico e linoleico (MA e HANNA., 1999) (NETO, *et al.*, 2000).

Os óleos vegetais como combustível

Inúmeros estudos nas ultimas décadas foram realizados utilizando óleos vegetais *in natura* como combustíveis (NAG, *et al.*, 1995) (PIYAPORN, *et al*., 1996). Entretanto, esses estudos mostraram desvantagens, tais como: (I) a verificação de abundantes depósitos de carbono no motor; (II) danificação dos filtros de óleo e bicos injetores; (III) aparecimento de traços do combustível no lubrificante; (IV) diminuição da durabilidade do motor e (V) elevação com custo de manutenção.

Embora a utilização de óleos vegetais seja bastante conveniente do ponto de vista energético e ambiental, seu emprego direto em motores a diesel é bastante problemático. A causa destes problemas pode ser atribuída à oxidação dos triglicerídeos, que através de suas ligações duplas, conduzem à formação de depósitos, devido a alta viscosidade e a baixa

volatibilidade dos óleos vegetais, que provocam também danos aos motores do ciclo Diesel. (GOERING, *et al.*, 1984) (KOSSMEHL, *et al.*, 1998).

Desta forma, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com objetivo de amenizar estes problemas ou assemelhar as características do óleo com as do diesel, dentre elas a mais utilizada tem sido a reação de transesterificação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais a ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

3.6 – O Biodiesel

Através da lei n.◦ 11 097 de 13 de janeiro de 2005, a ANP definiu o Biodiesel como sendo: "*Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*". Na mesma lei, a definição para o Biodiesel foi: "*Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*".

O biodiesel é uma alternativa promissora para substituição do diesel - combustível derivado do petróleo. Devido ao seu caráter renovável, o produto é uma importante fonte de energia em longo prazo. Países como Argentina, EUA, Malásia, Franca e Itália já produzem o biodiesel em escala industrial. (BIODIESELBR, 2006)

O Biodiesel apresenta algumas vantagens quanto a sua utilização:

A) **Vantagens ecológicas**: Os motores de combustão que operam com biodiesel não emitem gases que contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. Durante a produção agrícola da matéria-prima usada na produção do biodiesel, as plantas captam CO_2 da atmosfera durante seu crescimento e, durante o processo de combustão nos motores, apenas uma parte do CO_2 é liberada, amenizando e controlando o "efeito estufa".

B) **Vantagens socioeconômicas:** Com a produção do biodiesel deverá crescer a demanda por matéria-prima oriunda de fontes agrícolas, o que deverá gerar

inúmeras oportunidades de emprego e renda para produtores rurais. Além disso, sua produção poderá acontecer próximo ao mercado consumidor, poupando recursos financeiros com seu transporte.

3.6.1 – O Biodiesel no Brasil

Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará desenvolvia pesquisas com o objetivo de encontrar meios alternativos de energia. Os resultados mostraram um combustível com propriedades semelhantes ao óleo diesel que era proveniente dos óleos vegetais, o biodiesel. Com a participação de algumas instituições de pesquisa, da Petrobrás e do Ministério da Aeronautica foi criado, em 1980, o PRODIESEL e, no ano de 1983, devido a alta nos preços do petróleo, o Governo Federal lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, em que foram testadas a utilização de biodiesel e misturas de combustivéis. Entretanto, apesar dos resultados destes testes mostrarem boas respostas quanto a sua utilização como combustivel, os altos custos de produção, comparados ao óleo diesel, impediram seu emprego em escala comercial. Em 2002, com a preocupação do Governo Federal em reduzir sua importação e com a alta dos preços do óleo diesel, o Ministério de Ciência e Tecnologia lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL com objetivo de fortalecer e ampliar as tecnologias de produção e o mercado de consumo do biodiesel. O programa também visou produzir e validar as especificações do biodiesel e atestar sua viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental. Em julho de 2003, com o lançamento do Programa Combustível Verde – Biodiesel, pelo Ministério de Minas e Energia, ficou estabelecido uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, que seria destinado ao mercado interno e à exportação (HOLANDA, 2004).

Em 2012, foram produzidos, segundo a ANP, aproximadamente 17 240 milhões de bep (barril equivalente de petróleo), equivalente a 2,74 bilhões de litros, valor bem abaixo da capacidade instalada no país que é de 6,9 bilhões de litros, segundo a Aprobio (Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil). Com o Programa Biodiesel, foi autorizada a adição de uma porcentagem de biodiesel no diesel nas refinarias autorizadas

pela ANP. O congresso Nacional aprovou a lei n.º 11 097 de 13 de janeiro de 2005 que tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) até 2008. O termo "B" é utilizado para indicar a quantidade de biodiesel presente. Atualmente a mistura biodiesel-diesel é de 5%, (B5), mas, segundo expectativas da Aprobio, devem chegar a 10% (B10) até 2016. Entretanto, é importante ressaltar que para elevar esta porcentagem é imprescindível a realização de testes e ensaios para validar o uso destas misturas, em conjunto com os fabricantes de veículos e peças com intuito de assegurar, para o consumidor final, a garantia dos veículos e equipamentos. O estudo do uso de percentuais maiores (Ex: B15, B20,..., etc.) será importante também para subsidiar decisões referentes à expansão do uso do biodiesel no país.

3.6.2 – Matérias Primas

Para produção do biodiesel, o Brasil oferece solo e condições climáticas favoráveis para o desenvolvimento de culturas de oleaginosas que são as matérias-primas para obtenção do biocombustível de qualidade. Dentre as fontes vegetais, destacam-se a mamona, dendê, soja, babaçu, girassol, entre outras. A escolha da espécie utilizada como matéria-prima depende de questões geográficas, levando em consideração a potencialidade tecnológica, econômica e agrícola da região, assim como a sazonalidade e escala periódica, características físicas e químicas, por exemplo, teor de óleo no grão ou amêndoa, composição entre outros.

Tabela 1 - Características de Algumas Oleaginosas com Potencial para Obtenção de Biodiesel

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo (%)	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo (t/ha)
Dendê (*Elaeis guineensis N.*)	Amêndoa	22	12	3,0 - 6,0
Babaçu (*Attalea speciosa M.*)	Amêndoa	66	12	0,4 - 0,8
Girassol (*Helianthus annus*)	Grão	38-48	3	0,5 - 1,5
Colza (*Brassica campestris*)	Grão	40-48	3	0,5 - 0,9
Mamona (*Ricinus communis*)	Grão	43-45	3	0,5 - 1,0
Amendoim (*Arachis hipogaea*)	Grão	40-50	3	0,6 - 0,8
Soja (*Glycine max*)	Grão	18-20	3	0,2 - 0,6

Fonte: (MACEDO e NOGUEIRA, 2004)

Figura 4 - Mapa da Diversidade Brasileira de Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel

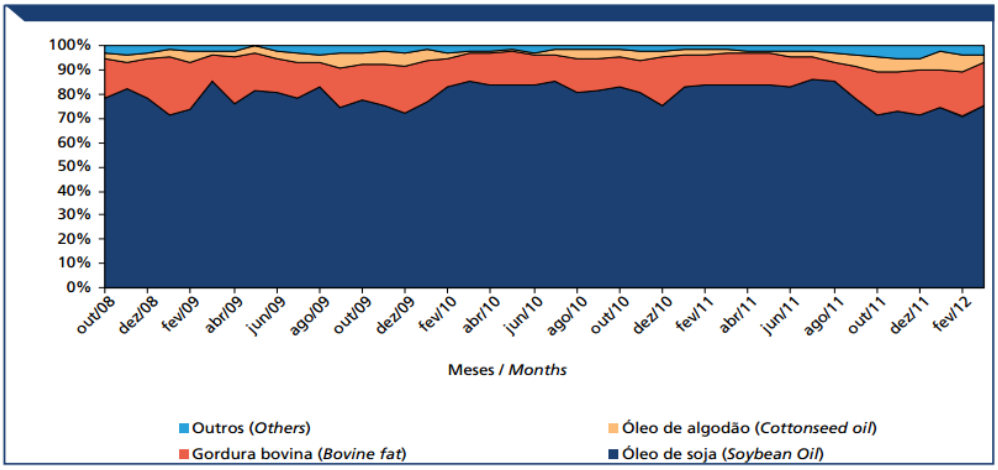
Fonte: Disponível em http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm Acessado em 14/11/2013

Além dos óleos vegetais, outras duas fontes de matéria-prima são utilizadas na produção do biodiesel: gordura de animais e óleos usados e gorduras residuais.

A) **Gorduras de animais** – Devido à estrutura química semelhante aos óleos vegetais, às gorduras podem ser combinados e transformados em biodiesel. São exemplos: sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó, banha de porco, entre outros.

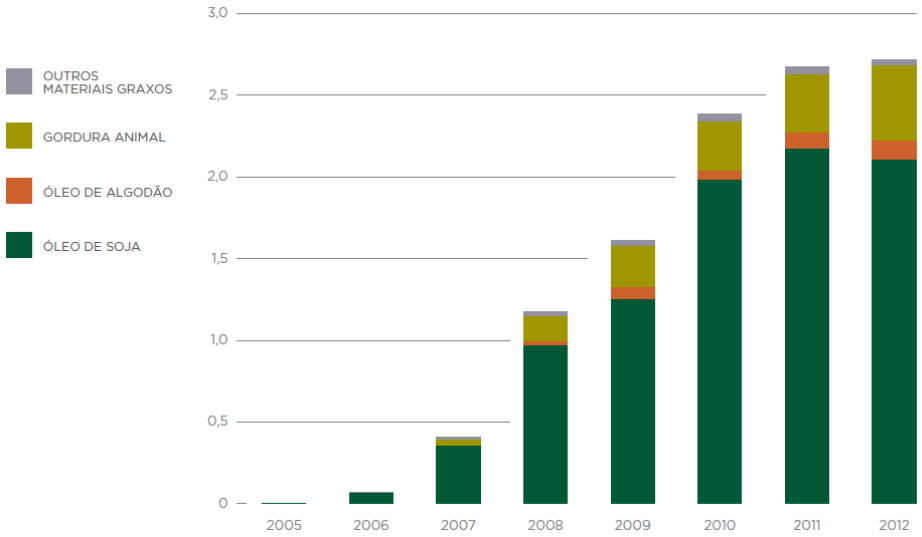
B) **Óleos Usados e Gorduras Residuais** – Esta matéria-prima é resultante de processamentos domésticos, comerciais e industriais, tais como: lanchonetes, restaurantes, cozinhas industriais, comercias e domésticas (fritura de alimentos).

Figura 5 - Participação das Matérias-Primas utilizadas na produção de Biodiesel no Brasil (%)



Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Anuário de Agroenergia /2012.

Figura 6 - Gráfico das Matérias - Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel (B100)



Fonte: ANP/SPD

A soja apresenta uma tecnologia agrícola bem conhecida e, com estimativa de produção de 81 milhões de toneladas para 2013, segundo o IBGE, e é hoje a principal fonte de matéria prima na produção de biodiesel.

Desta forma, a produção do biodiesel, além de ser uma importante opção para diminuir a dependência dos derivados do petróleo, desempenha uma alternativa para uso de substratos oriundos de processos industriais, comerciais e domésticos (Gorduras e Óleo utilizado), além de expandir as culturas agrícolas nos pais.

3.7 – Obtenção do Biodiesel

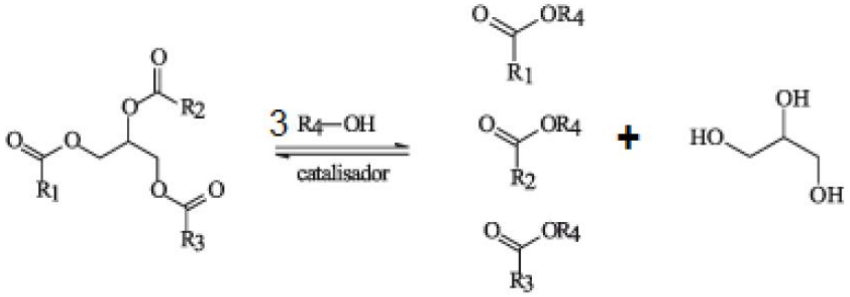
Com o intuito de garantir as melhores condições para a reação para obtenção do biodiesel com a máxima taxa de conversão, é necessário que a matéria-prima seja preparada previamente, variando os tipos de tratamento de acordo com a matéria-prima empregada, como por exemplo, índices mínimos de umidade e acidez.

Para obtenção do biodiesel, através da reação de transesterificação, os triacilglicerídeos se convertem em ésteres e gera como subproduto o glicerol.

3.7.1 - A Transesterificação

Atualmente, a reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção do biodiesel. A reação de triacilglicerídeos com monoálcoois, especificamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (base ou ácido de Brönsted), leva a formação de um de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, e glicerol é obtido como subproduto.

Figura 7- Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo



Sendo, R_1, R_2 e R_3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquíl do álcool.

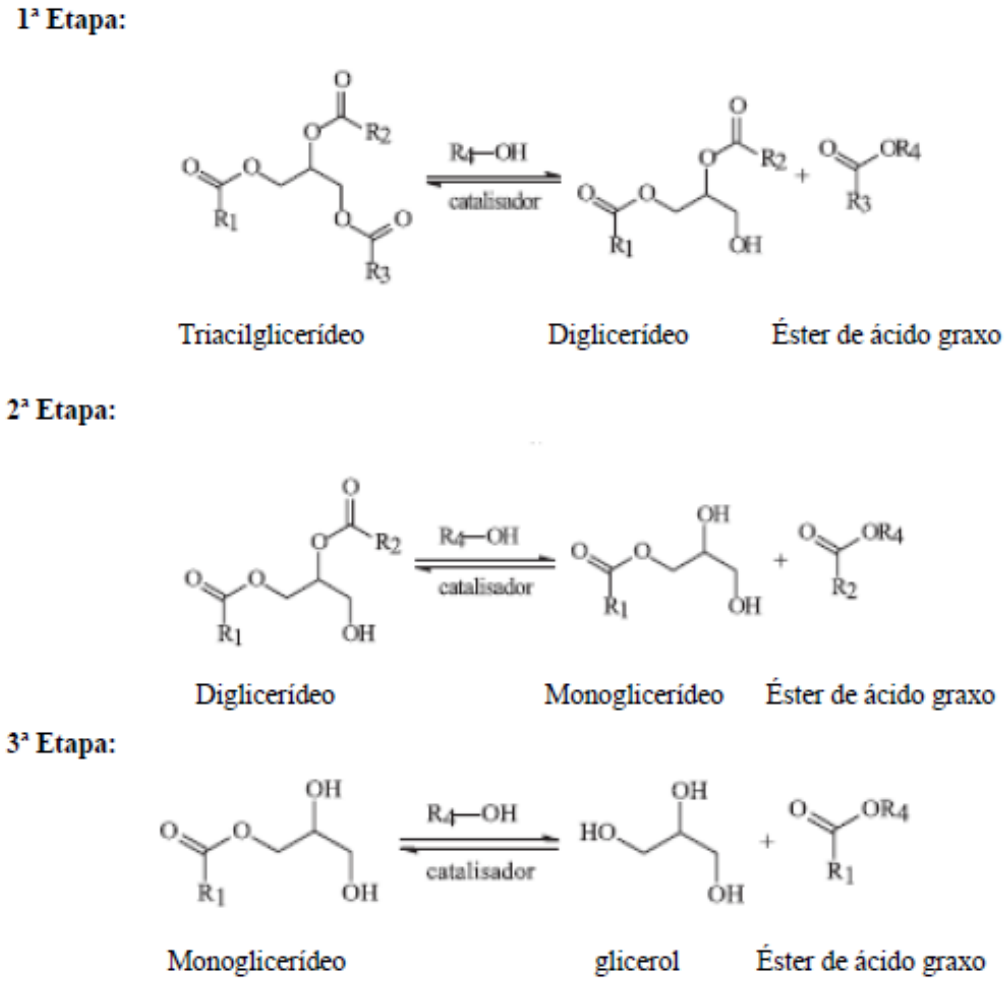
Fonte: (SUAREZ, *et al.*, 2007)

Para a reação, três mols de álcool são necessários para cada mol de triacilglicerídeo. Entretanto, na prática é utilizado um excesso de álcool para que aumente o rendimento em ésteres e favoreça o deslocamento químico em direção aos produtos (SUAREZ, *et al.*, 2007).

Durante a reação, a quebra do triacilglicerideo é proporcionada por uma sequência

de três reações reversíveis e consecutivas. Primeiramente, a molécula do triacilglicerideo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, por último, em glicerol, que é amplamente utilizada nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (ZHANG, *et al.*, 2003). O esquema reacional em etapas está apresentado na figura abaixo:

Figura 8 – Esquema em Etapas da Reação de Transesterificação



Fonte: (SUAREZ, *et al.*, 2007)

3.7.2 – Etanol x Metanol

O álcool utilizado na reação de transesterificação pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. Entretanto, devido aos impedimentos estéricos, o álcool metílico (metanol) e o álcool etílico (etanol) são os mais amplamente empregados no processo. O

Biodiesel produzido em alguns países da Europa e EUA é constituído de ésteres produzidos através da rota metílica. A escolha dessa rota em relação à etílica está relacionada a dois importantes fatores:

A) **Econômico:** o metanol é mais atraente financeiramente quando comparado com o álcool etílico anidro;

B) **Processo de Obtenção:** o metanol tem cadeia mais curta e maior polaridade, facilitando o processo de separação biodiesel-glicerol. Como o etanol possui uma cadeia maior que o metanol, torna-se mais difícil o processo de separação das fases devido aos ésteres etílicos serem mais miscíveis no glicerol.

3.7.3– Catalisadores

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos ou básicos. Os catalisadores básicos são mais utilizados em reações de transesterificação, acelerando a reação mais eficientemente do que na presença de mesma quantidade de um catalisador ácido. Isso confere maior rendimento e seletividade à reação, além de não gerar problemas relacionados à corrosividade dos equipamentos (ALBUQUERQUE, 2006). Porém, catalisadores básicos podem apresentar problemas quando o óleo vegetal utilizado para obtenção de biodiesel apresenta umidade e teor de ácidos graxos livres altos (acima de 0,5% e de 1% respectivamente), ocasionando a formação de sabões. A formação de sabões dificulta o processo de separação das fases ésteres/glicerol.

Os álcalis mais utilizados para a catálise básica nas reações de transesterificação compreendem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio, etóxido de sódio, carbonatos, propóxido de sódio e butóxido de sódio, sendo os dois primeiros citados os mais utilizados (TAVARES, 2009). Já dentro os catalisadores ácidos incluem-se o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e sulfônicos orgânicos (TAVARES, 2009).

3.8 – Qualidade do Biodiesel

Devido ao fato do biodiesel poder ser obtido a partir de óleos vegetais oriundo das diversas fontes oleaginosas vegetais, gorduras animais e/ou residuais, com origem e

características físico-químicas diferentes, tornou-se necessária uma padronização do controle de qualidade deste biocombustível, garantindo um bom produto ao consumidor e não colocando em risco o desempenho do motor a diesel. Desta forma, o biodiesel deve atender a alguns requisitos de qualidade antes de ser introduzido no mercado consumidor.

No Brasil, o Governo introduziu a utilização do biodiesel, através da lei n.° 11 097 de 13/01/2005, estipulando a adição de 2% (B2) ao diesel no ano de em 2007, sendo obrigatório em 2008. De 2009 a 2013, a porcentagem passou para 5% (B5). A ANP, através da Resolução n.º 15, tem o papel de monitorar, verificar e certificar a qualidade destas misturas através de análises laboratoriais.

As normas brasileiras são próximas das europeias e americanas, com algumas variações para atender às características das matérias-primas nacionais. Diante disto, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com intuito de melhorar a qualidade do biodiesel, aperfeiçoando suas propriedades físico-químicas, em função das diferentes matérias primas existentes, para amenizar os problemas de rendimento, qualidade, armazenamento, entre outros. As especificações de qualidade do biodiesel podem ser divididas em dois grupos: parâmetros gerais, ou características físico-químicas, (índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade e outros), e composição química e pureza dos ésteres (índice de iodo, glicerina livre e total, etc.) (MITTELBACH, 1996).

3.9 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

O Biodiesel é vulnerável a sofrer reações de oxidação devido a sua constituição ser de uma mistura de tri, di, e monoacilglicerídeos. (BERSET e CUVELIER, 1996). A oxidação está diretamente ligada às insaturações de seus constituintes, que se desenvolve em diferentes velocidades, de acordo com o número e posição das duplas ligações (FREEDMAN e BAGBY, 1989), podendo ocorrer oxidação por reações hidrolíticas, enzimáticas, fotoxidativas e autoxidativas (RAMALHO e JORGE, 2006):

3.9.1 – Reações Hidrolíticas

As reações hidrolíticas são catalisadas pela ação de calor, presença de água ou pelas enzimas lipase, gerando como produtos os ácidos graxos livres (BARRERA-ARELLANO,

1993).

3.9.2 – Oxidação Enzimática

As enzimas lipoxigenases são responsáveis pela oxidação enzimática, agindo nos ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição do oxigênio à cadeia hidrocarbônica poli-insaturada, formando peróxidos e hidroperóxidos, responsáveis por várias reações de degradação (SILVA, *et al.*, 1999) (HALLIWELL, *et al.*, 1995)

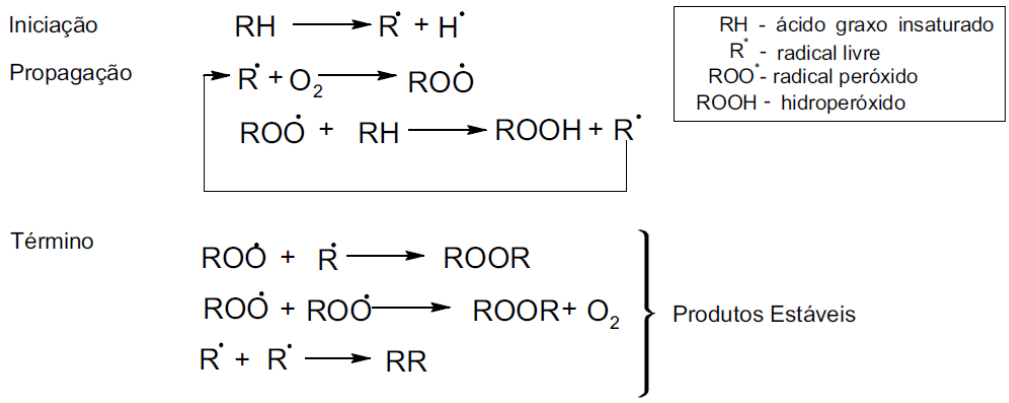
3.9.3 – Fotoxidação

Devido a sua sensibilidade à luz, o biodiesel torna-se suscetível à degradação por fotoxidação. A fotoxidação de compostos insaturados é provocada pela radiação UV na presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3O_2$) produzindo o estado singlete ($^1O_2$) (BERGER e HAMILTON, 1995). A molécula de oxigênio encontra-se no estado fundamental na forma eletrônica triplete, em que dois de seus elétrons de maior energia tem *spins* paralelos em orbitais moleculares diferentes (molécula paramagnética) (GORDON, *et al.*, 2001). Ao receber energia UV, na presença dos fotossensibilizadores, a transferência de energia promove a inversão do spin de um elétron da molécula de oxigênio transformando-a de triplete para oxigênio singlete ($^1O_2$). O oxigênio singlete é uma espécie muita reativa, pois apresenta dois elétrons antiparalelos no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética) e é mais elétrofílico que o oxigênio triplete, reagindo aproximadamente 1500 vezes mais rápido com compostos que possuem alta densidade eletrônica, como por exemplo os ésteres dos ácidos graxos insaturados, levando à formação de aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (GORDON, *et al.*, 2001) (SILVA, *et al.*, 1999).

3.9.4 – Autoxidação

A autoxidação dos biodieseis deve-se à presença do oxigênio que reage com os ácidos graxos insaturados e ocorre com energia de ativação muito baixa (4-5 kcal mol $^{-1}$), o que torna difícil o seu controle. (HAMILTON, 1994). O processo é descrito como uma reação em cadeia e ocorre em três etapas distintas, conforme mecanismo abaixo:

Figura 9 - Esquema Geral do Mecanismo de Autoxidação.



Fonte: (SILVA, *et al.*, 1999).

Etapa 1: Iniciação - Em condições favoráveis, na presença de luz e calor, ocorre a retirada de um hidrogênio alilico na molécula do ácido graxo, levando à formação de radicais livres.

Etapa 2: Propagação – Os radicais livres formados são vulneráveis ao ataque do oxigênio atmosférico, formando outros radicais e levando à formação dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) e sua estrutura está ligada à natureza dos ácidos graxos presentes. Estes radicais livres são os responsáveis pela propagação das reações oxidativas, tornando o processo autocatalítico.

Etapa 3: Término – Dois radicais juntam-se levando à formação de produtos secundários de oxidação, que são obtidos pela ruptura e rearranjo dos peróxidos, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis de menor peso molecular que o ácido graxo originário. (SILVA, *et al.*, 1999).

A suscetibilidade do Biodiesel em sofrer reações de oxidação afeta sua qualidade, principalmente durante seu armazenamento, já que a presença de ar, luz, calor, ou até mesmo existência de metais favorecem sua oxidação. Com objetivo de ameninar e/ou evitar a oxidação devem-se manter as condições em que estes fatores estejam em níveis mínimos. Por outro lado, é possível retardar e/ou bloquear a formação de radicais livres através da adição de substâncias antioxidantes, as quais são responsáveis por interferir nos processos

de oxidação.

3.10 – Os Antioxidantes

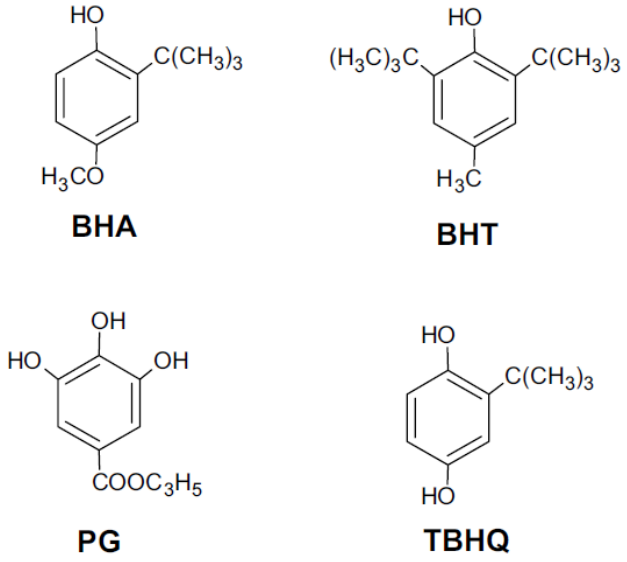
Os antioxidantes são espécies químicas que são capazes de retardar ou inibir as reações de oxidação. Eles agem na etapa inicial da autoxidação, removendo os radicais livres do meio, e na fotoxidação, impedindo a formação dos hidroperóxidos. Normalmente, os antioxidantes são derivados fenólicos em que é possível estabilizar o radical livre através do efeito da ressonância, ocorrendo uma deslocalização eletrônica pelo anel aromático, evitando assim a propagação das reações oxidativas do meio (LITWINIENKO, *et al.*, 1999). Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de conhecer as consequências da substituições no anel fenólico quanto a sua atividade. A eficácia de um fenol em retardar a oxidação melhora, em alguns casos, pela substituição de volumosos radicais alquil, normalmente butil terceário, na posição orto e a substituição de um grupo alquil (metil) na posição para (RAMALHO e JORGE, 2006). Assim, facilita a remoção do átomo de hidrogênio pela doação de seu elétron, estabilizando o radical formado, impedindo as reações de se propagarem. Entretanto, estes substituintes diminuem a oxidação direta do fenol pelo oxigênio, o que geralmente diminui sua vida efetiva de inibidor.

Os antioxidantes são normalmente classificados e divididos de acordo com sua origem em naturais e sintéticos (RAMALHO e JORGE, 2006).

3.10.1 – Antioxidantes Sintéticos

Os antioxidantes sintéticos mais amplamente empregados industrialmente são os polifenóis, tais como o butilado hidrotolueno (BHT); butilado hidroxanisol (BHA); ácido propilgalato (PG) e terc-butil hidroquinona (TBHQ)).

Figura 10 – Estruturas Químicas dos Principais Antioxidantes Sintéticos



O BHT também é adicionado a alimentos, remédios, biocombustíves, dentre eles o biodiesel, reagindo na estabilização dos radicais livres devido à presença dos grupos ativadores do anel aromático nas posições orto e para, o que contribui para deslocalização de elétrons, retardando a oxidação (BORS, *et al.*, 1990).

O TBHQ é um antioxidante eficiente na conservação de alimentos e é utilizado como conservante para os óleos vegetais insaturados e gorduras animais comestíveis (O'BRIEN, 2008). É usado ainda como estabilizante para inibir a autopolimerização e a oxidação do biodiesel (ALMEIDA, *et al.*, 2011).

Borsato e seus colaboradores avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, B100, com adição de TBHQ em diferentes temperaturas. Os resultados sugeriram que o biodiesel B100 com TBHQ apresentou um tempo de armazenamento, a 25 º C, três vezes mais do que o tempo estimado para o B100 (BORSATO, *et al.*, 2012)

Ferrari e Souza realizaram um estudo sobre a atividades do BHT e TBHQ, na concentração de 5%, no biodiesel de girassol, utilizando técnicas de análise de índice de peróxido, espectroscopia UV e teste Rancimat®. Os resultados mostraram o TBHQ com atividade superior ao BHT (FERRARI e SOUZA, 2009).

Domingos e seus colaboradores estudaram o BHT e TBHQ avaliando o tempo de indução do biodiesel etílico através do método do Rancimat®. O BHT apresentou maior

eficácia no intervalo de concentração entre 200 e 7000 ppm. Já o TBHQ apresentou um maior potencial de estabilização, quando utilizado em concentrações mais elevadas (8000 ppm). Foi realizado ainda um estudo combinado destes antioxidantes que não mostrou nenhum efeito sinérgico positivo que justificasse a sua utilização em mistura (DOMINGOS, *et al.*, 2007)

3.10.2 – Antioxidantes Naturais

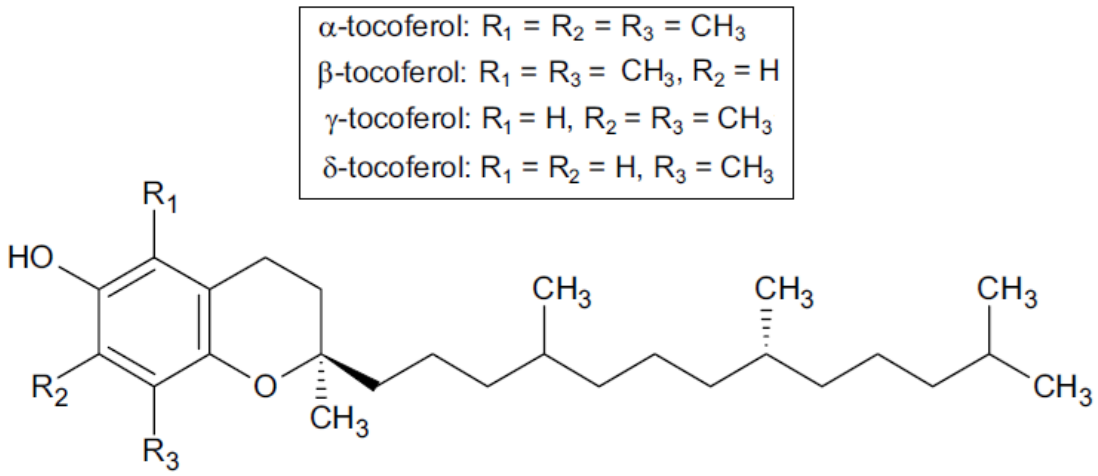
A preocupação com o caráter não renovável dos antioxidantes sintéticos, tem levado pesquisadores a buscar por antioxidantes que apresentassem bom desempenho e pudessem ser obtidos de fontes naturais e renováveis. Inúmeras pesquisas são encontradas na literatura relatando a presença de antioxidantes em extratos vegetais, bem como estudos sobre isolamento, purificação e elucidação química de éspecies que desempenham consideravél atividade antioxidante, dentre as quais pode-se destacar as vitaminas, compostos nitrogenados (alcalóides, aminoácidos, peptídeos) e compostos fenólicos.

As substâncias fenólicas, oriundas do metabolismo secundário, ocorrem nas plantas contribuindo para as propriedades antioxidantes e sensoriais de frutas, mel e vegetais (MOURE, *et al.*, 2001).

De maneira geral, os antioxidantes fenólicos demonstram como mecanismo de ação uma afinidade preferencial para o radical peroxil, por possuir menor energia que os outros radicais e ser mais resistente à etapa de oxidação, favorecendo a abstração de seu hidrogênio (DECKER, 1998).

Entre os antioxidantes naturais, podemos destacar os tocoferóis (Fig. 11), um antioxidante presente de forma natural em grande parte dos óleos vegetais e alguns tipos de pescado, é amplamente aplicado como inibidor da oxidação de óleos e gorduras. O tocoferol apresenta quatro tipos de estrutura, dependendo da localização dos grupos metila no anel : α, β, γ e δ. A atividade antioxidante dos tocoferóis pode ser atribuída à capacidade deste em doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, inibindo a propagação da oxidação.

Figura 11 – Estruturas Químicas dos Tocoferóis



Liang e colaboradores realizaram um estudo em que se objetivou investigar o efeito da ação do α-tocoferol, quando adicionado ao biodiesel do óleo de palma através da técnica Rancimat ®, sendo os resultados comparados àqueles obtidos com os antixidantes sintéticos BHT e TBHQ. Apesar dos resultados mostrarem ação benéfica do α-tocoferol no biodiesel, os antioxidantes sintéticos foram os que apresentaram os melhores resultados, mesmo em baixas concentrações (LIANG, *et al.*, 2006).

Em um estudo realizado por Rodrigues Filho (2010), a ação dos antioxidantes naturais, cardanol e eugenol hidrogenados, extraído da castanha do caju e do cravo da índia, foram estudados quando adicionados ao biodiesel de algodão frente a ensaios de estabilidade oxidativa, comparando os resultados com o antioxidante sintético BHT. O estudo mostrou uma ordem de atividade inibitória na seguinte ordem: eugenol hidrogenado > cardanol hidrogenado > BHT, mostrando resultados satisfatórios quanto à atividade inibitória dos processos oxidativos dos antioxidantes naturais (RODRIGUES FILHO, 2010).

Apesar de inúmeras pesquisas relatando a potencialidade dos antioxidantes naturais em inibir e/ou retardar a oxidação, poucos estudos foram realizados adicionando estas espécies no biodiesel com objetivo de prolongar a vida útil deste biocombustível.

3.11 – O Gengibre

Inicialmente descrito, em 1807, pelo botânico William Roscoe, o gengibre (*Zingiber officinale)* pertence à família Zingiberaceae, e se distribui amplamente na região sudoeste da Ásia e do Arquipélago Malaio, incluindo mais de 1200 espécies distribuídas em 53 gêneros. É uma erva rizomática perene, e nos países asiáticos, tem grande cultivo para consumo local, como para exportação para os países ocidentais, que o utilizam em grandes quantidades como matéria-prima na fabricação de bebidas, perfumes, pães, biscoitos e geleias (DAHLGREN, *et al.,* 1985). O cultivo do gengibre no Brasil foi introduzido após a colonização européia. Entretanto, a cultura do gengibre só tornou-se efetivamente comercial no Brasil após a introdução de espécies, por agricultores japoneses, de rizomas gigantes, no litoral dos estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. No entanto, a produção do país é pequena comparada à outros países.

Os antioxidantes do gengibre

Alguns estudos são encontrados na literatura relatando a atividade antioxidante dos extratos de gengibre. Os principais constituintes dos extratos de gengibre são os gingeróis e shogaóis. Os shogaóis são formados a partir dos gingeróis correspondente durante o tratamento térmico (WOHLMUTH, *et al.,* 2005).

Em um estudo realizado por Kikuzaki e Nakatami, a fração não volátil do extrato de diclorometano de rizomas de gengibre foi a que exibiu uma maior atividade antioxidante (KIKUZAKI, *et al.,* 1993).

Kim e colaboradores demonstraram que o [6]- gingerol é dotado de uma ação antioxidante, tanto in vivo como in vitro. (KIM, *et al.,* 2007). Segundo Shukla e Singh, os principais constituintes bioativos de gengibre são [6] - gingerol, [8] - gingerol, [10]-gingerol e [6]- shogaol, possuindo diversas propriedades farmacológicas inclui-se uma importante atividade antioxidante (SHUKLA e SINGH, 2007).

Dugasani e seus colaboradores conduziram um estudo sobre a atividade antioxidante do [6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol e [6]-shogaol, e obtiveram resultados em que o [6]-shogaol exibiu a atividade antioxidante mais potente. O composto

químico [10]-gingerol foi o que apresentou a maior atividade antioxidante dentre os gingeróis, enquanto [6]-gingerol apresentou a menor atividade. A partir destes resultados, os autores verificaram que a influência da presença do grupo carbonila α, β insaturado da cadeia lateral é de extrema importância para a propriedade antioxidante (DUGASANIA, *et al.*, 2010).

Andreo e Jorge avaliaram o comportamento, por meio da estabilidade oxidativa, utilizando-se o equipamento Rancimat®, do extrato dos rizomas de gengibre quando adicionado em óleo de soja. O Período de Indução (PI) das amostras avaliadas aumentou conforme o aumento da concentração de extrato no óleo (ANDREO e JORGE, 2010).

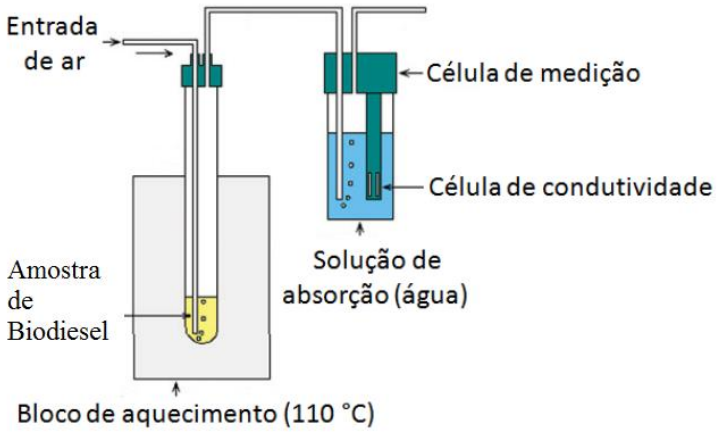
Apesar dos inúmeros estudos relatando considerável atividade antioxidante dos rizomas de gengibre, e o óleo e biodiesel apresentarem estruturas semelhantes, nenhum estudo está disponível na literatura em que adições de extrato de gengibre foram adicionadas às amostras de biodiesel com objetivo de retardar a oxidação e degradação do mesmo.

3.12 – Avaliação da estabilidade oxidativa pelo método RANCIMAT ®

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente ligada à proporção dos ésteres oriundo dos ácidos graxos saturados e insaturados oriundos das diferentes matérias primas utilizadas na produção deste biocombustível. Devido aos longos períodos de armazenamento, a presença de ar, luz e metais, o biodiesel tende a se degradar, gerar subprodutos indesejáveis, comprometendo o seu desempenho.

O método Rancimat® é adotado como padrão pela norma EN 14214 e pela RANP 07/08, para avaliar a estabilidade a oxidação do biodiesel. Neste método, uma alíquota de biodiesel é acondicionada em um tudo de reação, a 110 °C, sob um fluxo de ar. Na primeira etapa de análise, ocorre principalmente a formação de peróxidos. Em seguida, são formados os compostos orgânicos voláteis, tais como os ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Os compostos são carregados pelo fluxo de ar até um recipiente contendo água deionizada, aumentando a condutividade no sistema.

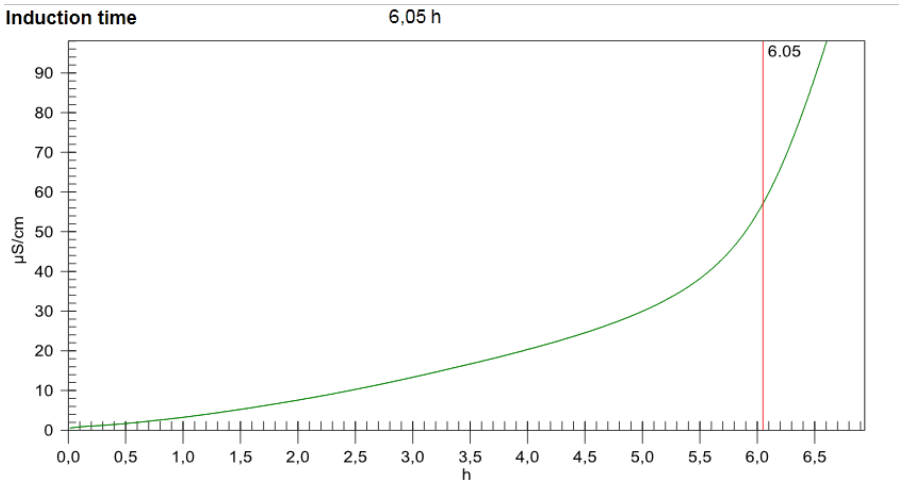
Figura 12 - Esquema do Ensaio de Estabilidade à Oxidação pelo método Rancimat



Fonte: Methorm, 2010.

O tempo resultante até a detecção dos ácidos orgânicos é chamado de período de indução, que condiz ao rápido aumento da oxidação. O período de indução é avaliado com base na curva da condutividade elétrica (µs/cm), obtida no decorrer do método, versus o tempo. É construído então, no gráfico, duas tangentes, uma inclinada e outra nivelada à curva, que se interceptam em um ponto, que na escala do tempo, equivale ao tempo de indução. O período de indução mínimo estabelecido pela ANP é de 6 horas.

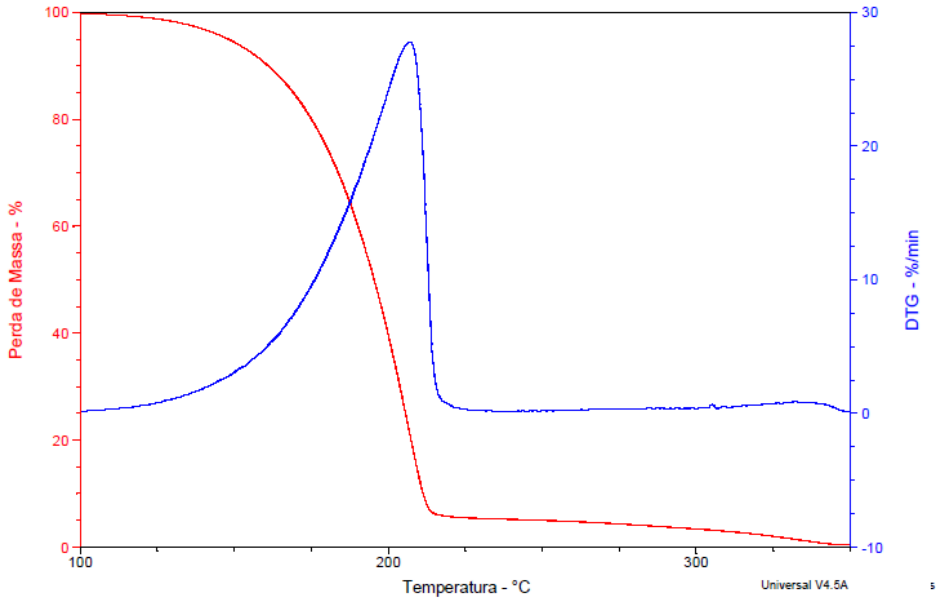
Figura 13 - Gráfico gerado pelo software do Rancimat®



3.13 –- Estudo termo analítico

A termogravimetria, TG, é uma técnica, largamente aplicada, em que se investiga a estabilidade térmica de um material, utilizando atmosfera, de ar sintético ou nitrogênio, e temperatura controlada, em que é possível medir alterações na massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo, obtendo então uma curva TG em que é possível visualizar as variações da massa da amostra como consequência de uma possível transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) (MOTHE e AZEVEDO, 2002). Utilizando a primeira derivada da curva TG, chamada de DTG, é possível a visualização do inicio e fim de cada evento.

Figura 14 - Gráfico da TG (vermelho) e da DTG (azul)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Extração e Isolamento dos antioxidantes

Os rizomas de gengibre (1,5 Kg) foram adquiridos em um supermercado de Campo Grande – MS e lavados individualmente, cortados e colocados para secar em estufa a 55 °C por cinco dias. Em seguida, foram moídos em um liquidificador e transferidos para erlenmeyer (72g) para a preparação do extrato conforme metodologia descrita por Kikuzaki (KIKUZAKI, 1993) com modificações. No trabalho, o autor prepara o extrato diclorometano e depois o submete a destilação. A fração que obtém a maior atividade antioxidante é a não-volátil. Desta forma, as substâncias responsáveis pela acentuada atividade antioxidante não volatilizam e permanecem no extrato. Assim, neste trabalho, decidiu-se não realizar a destilação. Na preparação do extrato foram adicionados ao erlenmeyer cerca de 720 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) e mantido sob agitação constante a temperatura ambiente por 12h, sendo este processo repetido três vezes. Após o período, as soluções obtidas nas três extrações foram reunidas e concentradas utilizando um evaporador rotativo, obtendo 6,8g de extrato diclorometano de gengibre.

0,6g do extrato foi submetido à cromatografia em coluna de sílica gel 60 (0,040-0,063mm) utilizando como eluente Hex:AcOEt, em gradiente de polaridade crescente, conforme descrição na tabela abaixo:

Tabela 2 - Eluentes utilizados no fracionamento do extrato diclorometano de gengibre

Intervalo de Frações	Eluente
1 a 15	Hex:AcOEt (4:1 v/v)
16 - 30	Hex:AcOEt (3:2 v/v)
31 - 45	Hex:AcOEt (1:1 v/v)
46 - 60	Hex:AcOEt (2:3 v/v)
61- 75	Hex:AcOEt(1:4 v/v)
75 - 80	Hex:AcOEt(1:6 v/v)
81 - 84	AcoEt puro
85	Acetona

Foram obtidas 85 frações (10 mL cada, exceto a última (fração 85- 30 mL)), e todas foram visualizadas em cromatografia em camada delgada (CCD), reveladas com uma solução de MeOH:H_2SO_4 10%, e reunidas de acordo com seu Rfs.

Da fração 8 até a 13 apresentaram mesmo valor de Rfs, logo, foram reunidas e enviada uma alíquota para obtenção de espectros de RMN. As frações 26 até 39 também apresentaram semelhança em seus Rfs e, depois de reunidas, também foram enviadas para obtenção de espectros de RMN.

4.2 – Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel (BMS)

Para a obtenção do biodiesel metílico foi utilizado 900 mL de óleo de soja comercial adquirido em um supermercado de Campo Grande-MS. Posteriormente, foram adicionados, ao óleo comercial, uma solução previamente preparada de MeOH:KOH, mantendo o meio reacional sob aquecimento (60°C) e agitação constante, por 60 minutos. Após o período, foi transferido para um funil de separação e deixou-se em repouso de 12 horas. Em seguida, foi feita a separação biodiesel: glicerina lavando o sobrenadante com água deionizada.

Ao produto obtido foi adicionado sulfato de magnésio anidro para eliminar traços de água e, em seguida, filtrado e seco em rota evaporador para eliminação de metanol, obtendo assim o biodiesel metílico de soja (**BMS**).

Para a caracterização físico-química do BMS produzido foram realizados os seguintes ensaios:

I. Índice de Acidez
II. Teor de Água
III. Índice de Iodo
IV. Massa Especifica a 20° C
V. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
VI. Estabilidade a Oxidação

4.2.1 – Índice de Acidez

Para este ensaio, 5g da amostra do biodiesel foram solubilizadas em 2-propanol e tituladas com solução de KOH 0,01M, previamente padronizado com ftalato ácido de potássio ($KHC_8H_4O_4$). O índice de acidez foi calculado pela equação:

$$IA = [(A - B) \times C\ 56,1]/m$$

onde *A* é o volume de solução de KOH 0,01M consumido na titulação da amostra, *B* é o volume da solução de KOH 0,01M consumido na titulação do branco, *C* é a concentração da solução de KOH padronizada e *m* é a massa da amostra pesada. As análises foram realizadas em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N (Fig. 15), equipado com um eletrodo de trabalho, um de referência prata/cloreto de prata preenchido com solução de cloreto de lítio em etanol 1 mol/L e um sensor de temperatura.

Figura 15 - Titulador Potenciométrico Automático AT-500N

4.2.2 – Teor de Água

Para a determinação da água contida no BMS foi utilizado procedimento descrito na norma ASTM D 6304, em que a quantidade de água é determinada por titulação potenciométrica coulométrica de Karl Fisher. Tomou-se 2 mL de amostra de biodiesel em uma seringa e posteriormente injetou-se na célula de titulação de Karl Fisher. O equipamento detecta automaticamente o teor de água de cada amostra. Para este ensaio foi utilizado um titulador de Karl Fischer coulométrico da marca KEM modelo MKC-610 (Fig. 16).

Figura 16 - Titulador de Karl Fisher Coulométrico MKC-610

4.2.3 – Índice de Iodo

Para a determinação do índice de iodo foi realizado o procedimento descrito na norma EN 14111, em que uma alíquota da amostra, (013-015g), é preliminarmente dissolvida em 25 mL numa solução de solventes ciclohexano/ácido acético glacial 1:1 v/v. Em seguida, é adicionado ao meio 25 mL do reagente de Wijs (solução a base de iodo e cloro). O frasco é tampado, agitado suavemente e permanece no escuro por 60 minutos. O mesmo procedimento é realizado com o branco. Após o repouso, são adicionados 20 mL de uma solução de KI 100 g/L e 150mL de água. A mistura é titulada com solução de tiossulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada. O cálculo do índice de iodo expresso em 100g de amostra é feito pelo seguinte forma:

$$\text{Índice de Iodo, g/100 g} = [(V_1 - V_2) \times C \times 12{,}69]/m$$

onde *C* é a concentração exata em mols/L da solução aquosa padronizada de tiossulfato de sódio, V_1 é o volume em mililitros da solução aquosa padronizada de tiossulfato usada na titulação do branco, V_2 é o volume exato da solução de tiossulfato usada para a titulação da amostra e *m* é a massa da amostra utilizada em gramas. O procedimento foi realizado em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N (Fig. 15), equipado com um eletrodo de platina combinado.

4.2.4 – Massa Específica a 20 °C

A metodologia descrita na norma ASTM D 4052 foi utilizada para determinar a massa específica a 20°C do biodiesel. Nesse método uma pequena quantidade de amostra é introduzida em um tubo oscilante. A mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com dados de calibração para determinar a Massa Específica da amostra. Usou-se na determinação dessa propriedade um densímetro digital automático da marca KEM modelo DA-500 (Fig. 17), calibrado previamente com água ultrapura processada no sistema Milli-Q da Millipore e ar seco.

Figura 17 - Densímetro Digital da Anton Paar, modelo DMA - 4500M

4.2.5– Ponto de Entupimento de Filtro a frio

Para determinar essa propriedade 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 1ºC é succionada por uma pipeta ligada a um sistema de vácuo controlado que possui uma malha metálica de 45µm. O procedimento é realizado até que, devido à solidificação da amostra, esta não consiga fluir para o recipiente no tempo de 60 segundos. Para a determinação desse parâmetro o equipamento utilizado foi o Automated CFPP Tester modelo AFP-101 da marca TANAKA Scientific Limited (Fig. 18).

Figura 18 - Equipamento automático de Medição do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio AFP - 101 da TANAKA

4.2.6 - Estabilidade à oxidação

As amostras do biodiesel de soja foram analisadas de acordo com o método Rancimat®, segundo a Norma Européia (EN 14112) utilizando o equipamento de marca METROHM (Modelo Rancimat 873) (Fig. 19). As amostras foram analisadas sob aquecimento na temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10 $L.H^{-1}$. O fator de correção da temperatura (ΔT) foi fixado em 0,9 °C, conforme recomendado pela EN 14112. A quantidade de amostra utilizada foi de 3,0 g. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar para dentro de uma célula condutivimétrica de medição abastecida por água destilada, que passa a dissolver os ácidos voláteis provenientes do biodiesel. A condutividade dessa célula é monitorada automaticamente, sendo o tempo de indução (IP) determinado no momento em que verificasse a elevação súbita da condutividade.

Figura 19 - Rancimat Biodiesel 873

4.3 – Estudo Termogravimétrico preliminar

As curvas de TG-DTG foram obtidas em um analisador térmico modelo Q50 da TA Instruments (Fig. 20) e objetivaram verificar o perfil térmico do biodiesel metílico de soja obtido, sem as adições de antioxidantes – os antioxidantes naturais 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol e 6-shogaol isolados e purificados a partir do extrato diclorometano dos rizomas de gengibre e os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ obtidos da Acros Orgânics, utilizando entre 3-15 mg de amostra, em uma razão de aquecimento de 20 °C. min^{-1}, no intervalo de 25-500 °C, em atmosferas de ar sintético para todas as amostras.

Figura 20 - Equipamento TG - Q50 da TA Instruments

4.4 – Adições de Extrato de Gengibre no Biodiesel

As adições do extrato de gengibre no biodiesel foram realizadas em proporções massa: massa conforme descrição abaixo:

BAN-0: Biodiesel metílico de soja sem adição do extrato diclorometano
BAN-1: 99,75g de biodiesel metílico de soja + 0,25g de extrato diclorometano de gengibre
BAN-2: 99,50g de biodiesel metílico de soja + 0,50g de extrato diclorometano de gengibre
BAN-3: 99,0g de biodiesel metílico de soja + 1,00g de extrato diclorometano de gengibre
BAN-4: 98,0g de biodiesel metílico de soja + 2,00g de extrato diclorometano de gengibre

Figura 21 - Amostras de BMS com adição de EDG

4.5 – Adições dos Antioxidantes Sintéticos BHT e TBHT no Biodiesel

As adições de antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT nas amostras do biodiesel (**BAS**) também foram realizadas em proporções massa: massa conforme descrição abaixo:

BAS-0: Biodiesel metílico de soja sem adição de nenhum antioxidante

BAS-1: 99,75g de biodiesel metílico de soja + 0,25g de TBHQ

BAS-2: 99,00g de biodiesel metílico de soja + 1,00g de TBHQ

BAS-3: 98,0g de biodiesel metílico de soja + 2,00g de TBHQ

BAS-4: 99,75g de biodiesel metílico de soja + 0,25g de BHT

BAS-5: 99,00g de biodiesel metílico de soja + 1,00g de BHT

BAS-7: 98,0g de biodiesel metílico de soja + 2,00g de BHT

Figura 22 - Amostras de BMS com adição de BHT e TBHQ

4.6 – Avaliações da ação dos antioxidantes durante o período de armazenamento

O comportamento termogravimétrico e a estabilidade oxidativa das amostras com as adições de extrato de gengibre e com as adições dos antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT foram armazenadas, sob temperatura ambiente e ao abrigo de luz, e foram estudadas nos intervalos, após as adições, de 24 horas, 15 dias, 30 dias, 45 dias, 60 dias e 90 dias com o objetivo de avaliar a ação destes antioxidantes em inibir e /ou retardar as reações de oxidação do biodiesel.

Figura 23 - Amostras de BMS com adições de (A) EDG e (B) com BHT e TBHQ, durante o período de armazenamento

(A)

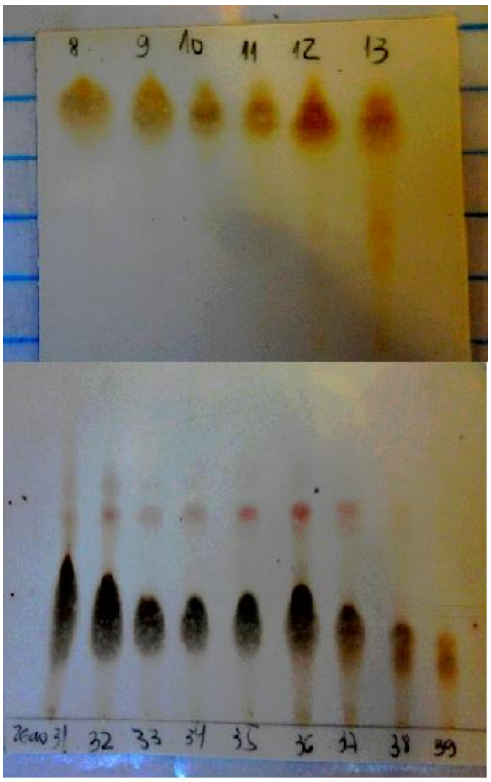
(B)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Extração e Isolamento dos Antioxidantes Naturais

Das 85 frações eluídas da coluna de sílica gel, as frações 8-13 e 26-39 mereceram especial atenção após ser cromatografadas em CCD e reveladas com MeOH: H_2SO_4 10%, pois apresentaram manchas uniformes e bem definidas.

Figura 24 - Cromatogramas das frações 8-13 e 26-39 obtidas a partir do fracionamento do EDG



5.1.1 - Fração 8-13

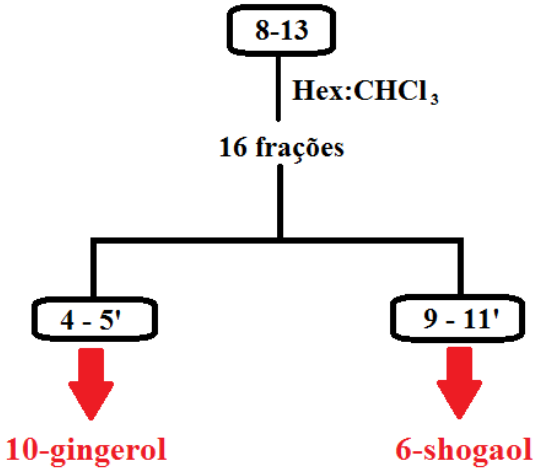
Por tratar-se de uma fração em que outras substâncias estavam presentes, vários sinais apareceram no RMN ^{1}H, o que tornou dificultoso a análise dos picos presentes no espectro. Logo, em análise do espectro de RMN ^{13}C foi possível reconhecer sinais, segundo a literatura, do 10-gingerol e 6-shogaol (SHOJI, *et al.*, 1982) (CONNELL, *et al.*, 1969). Uma nova coluna cromatográfica de sílica gel 60 foi realizada para isolar e purificar estas duas substâncias, utilizando como eluente Hex:$CHCl_3$, conforme descrição abaixo:

Tabela 3 - Sistema de Eluentes Utilizados no Fracionamento da Fração 8-13

Intervalo de Frações	Eluente
1 - 3	Hex:$CHCl_3$ (3:2 v/v)
4 - 6	Hex:$CHCl_3$ (1:1 v/v)
7 - 10	Hex:$CHCl_3$ (2:3 v/v)
10 - 13	Hex:$CHCl_3$ (1:5 v/v)
14 - 16	$CHCl_3$

Foram obtidas 16 frações que, após cromatografadas em CCD e reunidas de acordo com seus Rfs, notou-se semelhança nos cromatogramas das frações 4-5 e frações 9-11. Depois de reunidas, foi enviada uma alíquota destas amostras para RMN, e identificou-se a presença do 10-gingerol e do 6-shogaol, respectivamente.

Esquema 1 - Obtenção do 10-gingerol e 6-shogaol



4-5'- Em análise dos espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, comparado com dados na literatura (SHOJI, *et al.*, 1982), foi possível identificar nestas frações o 10-gingerol ((S)-5-hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3-tetradecanona, $C_{21}H_{34}0_4$, PM = 350,49 g/mol).

Figura 25 - Estrutura Química do 10-gingerol

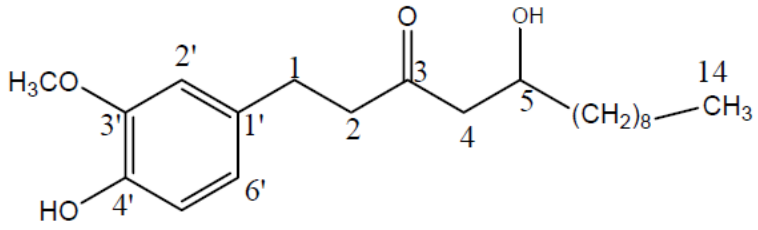


Tabela 4- Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 10-gingerol

No	δ ^{13}C Literatura*	δ ^{13}C Experimental	No	δ ^{1}H Literatura*	δ ^{1}H Experimental
C-1	31,7	31,9	**H**-1	2,85	2,85
C-2	45,2	45,4	**H**-2	2,75	2,73
C-3	211,3	211,4	**H**-4A	2,42	2,41
C-4	49,1	49,2	**H**-4B	2,65	2,64
C-5	67,4	67,6	**H**-5	4,07	4,07
C-6	36,2	36,4	**H**-6	1,49	1,48
C-7	25,2	25,4	**H**-7 – **H**-13	1,31 – 1,46	1,31 – 1,47
C-8	29,3	29,5	**H**-14	0,87	0,88
C-9	29.3	29,5	O**C**H_3	3,88	3,88
C-10	29,1	29,2	**H**-2'	6,71	6,71
C-11	22,0	29,1	**H**-5'	6,84	6,83
C-12	29,0	29,1	**H**-6'	6,67	6,65
C-13	22,5	22,7			
C-14	13,9	14,1			
O**C**H_3	55,6	55,8			
C-1'	132,4	132,6			
C-2'	110,7	110,9			
C-3'	146,2	146,4			
C-4'	143,7	143,9			
C-5'	114,1	114,3			
C-6'	120,7	120,7			

***(SHOJI, *et al.*, 1982)

Figura 26- Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 10-gingerol

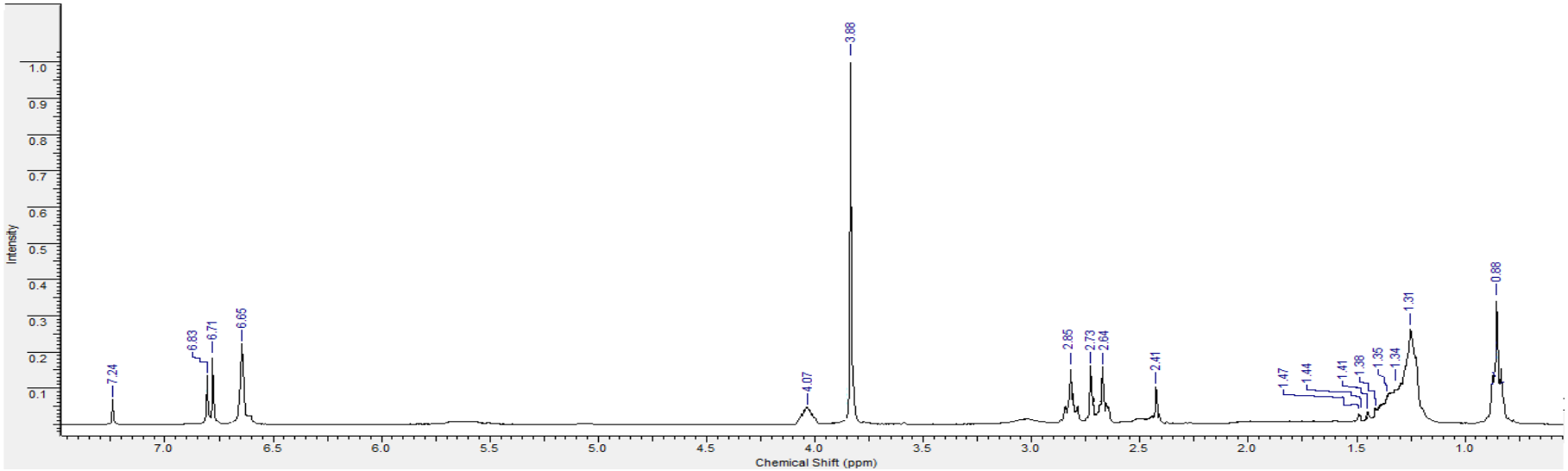
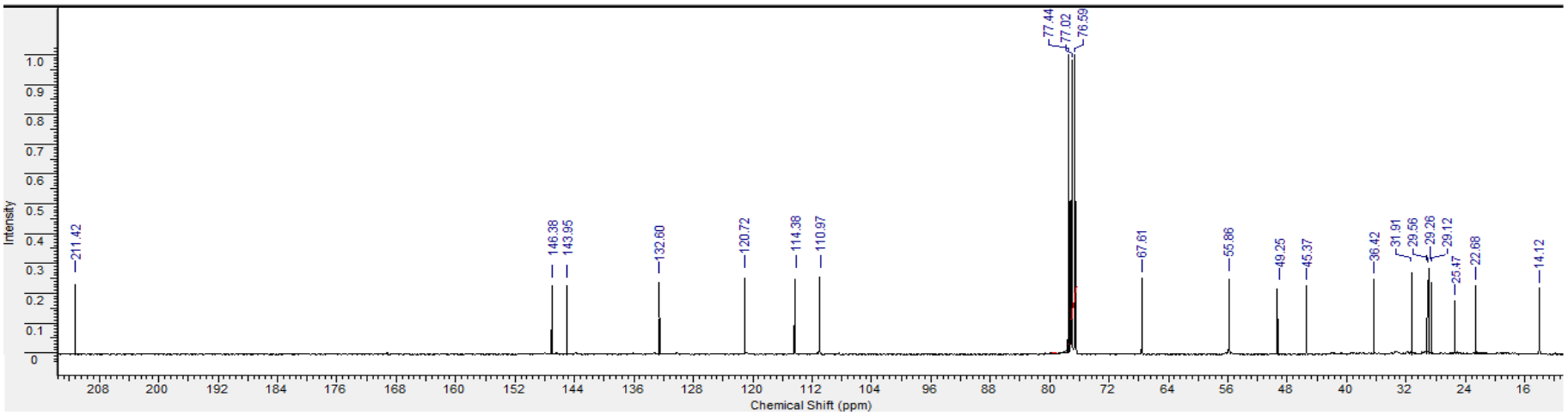


Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 10-gingerol



9-11'- Em análise dos espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, comparado com dados na literatura (CONNELL, *et al.*, 1969), foi possível identificar nestas frações o 6 - shogaol (1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-4-decen-3-ona, $C_{17}H_{24}0_3$, PM = 276,37 g/mol).

Figura 28 - Estrutura Química do 6-shogaol

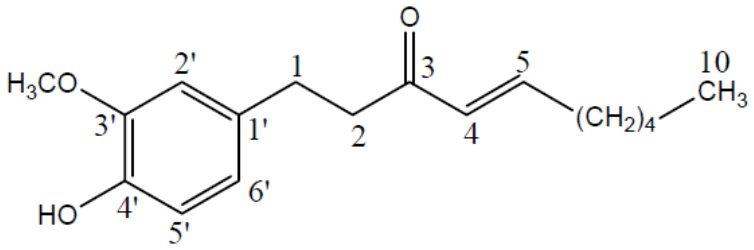


Tabela 5- Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 6-shogaol

No	δ ^{13}C Literatura*	δ ^{13}C Experimental	No	δ ^{1}H Literatura*	δ ^{1}H Experimental
C-1	31,1	31,2	**H**-1	2,83	2,84
C-2	41,6	41,7	**H**-2	2,84	2,85
C-3	199,9	200,9	**H**-4	6,09	6,09
C-4	130,8	130,9	**H**-5	6,83	6,83
C-5	147,4	147,5	**H**-6	2,17	2,17
C-6	32,2	32,3	**H**-7	1,42	1,42
C-7	27,5	27,6	**H**-8	1,26	1,26
C-8	29,6	29,7	**H**-9	1,31	1,31
C-9	22,2	22,4	**H**-10	0,88	0,88
C-10	13,7	13,8	$OC\mathbf{H}_3$	3,82	3,85
OCH_3	55,5	55,6	**H**-2'	6,70	6,70
C-1'	132,8	132,9	**H**-5'	6,81	6,81
C-2'	110,0	110,1	**H**-6'	6,66	6,66
C-3'	146,3	146,4			
C-4'	143,7	143,7			
C-5'	114,2	114,3			
C-6'	120,2	120,3			

*(CONNELL, *et al.*, 1969)

Figura 29 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 6-shogaol

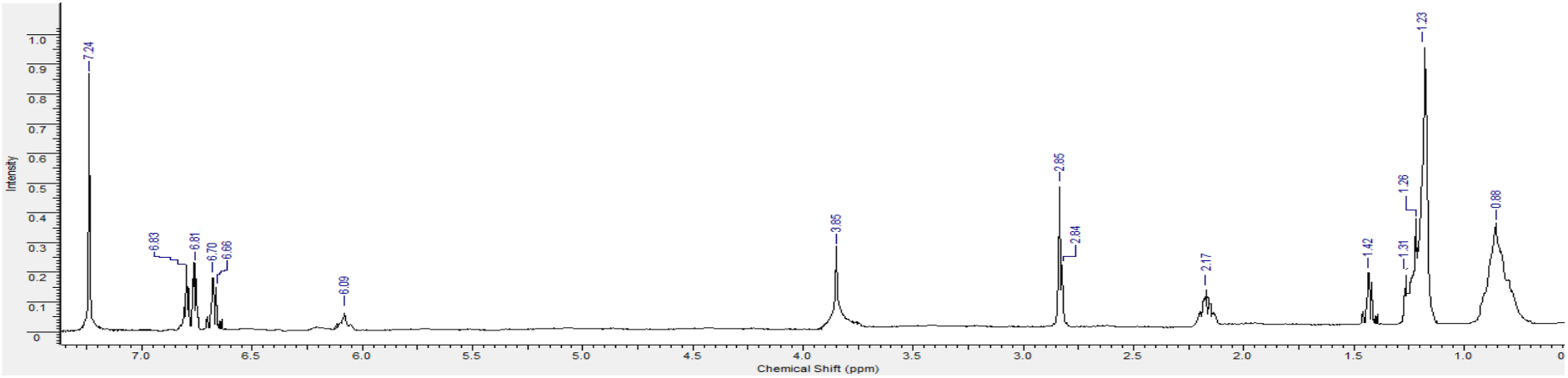
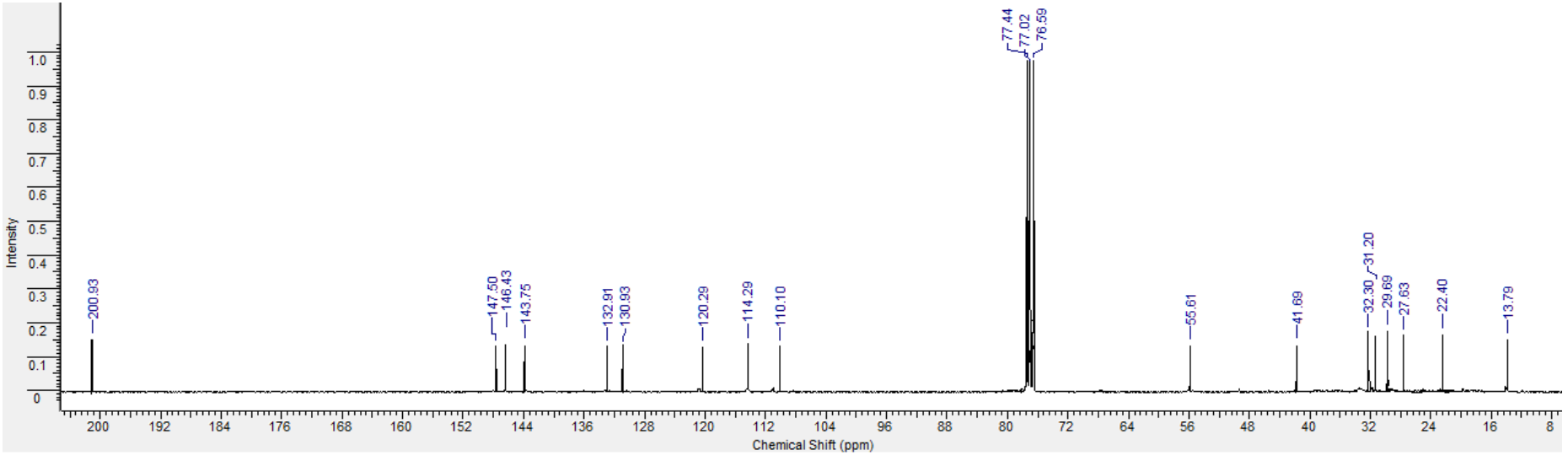


Figura 30 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 6-shogaol



5.1.2 - Fração 26-39

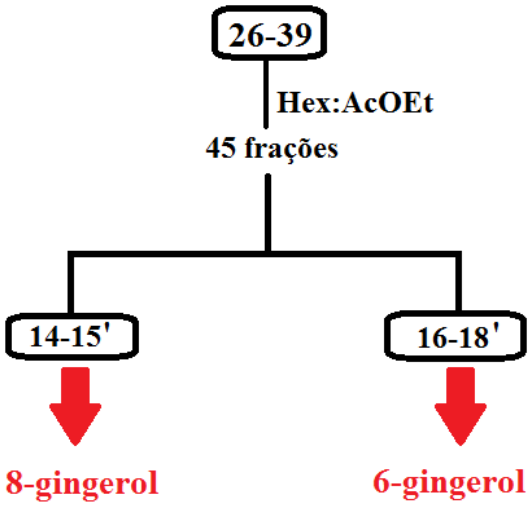
Em análise aos espectros de RMN ^{13}C, foi possível notar, dentre os inúmeros sinais, os sinais indicando a presença do 6-gingerol e 8-gingerol. Logo, a fração 21-39 (110 mg) foi submetida novamente a cromatografia em coluna com sílica gel 60, utilizando como eluente Hex:AcOEt, conforme esquema abaixo:

Tabela 6 - Sistema de Eluentes Utilizados no Fracionamento da Fração 26-39

Intervalo de Frações	Eluente
1 - 10	Hex:AcOEt (5:1 v/v)
11 - 18	Hex:AcOEt (3:2 v/v)
19 - 25	Hex:AcOEt (1:1 v/v)
26 - 31	Hex:AcOEt (2:3 v/v)
32 - 38	Hex:AcOEt (1:5 v/v)
39 - 42	Acetona
43 - 45	MeOH

Foram obtidas 45 frações e, após cromatografadas em CCD e reunidas de acordo com seus Rfs, possibilitou reunir as frações 14-15 e a frações 17-18. Após o envio de uma alíquota das amostras para obtenção dos espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, identificou-se a presença do 8-gingerol e do 6-gingerol presentes nas frações, respectivamente.

Esquema 2 - Obtenção do 8-gingerol e 6-gingerol



14-15' - Em análise aos espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, comparado com dados na literatura (SHOJI, *et al*., 1982), foi possível identificar, presente nas frações, o 8-gingerol ((S)-5-hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3-dodecanona, $C_{19}H_{30}0_4$, PM = 322,44 g/mol).

Figura 31 - Estrutura Química do 8-gingerol

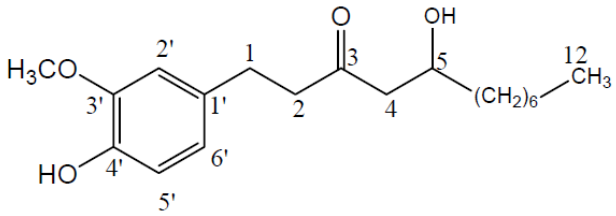


Tabela 7 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 8-gingerol.

No	δ ^{13}C Literatura*	δ ^{13}C Experimental	No	δ ^{1}H Literatura*	δ ^{1}H Experimental
C-1	31,6	31,8	**H**-1	2,85	2,83
C-2	45,2	45,4	**H**-2	2,74	2,73
C-3	211,3	211,4	**H**-4A	2,55	2,53
C-4	49,1	49,3	**H**-4B	2,48	2,47
C-5	67,4	67,6	**H**-5	4,05	4,05
C-6	36,2	36,4	**H**-6	1,49	1,48
C-7	25,2	25,4	**H**-7 – **H**-11	1,27 – 1,46	1,23 – 1,44
C-8	29.0	29,2	**H**-12	0,90	0,87
C-9	29.0	29,2	O**CH**$_3$	3,89	3,85
C-10	29,3	29,5	**H**-2'	6,70	6,71
C-11	22,4	22,6	**H**-5'	6,84	6,84
C-12	13,8	14,1	**H**-6'	6,68	6,68
O**C**H$_3$	55,6	55,8			
C-1'	132,4	132,6			
C-2'	110,7	110,9			
C-3'	146,2	146,4			
C-4'	143,7	143,9			
C-5'	114,3	114,4			
C-6'	120,4	120,7			

***(SHOJI, *et al.*, 1982)

Figura 32 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 8-gingerol

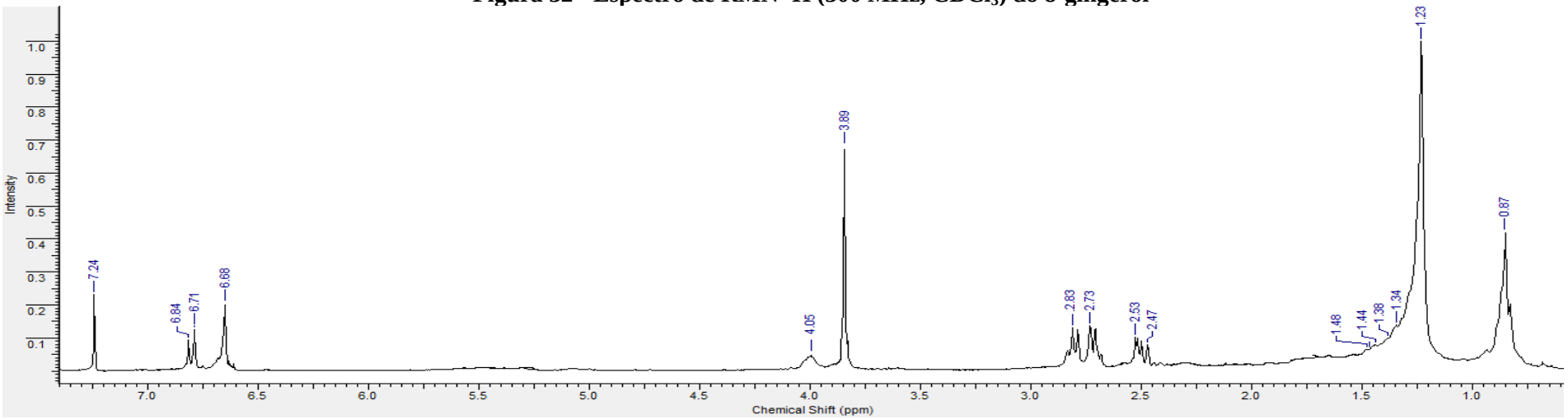
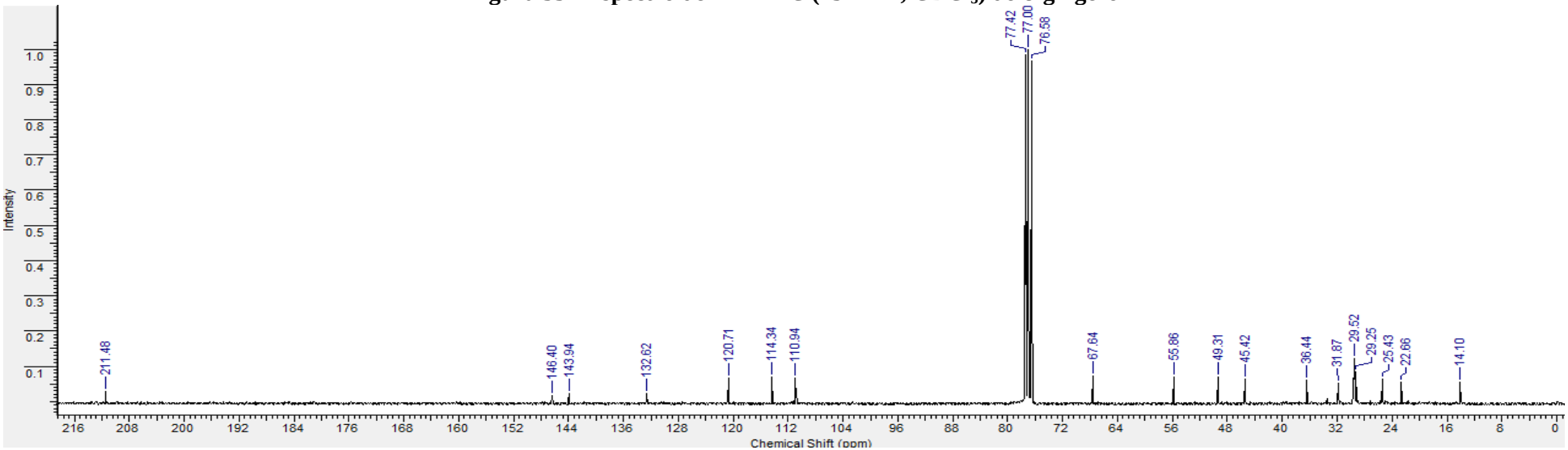


Figura 33 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 8-gingerol



16-18' - Em análise aos espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, comparado com dados da literatura (SHOJI, *et al*., 1982), foi possível identificar a presença do 6-gingerol ((5S) -, 5-Hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-3-decanona, $C_{17}H_{26}0_4$, PM = 294,39 g/mol).

.

Figura 34 - Estrutura Química do 6-gingerol

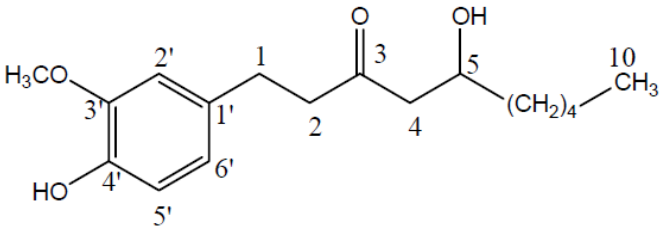


Tabela 8 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN de ^{1}H e ^{13}C em $CDCl_3$ comparados com a literatura para o 6-gingerol

No	δ ^{13}C Literatura*	δ ^{13}C Experimental	No	δ ^{1}H Literatura*	δ ^{1}H Experimental
C-1	31,6	31,7	**H**-1	2,81	2,80
C-2	45,2	45,4	**H**-2	2,73	2,73
C-3	211,3	211,4	**H**-4A	2,51	2,50
C-4	49,1	49,3	H-4B	2,52	2,52
C-5	67,5	67,6	**H**-5	4,03	4,01
C-6	36,2	36,4	**H**-6 - **H**-9	1,23 a 1,68	1,25 a 1,65
C-7	24,9	25,1	**H**-10	0,88	0,85
C-8	29.0	29.0	O**CH$_3$**	3,84	3,83
C-9	22,3	22,5	**H**-2'	6,67	6,65
C-10	13,8	14.0	**H**-5'	6,81	6,80
O**C**H_3	55,6	55,8	**H**-6'	6,64	6,64
C-1'	132,4	132,6			
C-2'	110,9	110,9			
C-3'	146,3	146,4			
C-4'	143,7	143,9			
C-5'	114,3	114,3			
C-6'	120,4	120,7			

*(SHOJI, *et al.*, 1982)

Figura 35 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do 6-gingerol

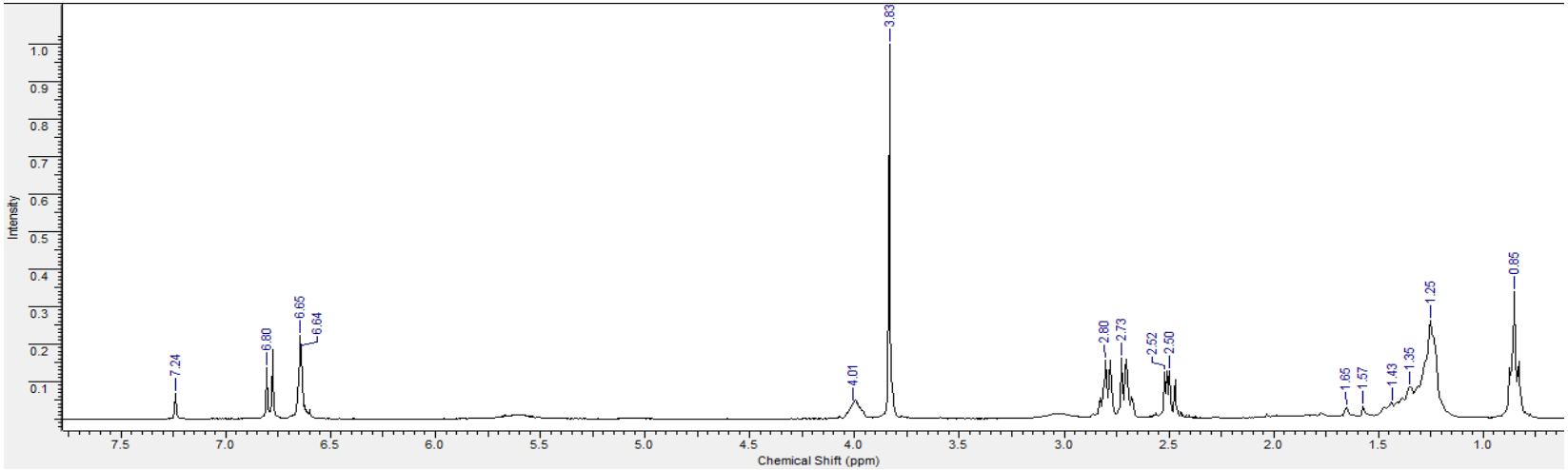
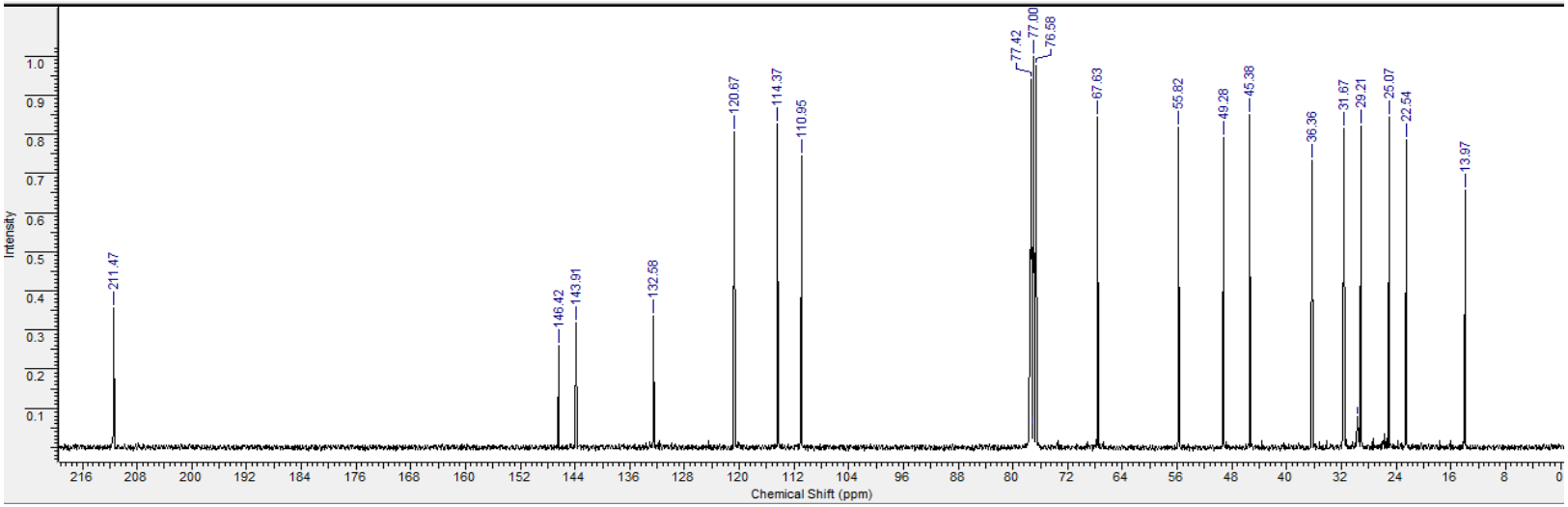


Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do 6-gingerol



5.2 – Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel (BMS)

O biodiesel metílico de soja (BMS) foi produzido pela reação de transesterificação em meio alcalino. Este processo tem como vantagens ser de fácil execução, ser realizado em uma única etapa e, durante a etapa de separação biodiesel: glicerina, não formar emulsão. Em análise preliminar por CCD, utilizando sílica como fase estacionária, éter de petróleo: éter etílico: ácido acético 80:19:1 (v/v/v) como eluente e iodo como revelador, foi possível notar a ocorrência da reação de transesterificação, pois o biodiesel apresentou uma mancha com fator de retenção maior (R_f =0,83), comparado com a mancha do óleo (R_f =0,68). Isto se deve aos triglicerídeos do OSJ apresentarem uma polaridade maior, quando comparados com os ésteres metílicos presentes no BMS, mantendo assim uma afinidade maior com a fase estacionária, migrando menos. Foi notada também a presença de uma única mancha para o BMS, podendo-se concluir que o mesmo não apresentou traços do material de partida.

O espectro de RMN ^{1}H comprovou a formação do biodiesel e possibilitou verificar sua pureza. No espectro de RMN ^{1}H do BMS, observou-se os seguintes sinais: um singleto em δ = 3,6 ppm o qual pode-se atribuir aos hidrogênios metílicos do grupo éster, pois os mesmos aparecem tipicamente na região entre δ = 3,5 – 3-7 ppm; um tripleto em δ = 2,24 ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos α-carbonila; e um mutipleto na região de δ = 2,0 a δ = 1,0 ppm referente aos grupos metilênicos da cadeia carbônica dos ésteres. O sinal em δ = 5,3 ppm refere-se aos prótons olefínicos e a sua baixa intensidade está relacionada com a pouca quantidade de ésteres insaturados presentes. Comparando os espectros de RMN ^{1}H do OSJ, com o espectro dos ésteres-metílicos, pode se observar o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em δ = 4,1-4,3 ppm. A ausência destes sinais no espectro do éster metílico sugere que ocorreu o consumo total do óleo utilizado como matéria-prima.

Figura 37 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do Óleo de Soja (OSJ)

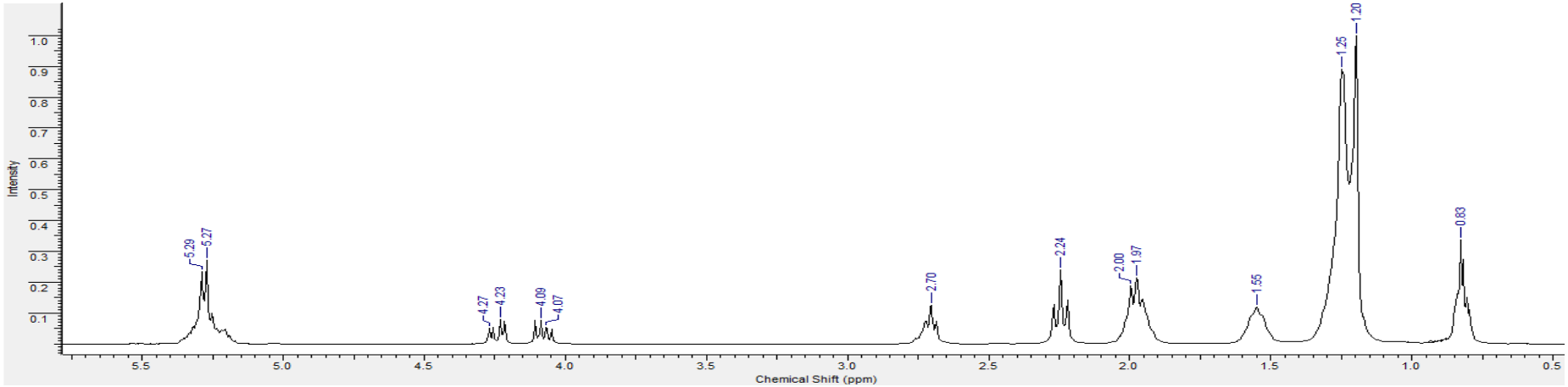
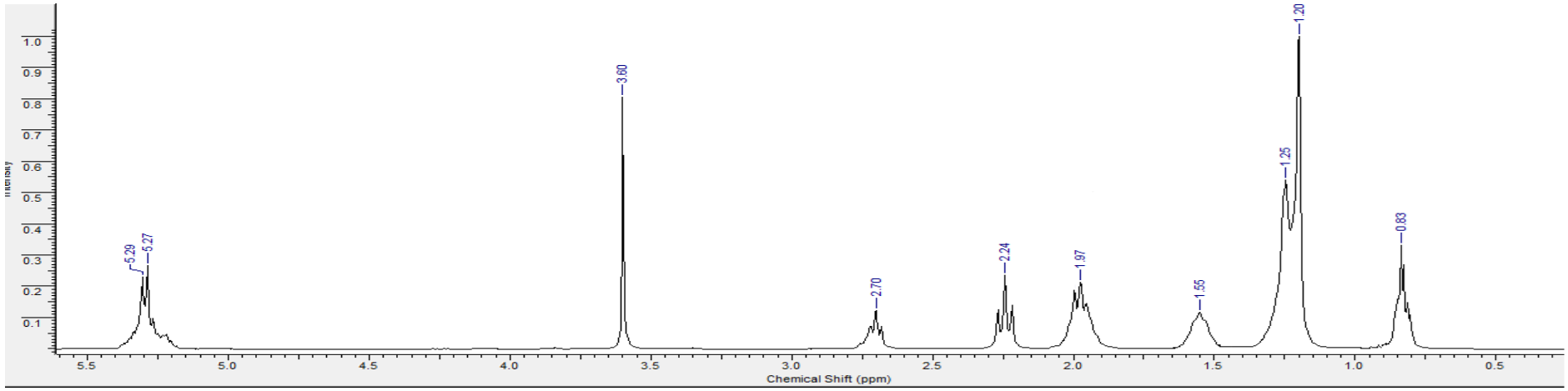


Figura 38 - Espectro de RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do Biodiesel Metílico de Soja (BMS)



Para a caracterização físico-química do BMS foram realizados ensaios de alguns parâmetros tais como: Índice de Acidez, Teor de Água, Índice de Iodo, Massa Específica a 20° C, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio e Estabilidade Oxidativa.

5.2.1 - Índice de Acidez

O índice de acidez avalia a quantidade de constituintes ácidos no biodiesel e é definido como o nº de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizá-los em 1,0 g da amostra, conforme Norma NBR 14448. Este parâmetro demonstra a situação de conservação do biodiesel e um alto índice de acidez interfere na hidrólise do biodiesel e na sua oxidação, e pode simultaneamente catalisar reações intermoleculares e prejudicar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, além de levar à formação de sabão, depósitos e à corrosão no motor (MITTELBACH, 1996). Pesquisadores demonstraram que a corrosividade do biodiesel reduz com a diminuição das impurezas oriundas da reação para obtenção do biodiesel (DIAZ-BALLOTE, *et al.*, 2009). O índice de acidez do BMS apresentou valor de 0,2 mg KOH/g, valor dentro da especificação do biodiesel que permite até 0,50 mg KOH/g.

5.2.2 - Teor de Água

A presença de água no biodiesel também prejudica a sua estabilidade oxidativa, pois promove reações de hidrólise produzindo produtos de oxidação, tais como ácidos graxos livres, e ainda água livre (HASEEB, *et al*., 2010a) (HASEEB, *et al*., 2010b). Além disso, a presença de água favorece a proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Tanto a RANP 07/08 quanto a norma EN 14214 adotaram o método coloumétrico (Karl Fischer) por este apresentar maior sensibilidade para determinação deste parâmetro, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg/kg. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304, por isto a escolha deste ensaio para o presente trabalho. O princípio do método está baseado em uma reação de oxirredução com medição da quantidade de corrente utilizada para gerar I_2 (cátodo) que reage estequiometricamente com a água presente na amostra conforme reação

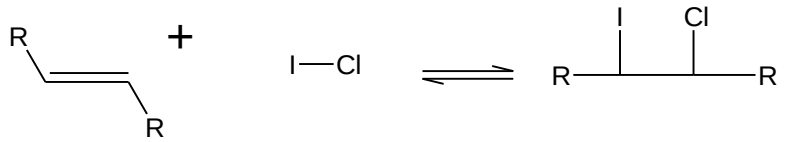
abaixo:

$$H_2O + I_2 + [RNH]SO_3CH_3 + 2\ RN \rightleftharpoons [RNH]SO_4CH_3 + 2\ [RNH]I$$

Segundo a reação, I_2 reage quantitativamente com água. Essa reação forma a base para a determinação de água. Na titulação Karl Fisher Coulométrica, será produzido de modo eletroquímico o iodo necessário diretamente no eletrólito (bureta eletrônica). Entre a quantidade de carga elétrica e a quantidade de iodo produzido existe uma rigorosa relação quantitativa, a qual se utiliza nas dosagens precisas de iodo. A quantidade de água (ponto final da reação) é determinada por um eletrodo duplo de platina (eletrodo de pino de platina) quando há uma quantidade excedente de I_2 no meio. Desse modo aparece uma ddp que é alterada quando se consome drasticamente o iodo livre e o potencial se altera novamente, indicando o ponto final da titulação (ASTM D6304, 2007). O BMS apresentou valor de teor de água de 250 mg/Kg, valor dentro do limite que é de 500 mg/Kg.

5.2.3 - Índice de Iodo

Alguns problemas são atribuídos às insaturações presentes nos ésteres, como a tendência a formar depósitos de carbono. O índice de iodo é um parâmetro de qualidade em que se mede a quantidade de ligações insaturadas presente no biodiesel. Segundo a resolução ANP nº 42, não existe um limite máximo estipulado para o índice de iodo. O método utilizado para este trabalho está descrito na norma EN 14111, na qual este parâmetro é determinado por titulação com o reagente de Wijs, uma solução preparada à base de cloreto de iodo (ICℓ) em ácido acético glacial com concentração de 0,1 M. A amostra de biodiesel deve ser solubilizada em solvente apropriado, como o ciclo-hexano/ácido acético glacial 1:1 (v/v) que deve estar livre de agentes redutores. A adição do reagente de Wijs à ligação dupla presente no biodiesel, ocorre através da seguinte reação:



O período mínimo para a reação de adição deve ser 1 hora, ao abrigo de luz, uma vez que a presença de luminosidade pode catalisar reações de substituição, levando a

determinações de índice de iodo não correspondentes com o número de insaturações presentes no biodiesel. Para garantir a ocorrência completa da reação de adição, volumes suficientes do reagente de Wijs devem ser adicionados e ainda tenha um excesso de ICℓ, pois ao ser adicionado o Iodeto de potássio, seja possível a formação do iodo molecular (I_2), que tornará o agente um oxidante durante a titulação. A reação deve ser realizada em meio ácido:

$$ICl + KI \overset{H^+}{\rightleftharpoons} I_2 + KCl$$

O método descrito deve ser realizado com um "branco" - amostra sem biodiesel - seguindo a mesma sequência de adição dos reagentes até a titulação.

O valor obtido para o índice de iodo do BMS foi de 120 g I_2/ 100g.

5.2.4 - Massa Especifica a 20°C

A massa especifica do biodiesel está relacionada com composição molecular de suas moléculas. Quanto maior a cadeia carbônica dos alquilésteres presentes no biodiesel, maior será sua massa especifica. Entretanto, este valor pode decrescer devido à presença de insaturações nas moléculas e ainda sofrer interferências quando o biodiesel contiver traços de álcool ou substancias adulterantes. A norma utilizada neste trabalho para determinar esse parâmetro foi a ASTM D4052 e os valores devem ficar entre 850 a 900 kg/m^3. Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a resolução brasileira como para a norma europeia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma europeia estabelece valores de densidade entre 850 a 900 kg/m^3. A massa especifica a 20 °C do BMS foi de 877,3 kg/m^3.

5.2.5 - Ponto de Entupimento de Filtro à Frio

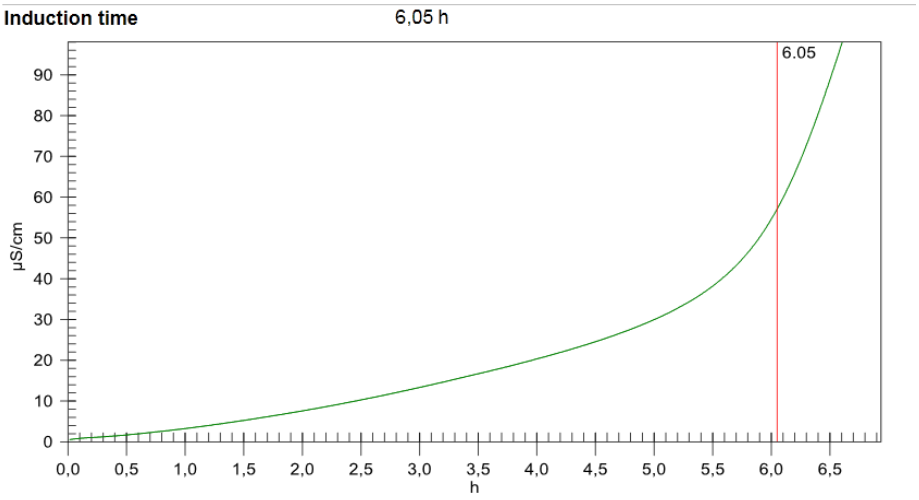
O biodiesel solidifica-se parcialmente ou perde sua fluidez em baixas temperaturas suspendendo o fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, dificultando a partida do motor. O Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é a medida da menor

temperatura em que um líquido pode fluir sem causar problemas. Em regiões de clima frio, este é um importante parâmetro a ser determinado, pois este procedimento simula a temperatura na qual o combustível poderá congelar nos motores. Nesse trabalho a norma utilizada como referência para determinação dessa propriedade foi a ASTM D6371 e o valor dessa propriedade para o BMS foi de -1 ºC, valor dentro do valor estipulado pela resolução da ANP n.º 7/2008 que é de 19 ºC.

5.2.6 - Estabilidade Oxidativa

O período de indução é avaliado com base na curva da condutividade elétrica (µs/cm), obtida no decorrer do método, versus o tempo. É construído no gráfico duas retas, uma inclinada e outra nivelada à curva, que se interceptam em um ponto que na escala do tempo equivale ao tempo de indução, que é obtida através do próprio software do Rancimat®. Vários estudos mostram que o período de indução obtido através deste método é conferido com os parâmetros de qualidade derivados da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática (PRANKL, 2003). O período de indução do BMS foi de 6,05h, período superior ao estabelecido pela ANP que tem valor mínimo de 6,0h.

Figura 39 - Gráfico gerado pelo software do Rancimat®



Os parâmetros físico-químicos analisados para o BMS neste trabalho, todos apresentaram valores dentro dos limites estipulados pela ANP. Na tabela abaixo estão os resultados obtidos com os limites estabelecidos.

Tabela 9 - Parâmetros Fisíco-Químicos Analisados do Biodiesel Metílico de Soja (BMS)

CARACTERISTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	**BMS**
Índice de Acidez, máx	mg KOH/g	0,5	ASTM D 664	0,2
Teor de Água, máx	mg/Kg	500	ASTM D 6304	250
Índice de Iodo	g I_2/ 100g	anotar	EN 14111	120
Massa Específica a 20 °C	Kg/m^3	850-900	ASTM D 4052	877,3
Ponto de Entupimento Filtro a Frio, máx	°C	19	ASTM D 664	-1,0
Estabilidade Oxidativa a 110 °C, mín	horas	mín 6h	EN 14112	6,05

5.3 - Estudos Termogravimétricos preliminares

Com o objetivo de verificar a decomposição térmica em atmosfera oxidante (Ar Sintético), o BMS, o extrato diclorometano de gengibre (EDG), os antioxidantes naturais 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol e 6-shogaol, os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT, foram submetidos a ensaios termogravimétricos TG/DTG. Uma vez que a análise de estabilidade oxidativa é realizada a 110 °C, a verificação da temperatura em que os antioxidantes são decompostos é de extrema importância para verificar se a esta temperatura as substâncias podem volatilizar e/ou decompor, bem como provocar modificações em suas moléculas resultando na diminuição ou anulação de sua atividade.

Dos antioxidantes naturais, apenas o 10-gingerol e o 6- shogaol apresentam temperatura de decomposição superior à temperatura de 110 °C. A curva TG/DTG do EDG mostrou cinco etapas de decomposição térmica iniciando em 129,31 °C. Logo, a mistura de substâncias presentes no EDG impede a decomposição do 6-gingerol e 8-gingerol em temperaturas inferiores, mantendo assim, a atividade antioxidante do extrato como um todo, inibindo e/ou retardando a oxidação do BMS durante o ensaio de estabilidade oxidativa. A curva TG/DTG do BMS exibiu apenas um evento térmico, iniciando sua perda de massa em 113,55 °C devido à degradação e/ou volatilização dos ésteres metílicos ou subprodutos

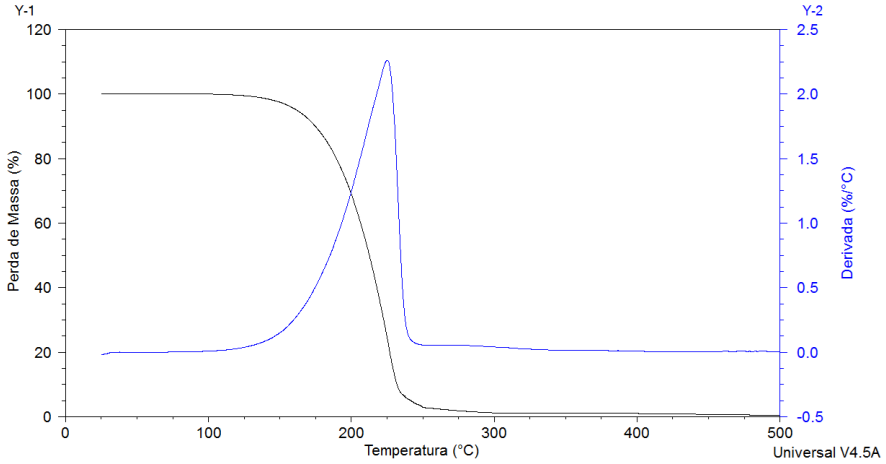
formados.

A tabela abaixo mostra os eventos, as temperaturas inicial, final, do pico e a % de perda de massa por evento.

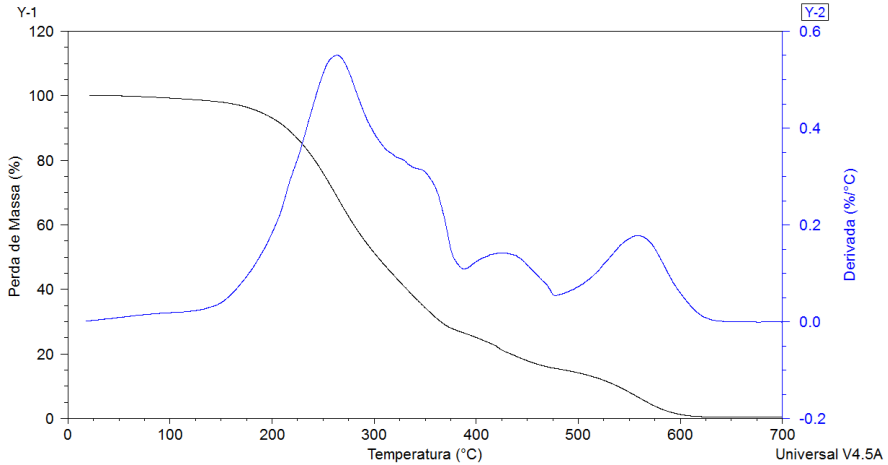
Tabela 10 - Temperaturas inicial e final de decomposição térmica obtidos por TG/DTG.

Etapa	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	Δ_{Massa} (%)
BIODIESEL METÍLICO DE SOJA (BMS)				
Única	113,55	250, 3	225,8	93,05
EXTRATO DICLOROMETANO DE GENGIBRE (EDG)				
1	129,31	312,22	261,37	54,18
2	312,22	341,17	327,75	8,92
3	341,17	387,08	369,42	10,39
4	387,08	474,64	431,57	10,84
5	474,64	641,31	558,68	15,67
6-GINGEROL				
Única	103	252	233,16	90,32
8 - GINGEROL				
1	88,33	201,32	175,09	39,71
2	175,09	269,92	227,55	32,12
3	269,92	476,24	332,47	28,17
10-GINGEROL				
1	130,73	191,46	177,33	6,34
2	191,46	228,89	219,71	5,7
3	228,89	274,79	259,96	10,04
4	274,79	340,47	300,92	16,47
5	340,47	461,93	428,03	21,07
6	461,93	589,75	514,9	40,38
6-SHOGAOL				
1	118,72	290,33	245,13	44,92
2	290,33	380,01	340,47	24
3	380,01	474,64	427,33	11,39
4	474,64	622,24	555,86	19,69
TBHQ				
Única	120,8	210,4	198,3	100
BHT				
Única	119,8	242,3	226,7	100

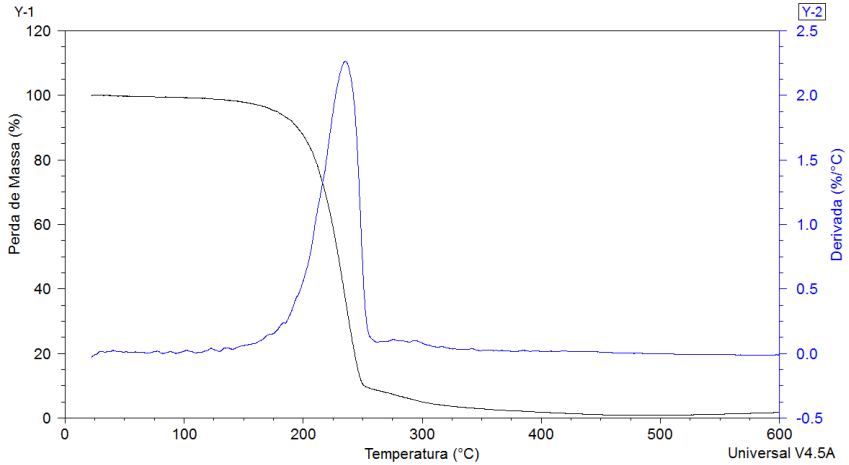
Figura 40 - Curvas TG/DTG do (A) - Biodiesel Metílico de Soja, (B) - Extrato Diclorometano de Gengibre, (C) - 6-gingerol, (D) - 8-gingerol.



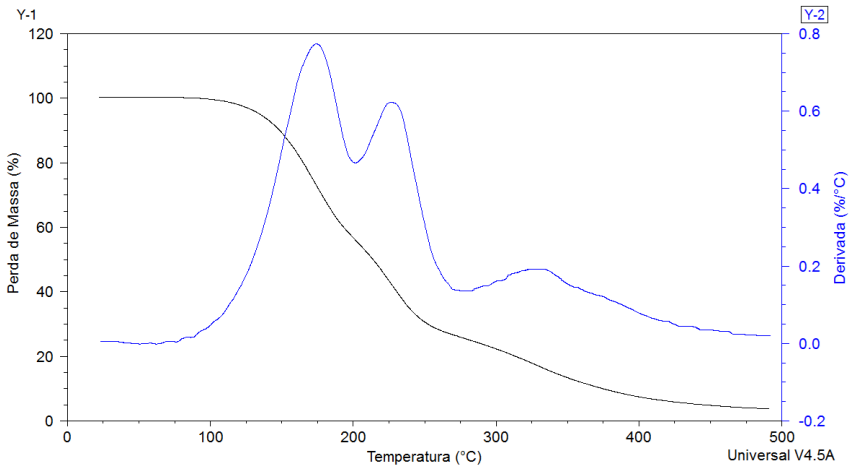
(A)



(B)

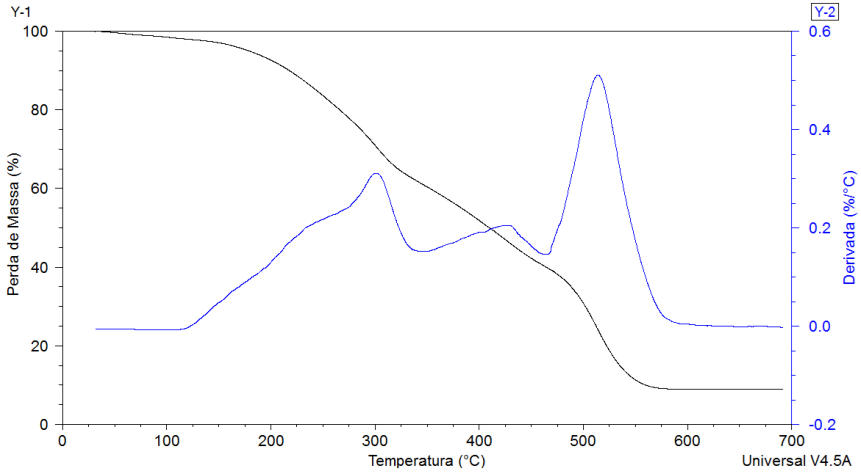


(C)

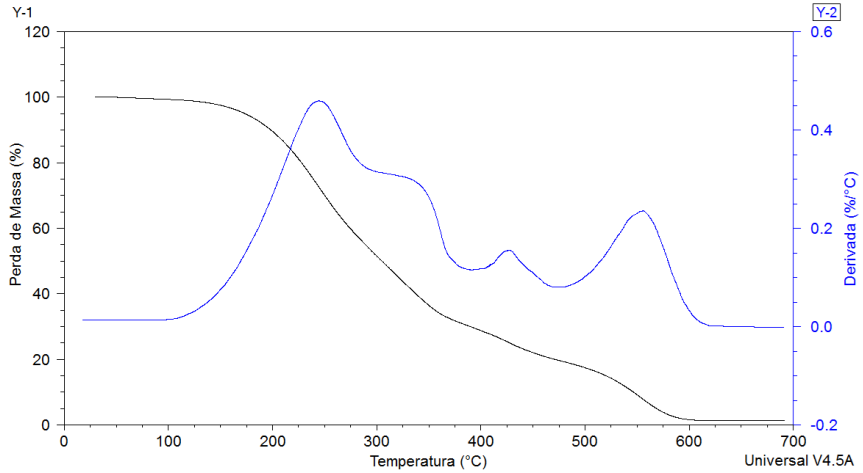


(D)

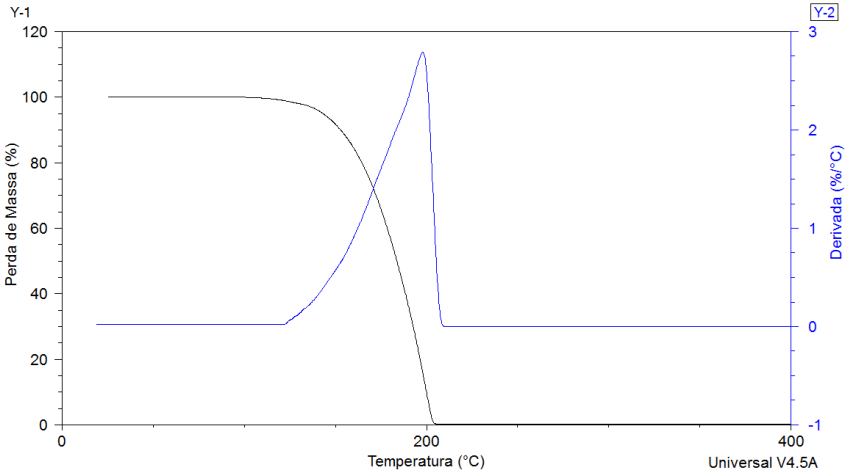
Figura 41 - Curvas TG/DTG do (E) – 10-gingerol, (F) – 6-shogaol, (G) - TBHQ, (H) – BHT.



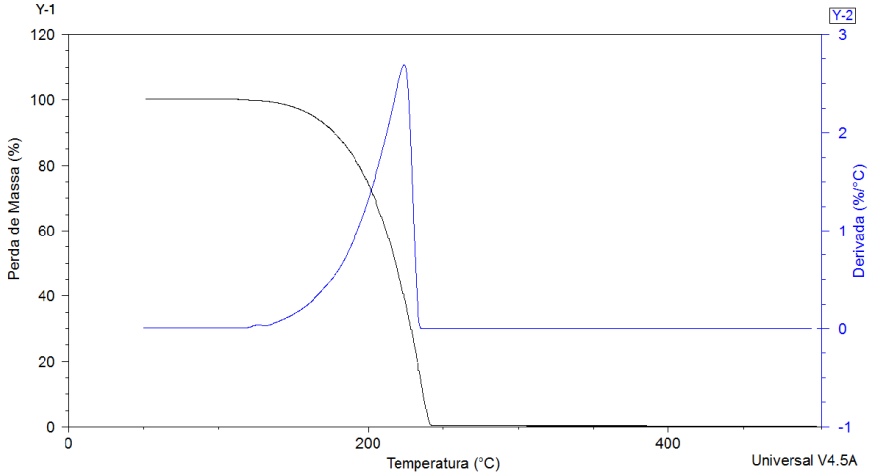
(E)



(F)



(G)



(H)

5.4 – Adições dos Antioxidantes no BMS

Com o objetivo de inibir e/ou retardar a oxidação do BMS, o EDG foi adicionado em proporções crescentes para estudar sua ação durante o período de armazenamento por até 90 dias. Foi adicionado o extrato e não os antioxidantes isolados, pois se planejou estudar a ação conjunta destes antioxidantes, que estão presentes no extrato. Conforme estudo realizado por Shukla & Singh e Dugasani e seus colaboradores, (SHUKLA & SINGH., 2007), (DUGASANI, *et al.*, 2010), grande parte da atividade antioxidante atribuída ao extrato de gengibre é devido à presença do 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol e 6-shogaol. Estes antioxidantes foram isolados neste trabalho de modo que fosse possível estudar sua(s) temperatura(s) de decomposição e/ou volatilização para verificar se estes estariam com suas estruturas intactas ou já teriam começado a se decompor quando fosse atingida a temperatura do ensaio de estabilidade oxidativa (110°C). Os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT foram adicionados na mesma proporção (m/m) e armazenados sob mesmas condições, de modo a realizar um comparativo entre os resultados.

5.5 - Estudo da ação dos antioxidantes naturais no BMS

A estabilidade oxidativa foi estudada com o objetivo de avaliar a ação dos antioxidantes naturais presentes no extrato diclorometano de gengibre em retardar e/ou inibir as reações de oxidação do BMS, durante o período de armazenamento. Foram avaliadas as estabilidades oxidativa, utilizando o método Rancimat®, nos períodos de 24 horas, 15, 30, 45, 60 e 90 dias, contados a partir da data em que foram realizadas as adições. Foram realizadas ainda, análises termogravimétricas em atmosfera oxidante, para averiguar a temperatura de decomposição das amostras adicionadas de EDG em relação à amostra sem adição.

5.5.1 – Estabilidade oxidativa

Na tabela XI, estão os períodos de indução medidos durante o tempo de armazenamento.

Tabela 11 - Estabilidade Oxidativa do BMS sem e com adições de EDG durante o período de armazenamento.

Tempo de Armazenamento (Dias)	**BAN-0**	**BAN-1**	**BAN-2**	**BAN-3**	**BAN-4**
	Período de Indução (horas)				
1	5,24	5,73	6,36	7,36	8,26
15	4,87	5,65	6,30	7,26	8,04
30	4,84	5,60	6,13	7,12	7,57
45	4,32	5,36	6,10	7,00	7,34
60	4,15	5,09	5,60	6,85	7,26
90	3,80	4,70	5,20	6,10	6,20

Conforme aumentou a massa de EDG adicionado no BMS, teve-se um aumento na estabilidade oxidativa das amostras armazenadas. As amostras BAN-3 e BAN-4 mostraram períodos de indução superiores ao estipulado pela ANP (6h) durante todo o período de armazenamento. A amostra BAN-2 apresentou à estabilidade oxidativa mínima até o período de 45 dias, sendo que durante o período de 45 a 60 dias, deixou de atender a especificação da norma. A amostra BAN-1 não mostrou o limite mínimo em nenhum das análises feitas durante o tempo de armazenamento, entretanto, seu período de indução foi superior ao da amostra sem adições, BAN-0, o que mostra a ação dos antioxidantes presentes no EDG em inibir e/ou retardar a oxidação do BMS.

5.5.2 – Análise Termogravimétrica

Nas curvas TG-DTG também foi possível perceber a ação dos antioxidantes, desta vez em relação à temperatura das amostras. Conforme a massa de EDG aumentou, foi possível perceber que a temperatura inicial de decomposição das amostras aumentou, retardando o inicio da decomposição da amostra. Na tabela a seguir estão às temperaturas inicial, final e do pico das amostras durante o período de armazenamento.

Tabela 12 - Dados Termogravimétricos do BMS sem e com adições de EDG durante o período de armazenamento

TEMPO (DIAS)	AMOSTRA	ETAPA	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)
1	BAN-0	Única	110,4	245,4	218,4
	BAN-1	Única	112,5	249,7	219,8
	BAN-2	Única	114,8	251,3	221,4
	BAN-3	Única	118,7	254,5	223,6
	BAN-4	Única	120,9	285,3	231,5
15	BAN-0	Única	108,2	212,5	202,1
	BAN-1	Única	110,5	214,8	206,3
	BAN-2	Única	112,6	216,5	208,8
	BAN-3	Única	117,1	225,6	210,5
	BAN-4	Única	119,7	257,4	224,4
30	BAN-0	Única	106,5	210,3	200,2
	BAN-1	Única	108,4	213,9	204,5
	BAN-2	Única	110,2	215,7	206,2
	BAN-3	Única	114,5	223,8	209,7
	BAN-4	Única	117,3	250,3	223,4
45	BAN-0	Única	105,8	209,5	199,8
	BAN-1	Única	107,7	211,6	203,3
	BAN-2	Única	109,4	214,5	205,7
	BAN-3	Única	113,6	222,9	208,5
	BAN-4	Única	116,8	242,7	222,9
60	BAN-0	Única	104,6	206,4	197,6
	BAN-1	Única	106,8	208,5	202,8
	BAN-2	Única	108,4	213,6	204,7
	BAN-3	Única	112,9	217,8	206,5
	BAN-4	Única	115,5	228,4	218,3
90	BAN-0	Única	98,4	200,8	190,0
	BAN-1	Única	101,5	202,5	192,3
	BAN-2	Única	102,8	204,5	195,5
	BAN-3	Única	103,7	206,4	200,1
	BAN-4	Única	106,4	215,4	201,7

De acordo com os resultados mostrados na tabela, pode-se constatar que obtivemos uma variação no valor da temperatura inicial de decomposição, conforme adição do EDG. Isso evidencia a ação dos antioxidantes em retardar a decomposição do BMS, uma vez que a amostra sem adição de extrato apresentou a menor temperatura inicial de decomposição em todas as análises. As figuras abaixo mostram as curvas TG/DTG das análises realizadas.

Figura 42 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 24 horas de Armazenamento.

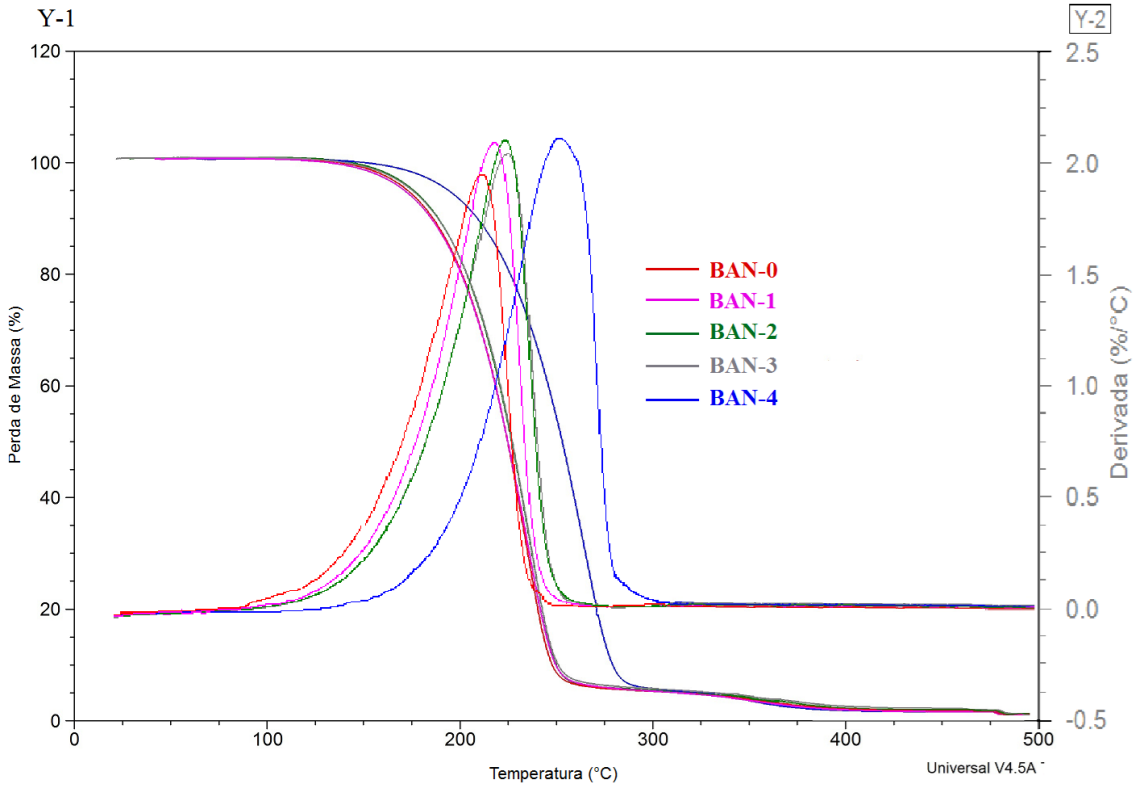


Figura 43 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 15 Dias de Armazenamento.

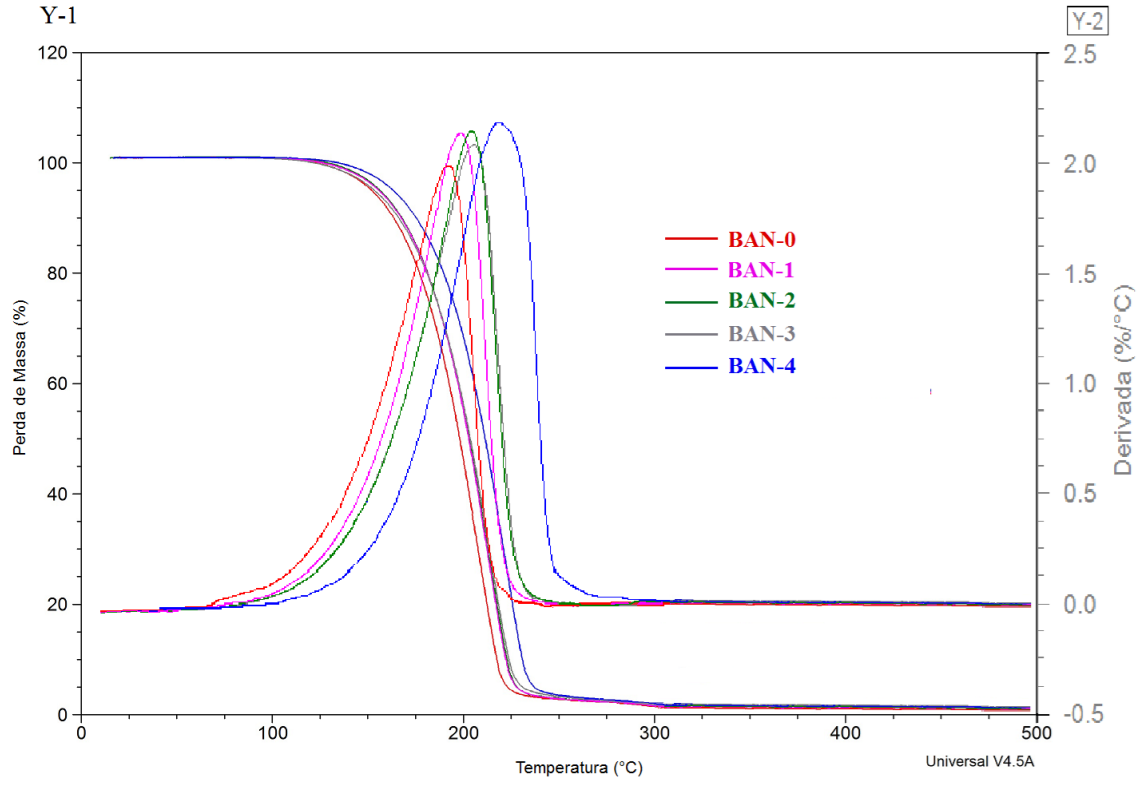


Figura 44 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 30 dias de Armazenamento.

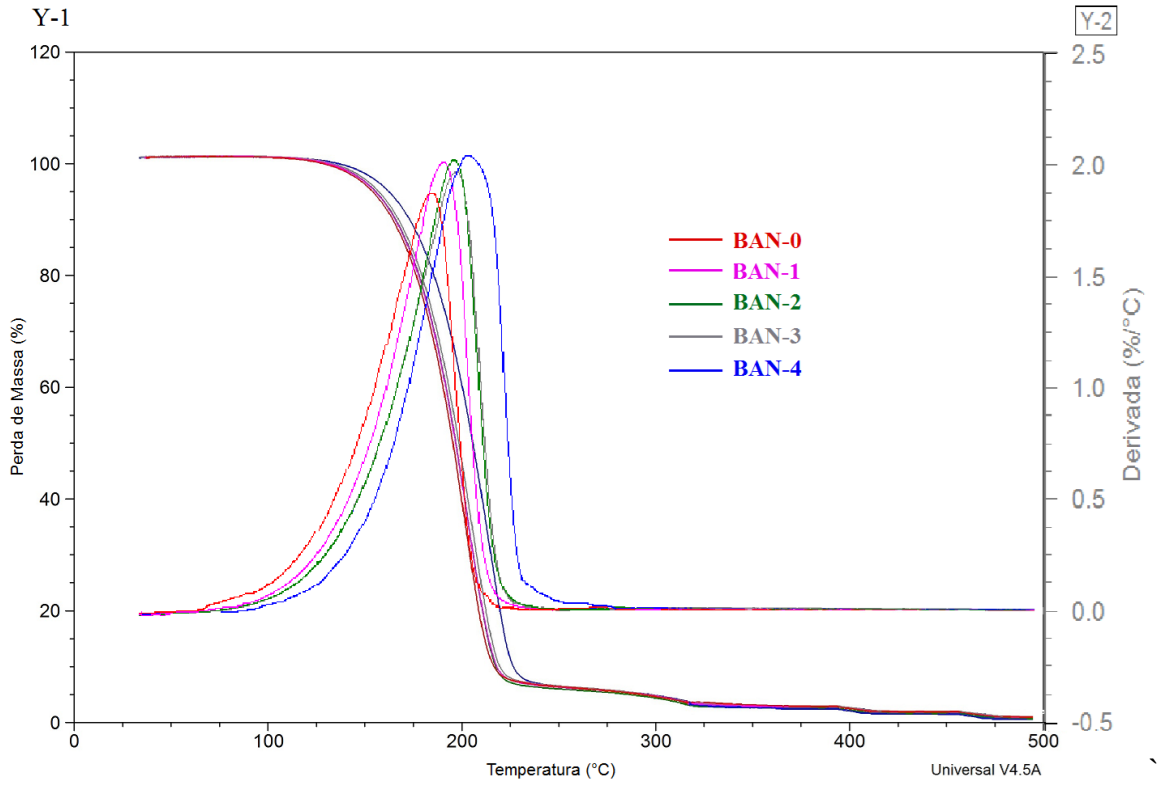


Figura 45 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 45 dias de Armazenamento.

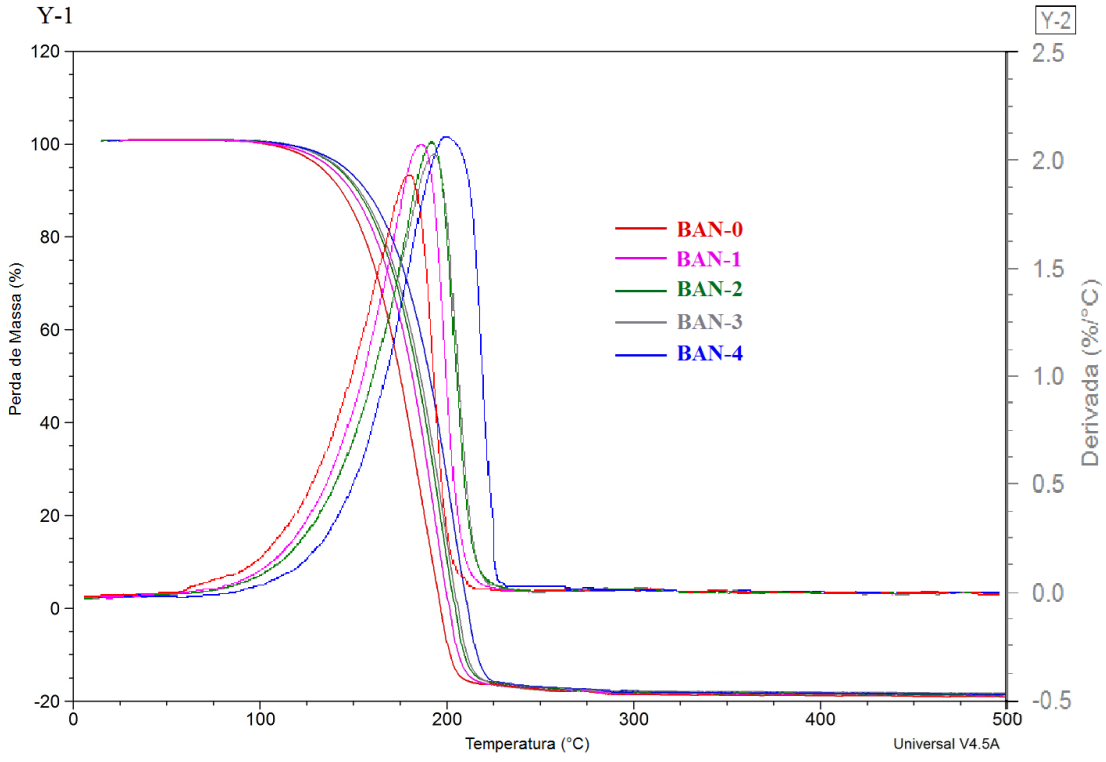


Figura 46 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 60 Dias de Armazenamento.

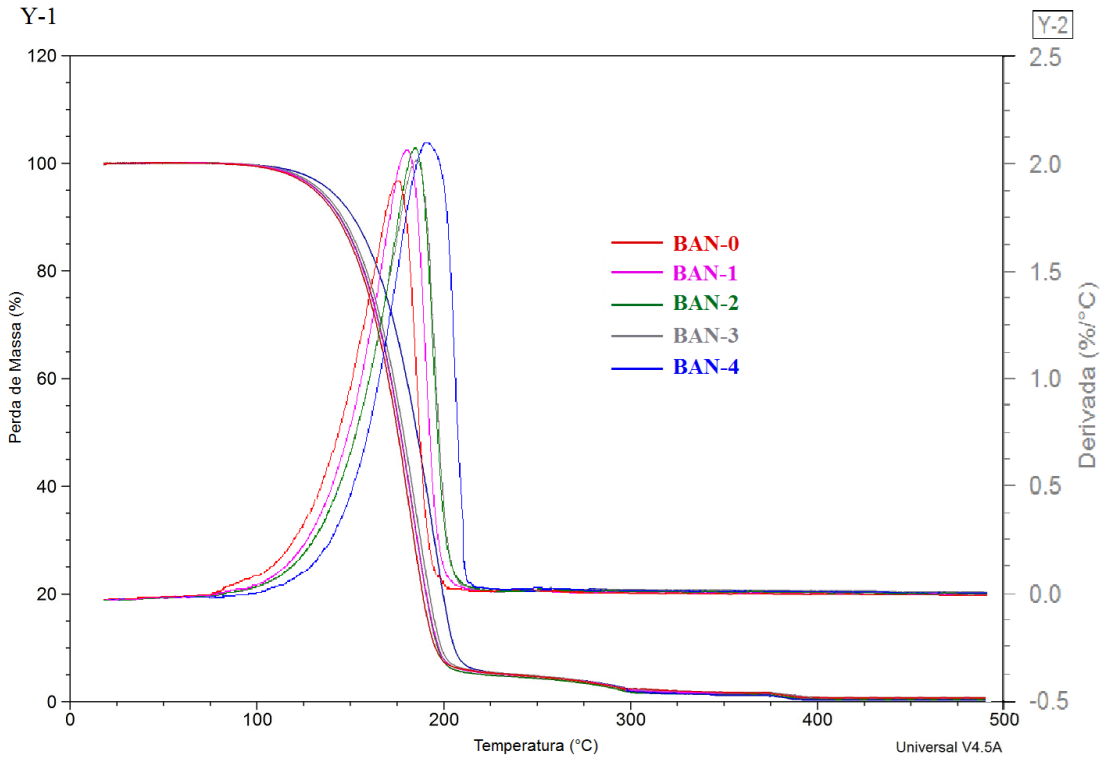
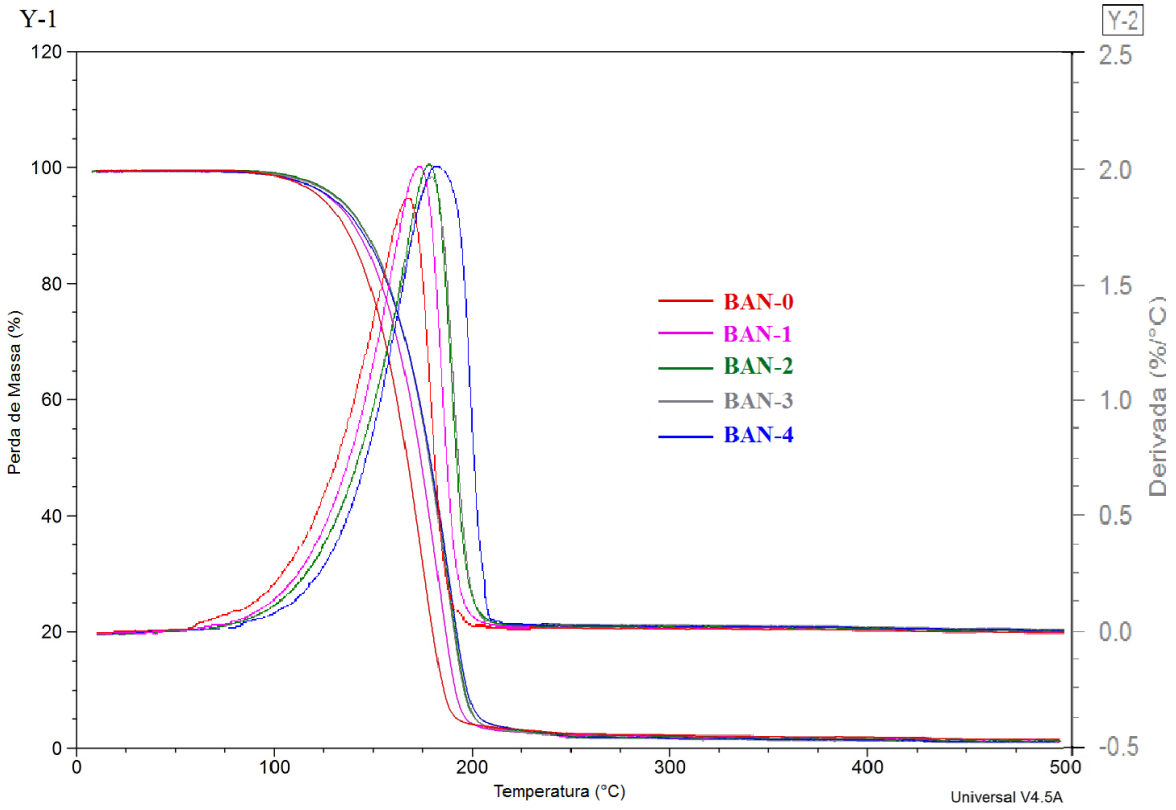


Figura 47 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de EDG com 90 Dias de Armazenamento.



5.6 - Estudo da ação dos antioxidantes sintéticos no BMS

Os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT foram escolhidos para este trabalho devido ao seu amplo emprego industrial e foram adicionados ao BMS em quantidades similares as amostras de BAN e armazenados sob mesmas condições.

5.6.1 – Estabilidade Oxidativa

Na tabela XIII estão os períodos de indução das amostras BAS durante o período de armazenamento:

Tabela 13 - Estabilidade Oxidativa do BMS sem e com adições de BHT e TBHQ durante o período de armazenamento.

Tempo de Armazenamento (Dia(s))	**BAS-0**	**BAS-1**	**BAS-2**	**BAS-3**	**BAS-4**	**BAS-5**	**BAN-6**
	Período de Indução (horas)						
1	5,25	28,18	45,28	68,15	19,52	27,31	35,08
15	4,82	27,13	44,35	67,45	18,26	26,20	34,18
30	4,57	26,55	42,40	66,60	17,31	25,08	33,16
45	4,38	25,31	40,34	65,48	16,54	23,43	32,02
60	4,18	24,49	39,12	64,28	15,38	22,10	30,14
90	4,06	22,18	37,24	60,32	14,30	20,51	29,37

O uso destes antioxidantes melhorou a estabilidade oxidativa do BMS durante todo o período de armazenamento e todas as amostras com as adições apresentaram valor superior ao período mínimo de 6h estabelecido pela ANP. A estrutura fenólica do TBHQ e BHT apresenta hidrogênio dissociável, permitindo a doação do próton a um radical livre, interrompendo a oxidação. Em comparação entre os antioxidantes sintéticos utilizados neste trabalho, as amostras com TBHQ apresentaram maior estabilidade frente à oxidação. Isso pode ser atribuído às duas hidroxilas fenólicas presentes em sua estrutura, impedindo e/ou retardando as reações de oxidação do BMS com mais efetividade quando comparado ao BHT, que apresenta apenas uma hidroxila fenólica. Desta forma, o TBHQ oferece mais locais para a formação de uma ligação entre o radical livre formado no biodiesel e o antioxidante para a estabilização dos ésteres de cadeia presentes no biodiesel.

5.6.2 – Análise Termogravimétrica

A tabela XIV mostra as temperaturas inicial, final e do pico dos eventos térmicos das amostras de BMS aditivadas de TBHQ e BHT:

Tabela 14 - Dados Termogravimétricos do BMS sem e com adições de BHT e TBHQ durante o período de armazenamento

TEMPO (DIAS)	AMOSTRA	ETAPA	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)
1	BAS-0	Única	109,8	245,2	218,5
	BAS-1	Única	112,5	274,1	253,6
	BAS-2	Única	130,2	278,2	254,8
	BAS-3	Única	132,0	281,3	261,5
	BAS-4	Única	110,4	271,5	251,8
	BAS-5	Única	111,6	272,5	252,4
	BAS-6	Única	128,7	276,5	254,1
15	BAS-0	Única	108,0	212,6	202,3
	BAS-1	Única	111,5	249,5	243,6
	BAS-2	Única	129,8	254,5	247,4
	BAS-3	Única	131,3	255,3	249,8
	BAS-4	Única	109,6	247,5	239,7
	BAS-5	Única	110,4	248,3	241,4
	BAS-6	Única	126,4	252,7	245,5
30	BAS-0	Única	106,4	210,0	200,0
	BAS-1	Única	110,6	244,5	240,5
	BAS-2	Única	127,2	248,9	244,9
	BAS-3	Única	130,6	250,1	247,6
	BAS-4	Única	108,3	239,2	234,6
	BAS-5	Única	109,1	241,1	238,5
	BAS-6	Única	124,7	246,6	241,6
45	BAS-0	Única	105,8	209,8	200,0
	BAS-1	Única	109,1	243,7	232,6
	BAS-2	Única	126,4	247,4	234,8
	BAS-3	Única	129,6	248,4	236,6
	BAS-4	Única	107,6	238,6	225,8
	BAS-5	Única	108,7	240,8	229,4
	BAS-6	Única	122,5	245,8	233,5
60	BAS-0	Única	104,4	206,6	197,8
	BAS-1	Única	108,4	236,6	222,8
	BAS-2	Única	124,7	240,6	224,8
	BAS-3	Única	128,1	242,7	225,6
	BAS-4	Única	106,5	233,8	219,8
	BAS-5	Única	107,8	235,8	221,4
	BAS-6	Única	121,6	238,5	223,3

90	BAS-0	Única	98,5	200,6	190,0
	BAS-1	Única	100,5	214,3	204,1
	BAS-2	Única	102,7	215,9	207,9
	BAS-3	Única	103,2	216,8	208,2
	BAS-4	Única	99,3	210,6	202,8
	BAS-5	Única	99,7	211,5	203,5
	BAS-6	Única	101,8	215,0	206,1

As curvas TG/DTG das amostras com adições de antioxidante sintético mostraram temperaturas de decomposição superiores à amostra sem nenhuma adição, BAN-0. A amostra BAS-4 e BAS-5, com adição de 0,25g e 0,50g de BHT, apresentaram temperatura inicial de decomposição inferior à amostra BAS-1, com 0,25g de TBHQ. Isso também pode ser atribuído às duas hidroxilas presentes na estrutura do TBHQ que contribui a ação do antioxidante em retardar a decomposição do BMS. Em BAS-3 foi percebido a maior temperatura inicial de decomposição exatamente na amostra em que foi adicionada maior quantidade do antioxidante TBHQ.

Figura 48 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 24 Horas de Armazenamento.

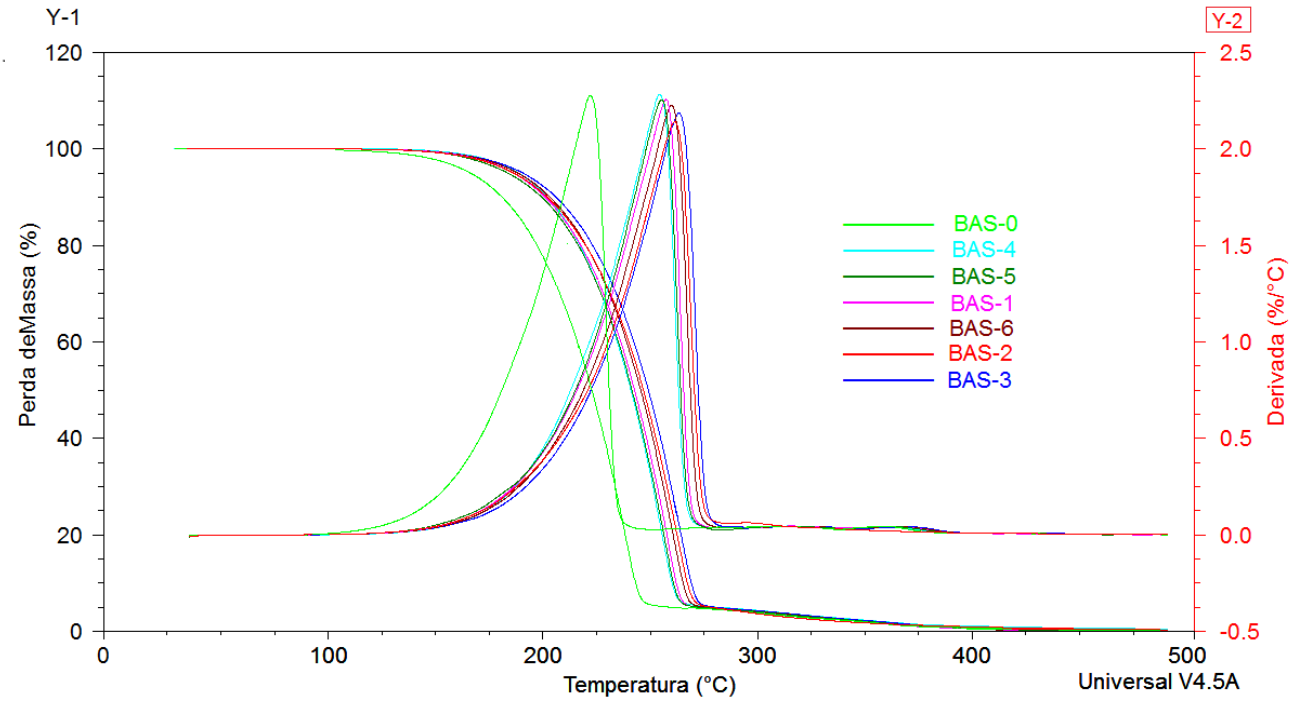


Figura 49 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 15 Dias de Armazenamento.

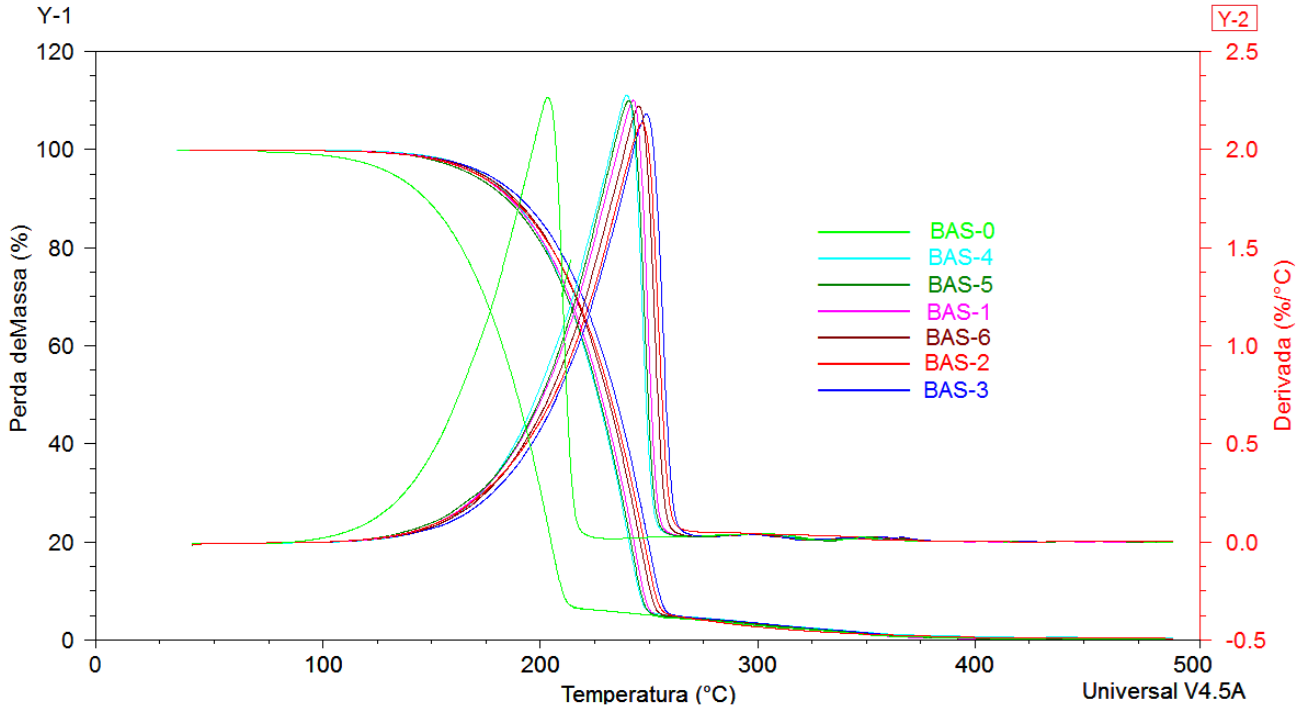


Figura 50 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 30 Dias de Armazenamento.

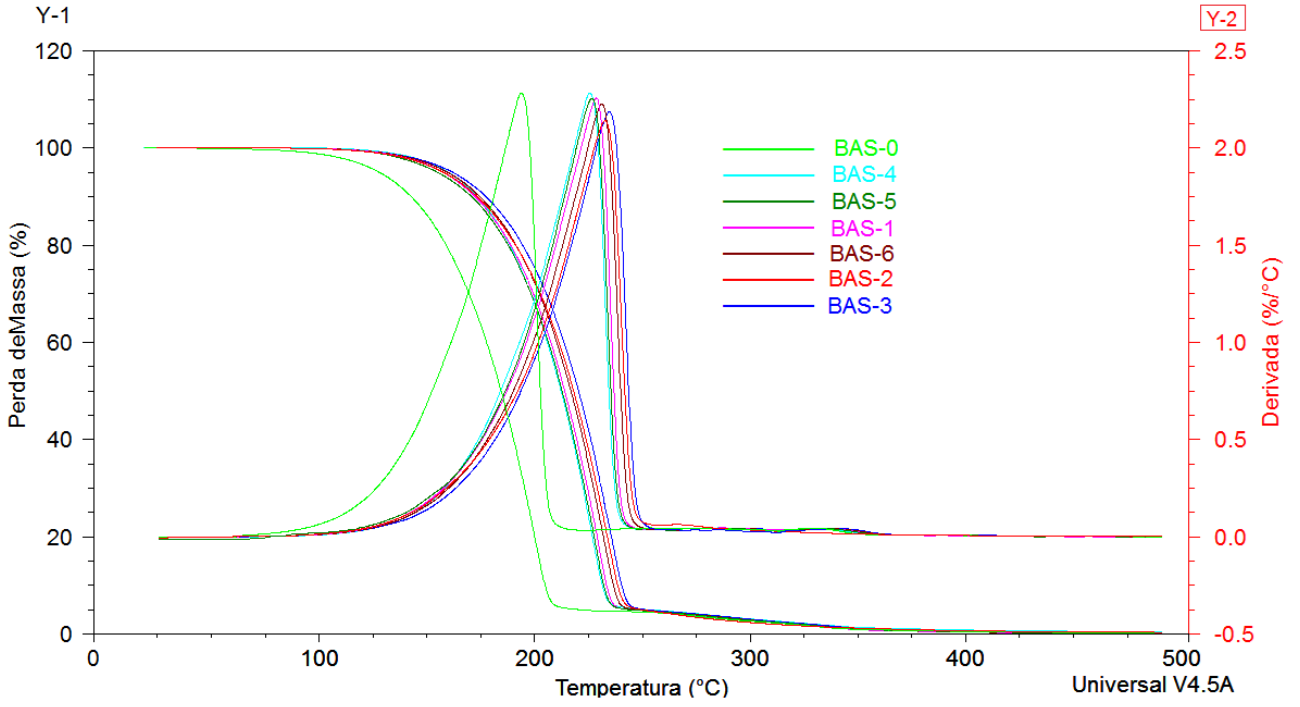


Figura 51 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 45 Dias de Armazenamento.

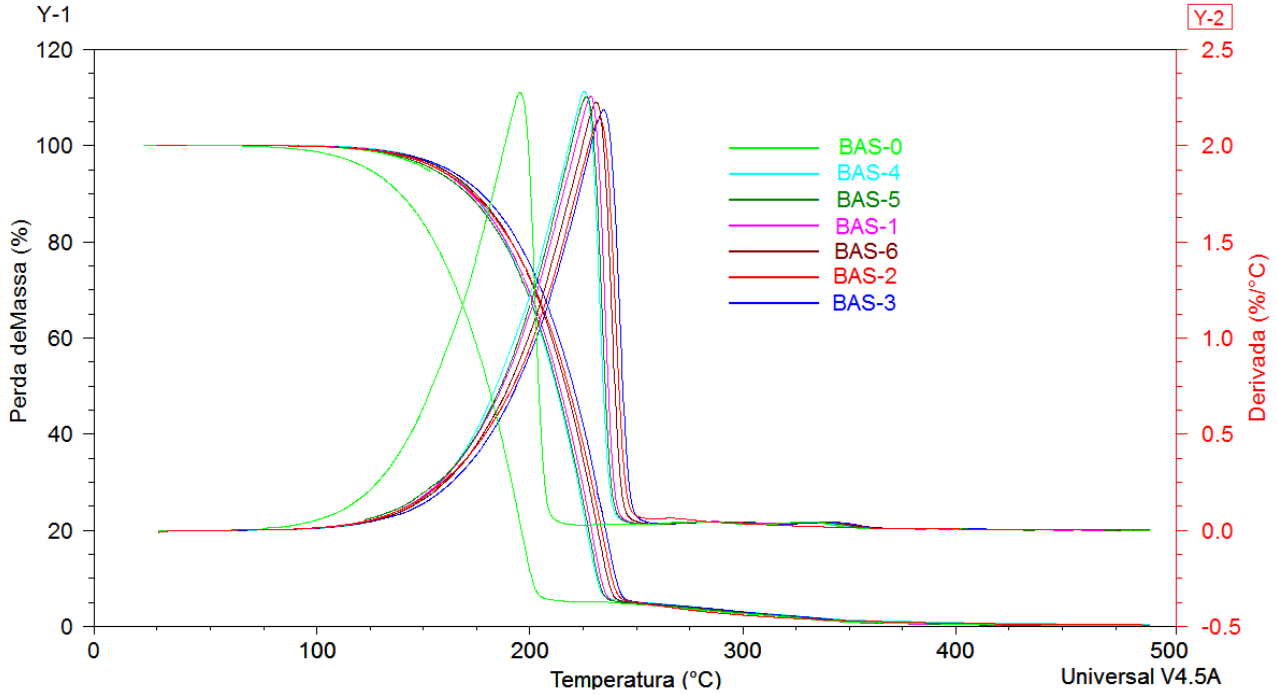


Figura 52 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 60 Dias de Armazenamento.

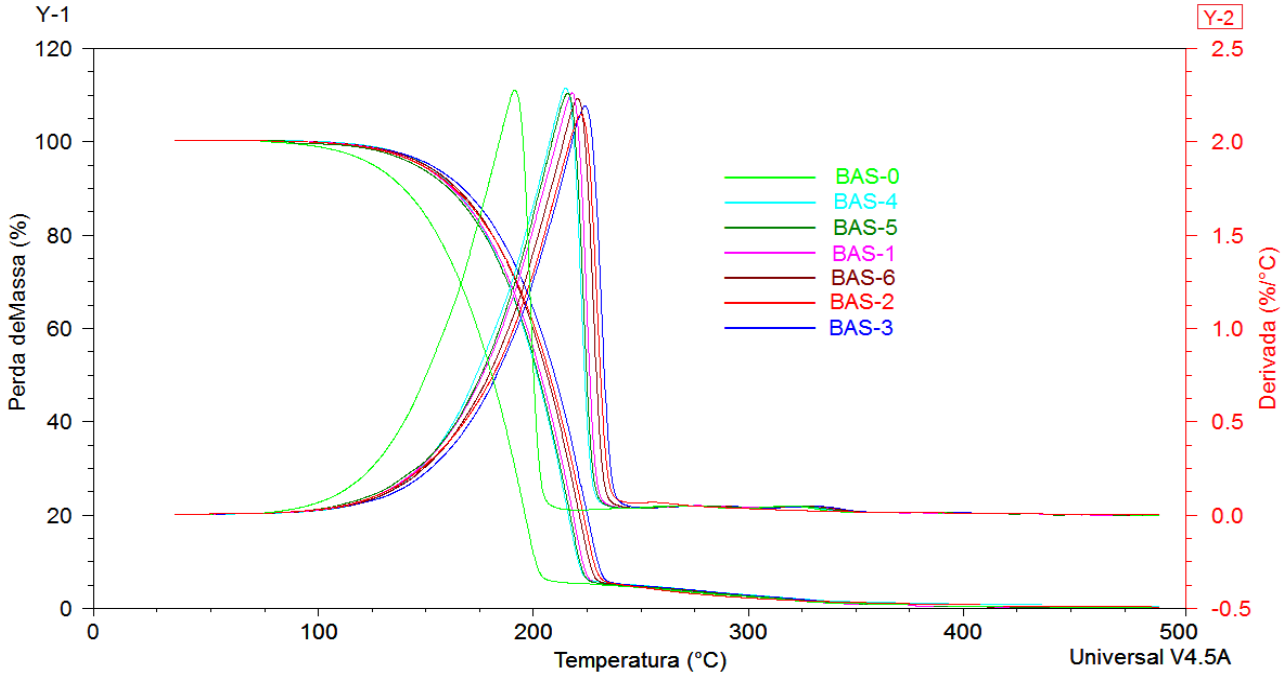
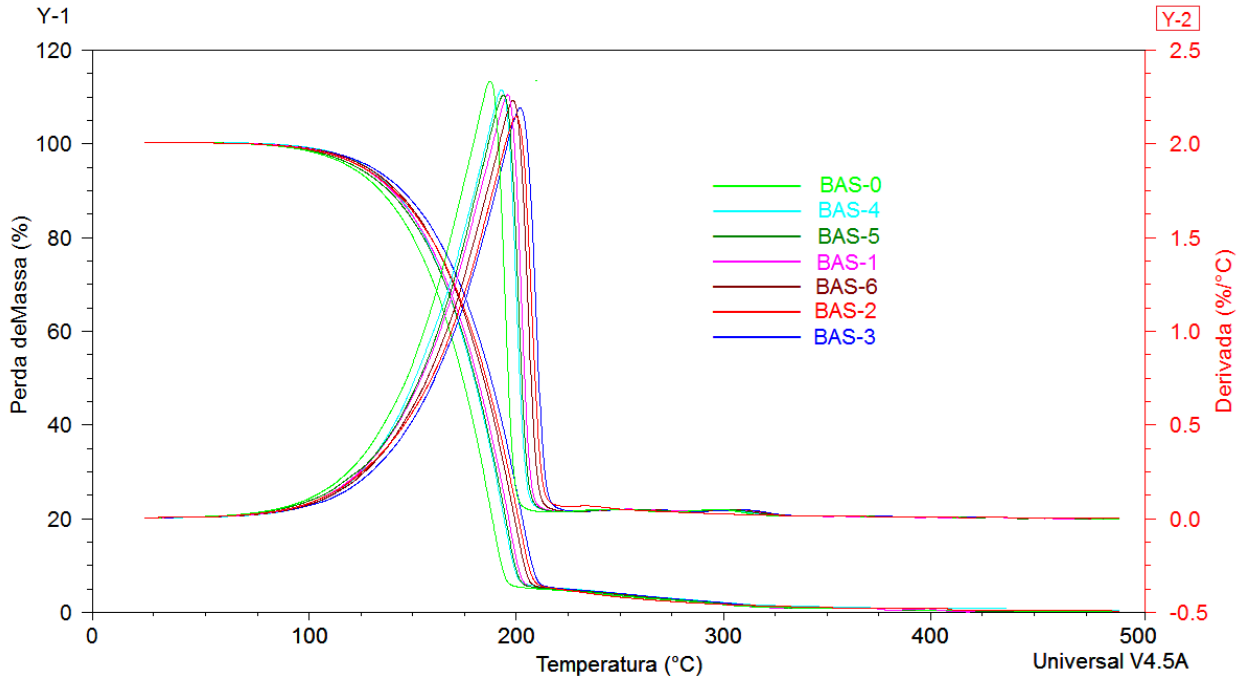


Figura 53 - Curva TG/DTG da amostra de BMS sem e com adição de BHT e TBHQ com 90 Dias de Armazenamento.



5.7 – Comparação: BAN x BAS

Todas as amostras, BAN e BAS, foram armazenadas e analisadas sob mesmas condições submetendo-as a ensaios de estabilidade oxidativa e análise termogravimétrica. Comparando os resultados, a amostra BAN-1 apresentou nas primeiras 24 horas temperatura inicial de decomposição similar à BAS-1 e superior às amostras BAS-4 e BAS-5 e, durante todo o período de armazenamento, algumas amostras aditivadas com EDG apresentaram temperaturas superiores a amostras com adições dos antioxidantes BHT e TBHQ. Após os 90 dias de armazenamento, de todas as amostras estudadas no presente trabalho, a amostra BAN-4 foi a que apresentou a maior temperatura inicial de decomposição, superior até mesmo à amostra com maior quantidade de TBHQ adicionada, BAS-3, demostrando assim a ação dos antioxidantes do EDG em retardar a decomposição do BMS.

Já com relação à estabilidade oxidativa, a amostra BAN-1 não apresentou o valor mínimo de indução em nenhum período, entretanto seu período de indução foi superior à amostra sem nenhuma adição de EDG. Embora as amostras com adições de antioxidantes sintéticos apresentarem os maiores períodos de indução durante todo o período de armazenamento, as amostras com adições de EDG também apresentaram valor mínimo regulamentado pela ANP, como BAN-2 que apresentou o período de indução superior ao estabelecido pelo órgão até o período entre 45 a 60 dias. BAN-3 e BAN-4 mostraram ser resistentes à oxidação durante todo o período de armazenamento, confirmando assim a ação dos antioxidantes presentes no EDG no controle das reações de oxidação do BMS.

CONCLUSÃO

Quanto à obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação, ocorreu normalmente conforme podemos comprovar pela conformidade dos parâmetros físico-químicos de acordo com a exigência da ANP.

Dos antioxidantes naturais isolados do EDG, apenas o 10-gingerol e o 6- shogaol, apresentaram temperatura de decomposição superior à temperatura de 110 °C. A decomposição do 6-gingerol e 8-gingerol, quando isolados, iniciaram abaixo da temperatura do ensaio da estabilidade oxidativa. Entretanto, o EDG, em que todos os antioxidantes estão em mistura, mostrou cinco etapas de decomposição térmica, iniciando em 129,31 °C, retardando assim o inicio da decomposição destes antioxidantes. A curva TG/DTG do BMS apresentou apenas um evento térmico com inicio a 113,55 °C.

Durante o período de armazenamento, todas as amostras apresentaram um único evento térmico. A temperatura inicial de decomposição das amostras elevou-se conforme se aumentou a adição de EDG no BMS e, comparando com as amostras com as adições de antioxidantes sintéticos, a amostra BAN-4 demostrou a maior resistência térmica após 90 dias, iniciando sua decomposição em 106,4 °C, superior à BAS-3, amostra com maior adição do antioxidante sintético TBHQ que após mesmo período, iniciou sua degradação térmica em 103,2 °C, evidenciando a ação dos antioxidantes presentes no EDG.

Já no estudo da estabilidade oxidativa, durante os noventa dias, teve-se um aumento na estabilidade oxidativa das amostras com adições de antioxidante, tanto EDG quanto os sintéticos, com relação à amostra sem nenhuma adição. As amostras com BHT e TBHQ apresentaram os maiores períodos de indução e apresentaram valores superiores a 6 horas durante todo o período de armazenamento. Das amostras com adições de EDG, apenas BAN-3 e BAN-4 tiveram períodos de indução superiores ao estipulado pela ANP durante os noventa dias. A amostra BAN-2 deixou de atender a especificação da norma durante o período entre 45 a 60 dias. A amostra BAN-1 não apresentou o período de indução mínimo em nenhum das análises feitas. No entanto, seu período de indução foi maior ao da amostra sem adições, BAN-0, demonstrando mais uma vez a ação dos antioxidantes presentes no EDG, desta vez no controle da oxidação do BMS.

BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE, G.; Dissertação de mestrado: Obtenção e Caracterização físico-química do biodiesel de Canola (Brassica napus). *Universidade Federal de Paraíba*, 2006

ALMEIDA, E.; PORTELA, F.; SOUSA, R.; DANIEL, D.; TERRONES, M.; RICHTER, E.; Behaviour of the Antioxidant tert-butylhydroquinone on the Storage Stability and Corrosive Character of Biodiesel. *Fuel, 11*, pp. 3480-3484, 2011.

ANDREO, D.; JORGE, N; Antioxidant Capacity and Oxidative Stability of Gengiber officinale. *Revista Unopar Científica Ciências Biológicas e da Saúde, 1*, pp. 33-37, 2010.

BAGLEY, S.; GRATZ, L.; JONSON, J.; MCDONALD, J.; Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine. *Environmental Science & Technology, 32*, pp. 1183-1191, 1998.

BAIRD, C.; Química Ambiental. pp. 195-211, 2002.

BANNAYAN, M.; KOBAYASHI, K.; KIM, H.; LIEFFERING, M.; OKADA, M.; MIURA, S.; Modeling the Interactive Effects of Atmospheric CO_2 and N on rice growth and yield. *Field Crops Research, 93*, pp. 237-251, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D.; Estabilidade em Óleos e Gorduras. *Óleos e Grãos*, 1993.

BERGER, K.; HAMILTON, R.; Developments *in Oils and Fats.* London: Chapman & Hall, 1995.

BERSET, C.; CUVELIER, M.; Methods of Estimating the Degree of Lipid Oxidation and of Measuring Antioxidizing Power. *Sciences des Aliments, 16*, pp. 219-245, 1996.

BORS, W.; HELLER, W.; MICHEL, C.; SARAN, M.; Flavonoids as Antioxidants: Determination of Radical-Scavenging Efficiencies. *Methods in Enzymology, 186*, pp. 343-355, 1990.

BORSATO, D.; MAIA, E.; DALL'ANTONIA, L.; SILVA, H.; PEREIRA, J.; Kinetics of Oxidation of Biodiesel from Soybean Oil Mixed with TBHQ: determination of storage time. *Química Nova, 35*, pp. 733-737, 2012.

CONNELL, D.; SUTHERLAND, M.; A re-examination of gingerol, shogaol and zingerone, the pungent principles of ginger (Zingiber officinale Roscoe). *Australian Journal of Chemistry, 22*, pp. 1033-1043, 1969.

COUTO, L.; COUTO, L.; WALZLAWICK, L.; CAMARA, D.; Vias de Valorizacão

Energética da Biomassa. *Biomassa & Energia, 1*, pp. 71-92, 2004.

DAHLGREN, R.; CLIFFORD, H.; YEO, P.; The Families of the Monocotyledons: Structure, Evolution and Taxonomy. *Phytochemistry, 24*(11), pp. 2782-2783, 1985.

DECKER, E.; Strategies for Manipulantig the Prooxidative/Antioxidative Balance of Food to Maximize Oxidative Stability. *Trends Food Science Technology, 6*, pp. 241-248, 1998.

DIAZ-BALLOTE, L.; LOPEZ-SANSORES, J.; MALDONADO-LOPEZ, L.; GARFIAS-MESIAS, L.; Corrosion Behavior of Aluminum Exposed to a Biodiesel. *Eletrochemistry Communications*, *11*, pp. 41-44, 2009.

DOMINGOS, A.; SAAD, E.; VECHIATTO, W.; WIHEL, H. R.; The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (biodiesel). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *18*, pp. 416-423, 2007.

DORIAN, J.; FRANSSEN, H.; SIMBECK, D.; Global Challenges in Energy. *Energy Polici, 34*, pp. 1984-1991, 2006.

DUGASANIA, S.; PICHIKAC, M. R.; NADARAJAHC, V. D.; BALIJEPALLI, M. K.; TANDRAA, S.; KORLAKUNTAB, J. N.; Comparative Antioxidant and Anti-Inflammatory Effects of [6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol and [6]-shogaol. *Journal of Ethnopharmacology, 127*, pp. 515-520, 2010.

FERRARI, R.; SOUZA, W.; Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. *Química Nova, 32*, pp. 106-111, 2009.

FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L.; Global Bioenergy Potencials Through 2050. *Biomass & Bioenergy, 20*, pp. 151-159, 2001.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M.; Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of American Oil Chemical Society*, *66*, pp. 1601-1605, 1989.

GOERING, C.; FRY, B.; Engine Durability Screening Test of a Diesel oil/ soy oil/ alcohol Microemulsion fuel. *Journal of American Oil Chemical Society, 61*, pp. 1627-1631, 1984.

GOLDEMBERG, J.; Biomassa e Energia. *Química Nova, 32*, pp. 582-587, 2009.

GORDON, M.; POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; & GORDON, M.; *The development of oxidative rancidity in foods. In:. Antioxidants in food.* England: Woodhead publishing, 2001.

HAAS, M. J.; SCOTT, K.; ALLEMAN, T.; McCORMICK, R.; Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels, 15*, pp. 1207–1212, 2001.

HALLIWELL, B.; MURCIA, M.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O.; Free Radicals and Antioxidants in Food and in vivo: what they do and how they work. *Critical reviews in Food Sicence and Nutrition*, 35, pp. 7-20, 1995.

HAMILTON, R.; *The chemistry of rancidity foods.* London: Black Academic & Professional, 1994.

HASEEB, A.; MASJUKI, H.; ANNA, L.; FAZAL, M.; Corrosion Characteristics of Copper and Leaded Bronze in Palm Biodiesel. *Fuel Processing Technology, 91*, pp. 329-334, 2010a.

HASEEB, A.; SIA, S.; FAZAL, M.; MASJUKI, H.; Effect of Temperature on Tribological Properties of Palm Biodiesel. *Energy, 35*, pp. 1460-1464, 2010b.

HOLANDA, A.; *Biodiesel e inclusão social* (Vol. 1). Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, Série Caderno de Altos Estudos, 2004.

KIKUZAKI, H.; NAKATAMI, N.; Antioxidant Effects of Some Ginger constituents. *Journal of Food Science, 58*, pp. 1407-1410, 1993.

KIM, J.; KIM, Y.; NA, K.; SURH, Y.; KIM, T.; [6]-Gingerol prevents UVB-induced ROS production and COX-2 expression in vitro and in vivo. *Free Radical Research*, pp. 603-614, 2007.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.; Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of Compound and Comparison to Petrodiesel Fuels Components. *Fuel, 84*, pp. 1059-1065, 2005.

KOSSMEHL, S.O.; HEINRICH, H.; Assessment of the use of Biofuels in Passenger Vehicles. *Sustainable agriculture for food, energy and industry*, pp. 867-875, 1998.

LIANG, Y.; MAY, C.; FOON, C.; NGAN, M.; HOCK, C.; BASIRON, Y.; The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel*, pp. 867-870, 2006.

LITWINIENKO, G.; KASPRZSYCKA-GUTTMAN, T.; & JAMANEK, D.; DSC study of antioxidante properties of dihydroxyphenols. *Thermochimica Acta, 331*, pp. 79-86, 1999.

MA, F.; HANNA, M.; Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, pp. 1-15, 1999.

MACEDO, I.; NOGUEIRA, L.; *Avaliação do Biodiesel no Brasil.* Brasília, 2004.

MARQUES, V.; SILVA, C.; NACIUK, F.; FONTOURA, L.; A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. *Revista Analytica*, 33, pp. 72-86, 2008.

MATERIALS, A. A.; ASTM D6304: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2007.

MCKENDRY, P.; Energy production from biomass: overview of biomass: overview of biomass. *Bioresource Technology, 83*, pp. 37-46, 2002.

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

MITTELBACH, M.; Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology, 56*, pp. 7-11, 1996.

MOTHE, C.; AZEVEDO, A.; Análise Térmica de Materiais. I Editora São Paulo, 2002.

MOURE, A.; CRUZ, J.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, pp. 145-171, 2001.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K.; New utilization of vegetable oils. *Journal of American Oil Chemical Society, 72*, pp. 1591-1593, 1995.

NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova, 23*, pp. 531-537, 1999.

NETO, P.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.; RAMOS, L.; Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. *Química Nova, 23*, pp. 531-537, 2000.

O'BRIEN, R.; *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications,* 2008.

PETERSON, C.; FELDMAN, M.; KORUS, R.; AULD, D.; Batch type transesterification process for winter rape oil. *Apllied Engineering in Agriculture, 7*, pp. 711-716, 1991.

PINTO, A.; GUARIEIRO, L.; REZENDE, M.; RIBEIRO, N.; TORRES, E.; LOPES, W.; Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemistry Society, 16*, pp. 1313-1330, 2005.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K.; Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels. *Journal of American Oil Chemical Society, 73*, pp. 471-474, 1996.

PRANKL, H.; Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur, 2003.

RAMALHO, V.; & JORGE, N.; Antioxidantes utizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova, 29*, pp. 755-760, 2006.

RODRIGUES FILHO, M.; Cardanol e Eugenol Modificados - Uso como antioxidantes no controle do Processo oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão. *Tese de Doutorado - Universidade Federal da Paraíba*. João Pessoa, 2010.

SHOJI, N.; IWASA, A.; TAKEMOTO, T.; ISHIDA, Y.; OHIZUMI, Y.; Cardiotonic principles of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). *Journal of Pharmaceutical Sciences, 71*, pp. 1174-1175, 1982.

SHUKLA, Y.; SINGH, M.; Cancer preventive properties of ginger: a brief review. *Food and Chemical Toxicology, 45*, pp. 683–690, 2007.

SILVA, F.; BORGES, M.; FERREIRA, M.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova, 1*, pp. 94-101, 1999.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S.; MENEGHETTI, M.; WOLF, C.; Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova, 3*(30), pp. 667-676, 2007.

TAVARES, M.; Tese de doutorado: Análise Termo-Oxidativa do Biodiesel de Girassol (Helianthus annuus). . *Universidade Federal da Paraíba*, 2009.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R.; A química no efeito estufa. *Química Nova na Escola*, pp. 10-14, 1998.

WIHERSAARI, M.; Greenhouse Gás Emissions from Final Harvest Fuel Chip Production in Finland. *Biomass and Bioenergy, 28*, pp. 435-443, 2005.

WOHLMUTH, H.; LEACH, D.; SMITH, M.; MYERS, S.; Gingerol content of diploid and tetraploid clones of ginger (Zingiber officinale Roscoe). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, pp. 5772-5778, 2005.

ZANCAN, K.; MARQUES, M.; PETENATE, A.; MEIRELES, M.; Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO_2 and co-solvents: a study of the

antioxidant action of the extracts. *Journal of Supercritical Fluids, 24*, pp. 57-76, 2002.

ZHANG, Y.; DUBE, M.; McLEAN, D.; KATES, M.; Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology*, pp. 1-16, 2003.