

Artigo

Modelagem Matemática do Fator de Proteção Relativo dos Antioxidantes Sintéticos em Biodiesel Comercial

Kimura, M.; Savada, F. Y.; Romagnoli, E. S.; Chendynski, L. T.; Borsato, D.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (4), 1097-1105. Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Mathematical Modeling of the Relative Protection Factor of Synthetic Antioxidants in Commercial Biodiesel

Abstract: Biodiesel can replace diesel because it possesses similar physicochemical properties and has many advantages. However, this biofuel, due to the nature of the raw material used in its production, is susceptible to oxidation, hence the need to apply antioxidant substances. The antioxidant options and varieties are many, but synthetic antioxidants like tert-butylhydroquinone (TBHQ), butylhydroxyanisole (BHA) and butylhydroxytoluene (BHT) are the most widely used. The aim of the present work was to present multiple linear regression mathematical models to express the antioxidant protection capacity of the oxidation reaction through the relative protection factor, using as independent variables the biodiesel compliance parameters. These models were suitable for predictive purposes with coefficients of determination (R^2) and adjusted (R^2 aju) varying between 0.88 and 0.93 and values of p lower than 0.05 besides the low dispersion between the predicted and observed values. Through the level curves, using the most significant independent variables, it was possible to analyze the behavior of the relative protection factor. The optimization of the mathematical models, containing only the significant terms, presented FPR of 120.11 for TBHQ, 30.05 for BHT and 41.52 for BHA.

Keywords: Multiple linear regression; oxidative stability; optimization.

Resumo

O biodiesel é capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes e possuir muitas vantagens, porém, esse biocombustível, devido a natureza da matéria prima empregada na sua produção, é suscetível a oxidação daí a necessidade da aplicação substâncias antioxidantes. As opções e variedades de antioxidante são muitas, mas os antioxidantes sintéticos como o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), o butil-hidroxianisol (BHA) e o butil-hidroxitolueno (BHT) são os mais utilizados. O objetivo do presente trabalho foi apresentar modelos matemáticos, do tipo regressão linear múltipla, para expressar a capacidade de proteção dos antioxidantes à reação de oxidação através do fator de proteção relativo, utilizando como variáveis independentes os parâmetros de conformidade do biodiesel. Esses modelos se apresentaram adequados para fins preditivos com coeficientes de determinação (R^2) e ajustados (R^2 aju) variando entre 0,88 e 0,93 e valores de p inferiores a 0,05 além da baixa dispersão entre os valores preditos e observados. Através das curvas de nível, utilizando as variáveis independentes mais significativas, foi possível analisar o comportamento do fator de proteção relativo. A otimização dos modelos matemáticos, contendo apenas os termos significativos, apresentou FPR de 120,11 para TBHQ, 30,05 para BHT e 41,52 para BHA.

Palavras-chave: Regressão linear múltipla; estabilidade oxidativa; biocombustível.

* Universidade Estadual de Londrina, Departamento de química, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445, km 380, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

✉ dborsato@uel.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190075](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190075)

Modelagem Matemática do Fator de Proteção Relativo dos Antioxidantes Sintéticos em Biodiesel Comercial

Marissa Kimura, Felipe Y. Savada, Érica S. Romagnoli, Leticia T. Chendynski, Dionisio Borsato*

Universidade Estadual de Londrina, Departamento de química, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445, km 380, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil ^bEndereço completo.

* dborsato@uel.br

Recebido em 1 de abril de 2019. Aceito para publicação em 10 de julho de 2019

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Biodiesel

2.2. Análise de conformidade e de caracterização do biodiesel

2.3. Antioxidante sintético

2.4. Determinação do período de indução

2.5. Fator de proteção relativo

2.6. Determinação da constante de velocidade

2.7. Regressão linear múltipla

3. Resultados e Discussões

4. Conclusão

1. Introdução

O biodiesel faz uso da biomassa para produção de energia com diversas vantagens sobre o diesel de petróleo como pouca toxicidade, proveniente de fontes renováveis e biodegradável. Entretanto, as principais desvantagens do biodiesel estão associadas a maior viscosidade, maior acidez, redução da lubrificação do motor e baixa estabilidade oxidativa, problemas na injeção, logo, pesquisas recentes buscam minimizar esses pontos negativos para que esse biocombustível seja viável economicamente.¹⁻

³ Além disso, o biodiesel é mais corrosivo aos materiais metálicos presentes nos veículos do que o diesel e misturas superiores a prevista na legislação ainda não são adequadas para uso comercial, podendo causar corrosão em algumas partes do motor.⁴

Para ser comercializado, o biodiesel deve manter as suas características essenciais pouco alteradas durante o período de armazenamento, assim a manutenção da sua qualidade durante um tempo de armazenamento maior tem sido uma grande preocupação para produtores e fornecedores do biodiesel.⁵

Pois diferentemente dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes, o biodiesel devido à variedade de óleos e gorduras utilizados na sua fabricação, tende a formar radicais livres e degradar-se quando exposto a presença do oxigênio do ar, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade, tornando difícil garantir sua qualidade, de forma a atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização.⁶⁻⁹

Como a reação em cadeia, da auto-oxidação do biodiesel B100, se inicia e se propaga mediante a formação de radicais livres, sua desativação ou remoção, determinaria cedo o fim da auto-oxidação em etapas, antes que os produtos responsáveis pela formação de gomas pudessem formar-se. Então se deduz que os antioxidantes devem ser acionados o mais cedo possível no processo de obtenção do biodiesel. Além, disso o biodiesel oxidado não pode ser restaurado mediante o acréscimo de antioxidantes. Portanto, o processo de oxidação pode ser inibido ou diminuído eliminando as condições que favorecem o início da oxidação ou com adição de antioxidantes que inibem a iniciação e propagação das reações químicas indesejáveis. Assim, surge a necessidade de aplicação de antioxidantes, a fim de manter as características físico-químicas do biodiesel até ao seu uso.^{8, 10}

O fator de proteção tem sido utilizado em alguns trabalhos para avaliar a efetividade dos antioxidantes quanto a inibição da oxidação do biodiesel e óleos vegetais. Medeiros e colaboradores (2014)¹¹ determinaram o fator de proteção de biodiesel utilizando duas metodologias de medida da estabilidade oxidativa a fim de comparação. Suja (2004)¹² utilizaram extratos metanólicos da torta de sésamo e antioxidantes sintéticos em óleos vegetais de soja e de girassol utilizando como parâmetro de comparação o fator de proteção.

Para a obtenção do modelo preditivo do FPR do TBHQ, BHT e BHA em biodiesel comercial foi utilizado o modelo de regressão linear múltipla Statistica 9.0.

2. Material e Métodos

2.1. Biodiesel

Foram utilizadas 63 amostras de biodiesel (B100) comercial recebidas e analisadas pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LPAC) do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

O biodiesel comercial utilizado foi produzido a partir de rota metálica por diferentes empresas na região de Londrina, obtidos a partir de diferentes misturas de óleos e gorduras com teor de éster superior a 96,5 % (m/m).

2.2. Análise de conformidade e de caracterização do biodiesel

Os parâmetros analisados foram: massa específica pelo método do densímetro (ASTM D4052);¹³ ponto de fulgor pelo medidor de ponto de fulgor TAG de vaso fechado (ASTM D93);¹⁴ viscosidade cinemática a 40 °C empregando o viscosímetro cinemático Cannon-Fenske (ASTM D445);¹⁵ teor de Água pelo Karl-Fisher (Metrohm®) (ASTM D 6304);¹⁶ índice de acidez por titulação potenciométrica pelo equipamento Titrino plus (modelo 848, Metrohm®) (ASTM D664);¹⁷ ponto de névoa e fluidez pela *jar test* (ASTM D2500)¹⁸ e a estabilidade oxidativa foi determinada pelo método de aquecimento acelerado por Rancimat (modelo 873, Metrohm®) (EN 14112).¹⁹

2.3. Antioxidante sintético

Foram utilizados os antioxidantes em grau P.A.: butil-hidroxianisol (BHA) da Synth com 98,5 %, butil-hidroxitolueno (BHT) da Biotec com 99 % e terc-butilhidroquinona (TBHQ) da Sigma Aldrich com 97 %, cujas quantidades adicionadas no biodiesel foram de 20 a 100

mg de antioxidante sintético em 100 g de biodiesel.²⁰

2.4. Determinação do período de indução

As análises para a determinação da estabilidade oxidativa das amostras de Biodiesel contendo os antioxidantes sintéticos foram realizadas no equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm®-Herisau/Switzerland), em temperaturas de

110 °C com o fluxo de ar de 10 L h⁻¹(EN 14112). Os dados de condutividade elétrica (μS) vs tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

2.5. Fator de proteção relativo

O fator de proteção relativo foi determinado através da equação a seguir:

$$FPR = \frac{PI}{PIC.m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: FPR é o fator de proteção relativo, PI é o período de indução da amostra, PIC é o período de indução do controle e m é a massa(g) para os antioxidantes sintéticos para os extratos naturais em 100 g de biodiesel.

Para o cálculo da constante de velocidade da reação (k), foi determinado o coeficiente angular (equação 2) da reta dos dados ajustados do tempo em horas vs o logaritmo neperiano da condutividade elétrica (Λ).²¹

2.6. Determinação da constante de velocidade

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad \text{Equação 2}$$

2.7. Regressão linear múltipla

Os dados dos antioxidantes sintéticos foram processados no software Statistica 9.0²² e o modelo mais adequado foi do tipo de regressão múltipla como na seguinte equação:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n \quad \text{Equação 3}$$

Onde Y é a variável dependente que corresponde ao fator de proteção relativo, X são as variáveis independentes e β são os parâmetros estimados.²³

Os fatores de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos foram modelados utilizando as variáveis independentes: massa do antioxidante (m), período de indução da amostra (PI), constante de velocidade (k), ponto de fulgor (PF), ponto de névoa (N), ponto de fluidez (F), viscosidade cinemática a 40 °C (V), constante de velocidade do controle (kc) e período de indução do controle (PIC).

3. Resultados e Discussões

Os modelos obtidos, contendo apenas os termos significativos, em nível de 5 %, estão representados pelas equações 4, 5 e 6 tendo

$$\text{FPR}_{\text{TBHQ}} = 8752,60 - 1185,64m + 15,29 \text{ PI} - 9,80d - 12,95 \text{ N} + 11,66 \text{ F} - 27,70 \text{ PIC} \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{FPR}_{\text{BHT}} = 6 - 134,92m + 3,57 \text{ PI} + 11,48k + 0,1\text{TA} + 17,64\text{Ac} - 0,03\text{N} - 1,81\text{PIC} \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{FPR}_{\text{BHA}} = 0,22 - 188,02m + 4,075\text{PI} + 14,78k + 0,03\text{TA} + 20,87\text{Ac} + 4,07k\text{C} - 3\text{PIC} \quad \text{Equação 6}$$

Os valores dos coeficientes de determinação ficaram entre $0,93 \leq R^2 \leq 0,94$, os ajustados entre $0,88 \leq R_{\text{ajus}}^2 \leq 0,91$ e a análise de variância mostrou que os modelos são significativos ($7,29 \cdot 10^{-8} \leq p \leq 4,8 \cdot 10^{-5}$) podendo ser utilizados para fins preditivos.

como resposta o FPR do TBHQ, BHT e BHA respectivamente.

A Figura 1 apresenta o gráfico de dispersão entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais.

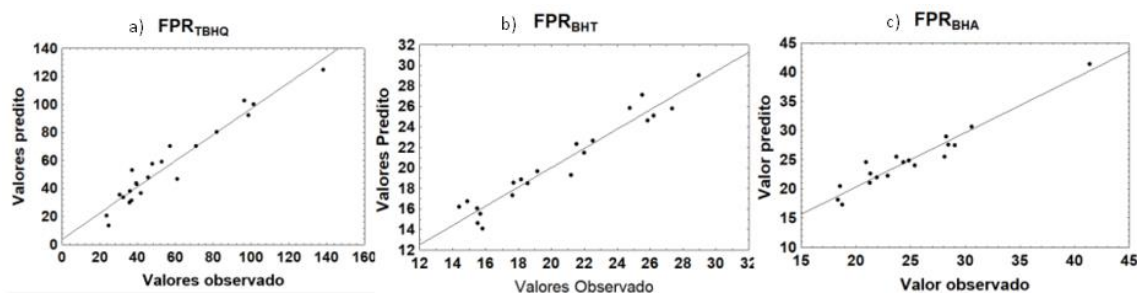


Figura 1. Gráfico de dispersão dos valores preditos versus valores observados para o fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos terc-butil-hidroquinona (a), butil-hidroxitolueno (b) e butil-hidroxianisol (c)

Para todos os antioxidantes sintéticos utilizados, os modelos se mostraram apropriados, uma vez que os dados observados e previstos estão próximos à linha apresentando uma pequena dispersão.

Os modelos preditivos (Equações 4-6) foram otimizados respeitando os limites de

conformidade, impostos pela legislação relativa à comercialização do biodiesel no Brasil.²⁴.

A Figura 2 mostra a otimização do fator de proteção relativo do TBHQ considerando os termos utilizados na construção do modelo da Equação 4.

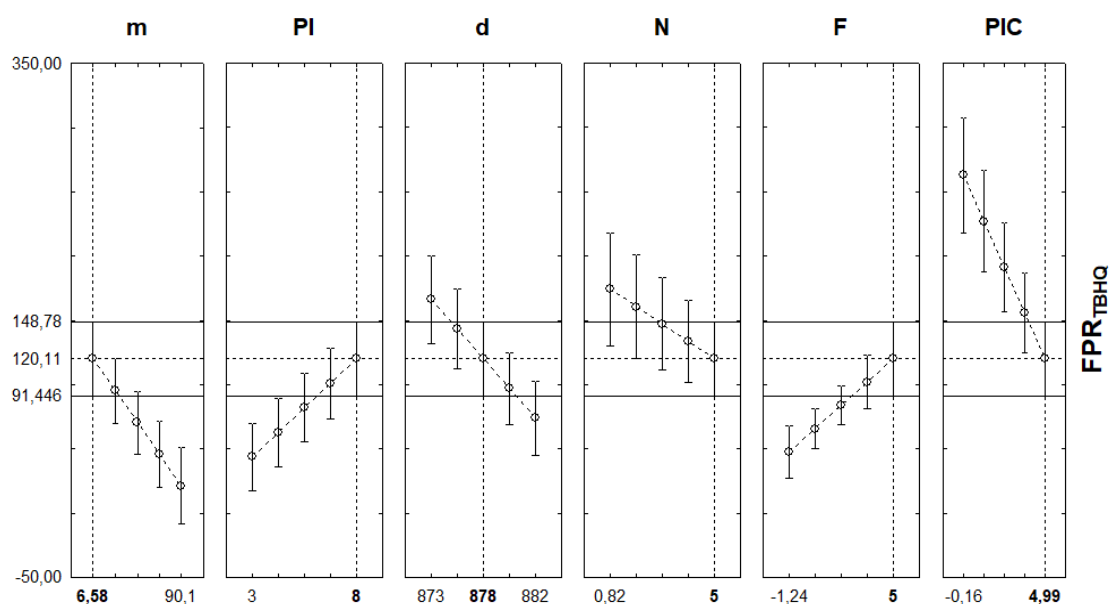


Figura 2. Otimização do fator de proteção relativo do TBHQ

Na otimização do modelo do FPR do TBHQ o valor máximo obtido foi de 120,11 com 6,58 mg; 8h; 878 kg L⁻¹; 5 °C e 4,99h para a massa do antioxidante, período de indução, massa específica, ponto de névoa, ponto de fluidez e

período de indução do controle respectivamente.

A Figura 3 mostra a otimização do BHT com todos os termos da Equação 5.

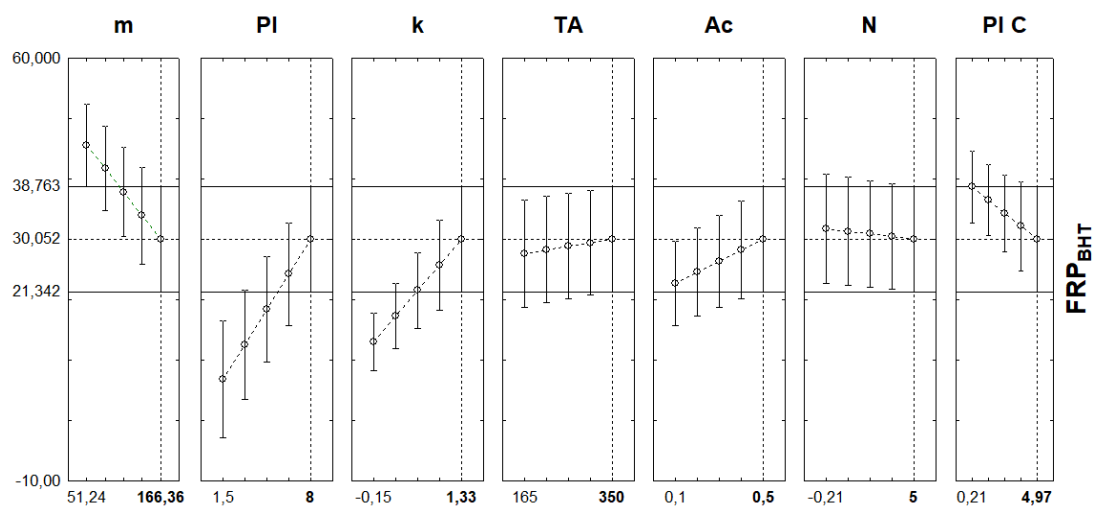


Figura 3. Otimização do fator de proteção relativo do BHT

O melhor valor de FPR do BHT foi 30,05 com 166,36 mg; 8h; 1,33h⁻¹; 350 mg/kg; 0,5 mg_{KOH} kg⁻¹; 5 °C; 4,95h para massa do antioxidante, período de indução, constante de velocidade, teor de água, índice de acidez,

ponto névoa e período de indução do controle de forma respectiva.

O fator de proteção relativo do BHA otimizado está sendo mostrado na Figura 4.

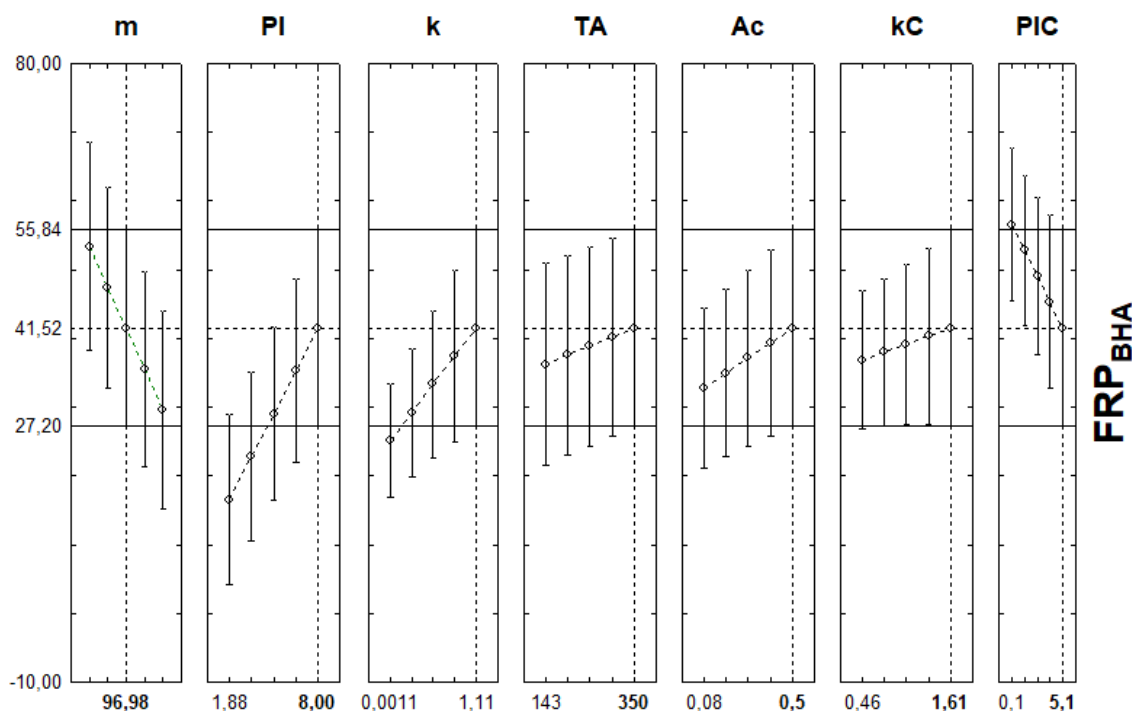


Figura 4. Otimização do fator de proteção relativo do BHA

O valor ótimo do FPR do BHA foi de 41,52 com os valores 96,98 mg; 8h; $1,11\text{h}^{-1}$; 350 mg kg^{-1} ; $0,5\text{ mg}_{\text{KOH}}\text{ kg}^{-1}$; $1,61\text{h}^{-1}$; 4,95h para a massa do antioxidante, período de indução, constante de velocidade, teor de água, índice de acidez, constante de velocidade do controle e período de indução do controle de forma respectiva.

O valor otimizado do FPR do TBHQ ficou muito acima do BHT e BHA, devido a sua capacidade de proteção a oxidação ser maior e precisar de massa menor.

No caso dos antioxidantes sintéticos a diferença entre eles pode ser explicada pela estruturas químicas. O TBHQ possui dois grupos hidroxila ligada no seu anel benzênico, enquanto o BHA e BHT possuem um grupo hidroxila. A hidroxila de compostos fenólicos é importante por doar hidrogênio para impedir que ocorra a propagação da reação de oxidação. Relata-se que na proteção a oxidação do TBHQ os seus compostos derivados também possui propriedades antioxidantes, em alguns casos até maior.²⁵

Um outro ponto que podemos avaliar é a capacidade de doação de hidrogênio em função da entalpia de dissociação de ligação

(EDL), ou seja, a força motriz para a transferência de hidrogênio do antioxidante para o radical livre. Essa força de transferência aumenta com a menor entalpia de dissociação, e essa energia de ligação deve ser menor que os valores da EDL dos radicais livres de peróxido e de hidroperóxido ($368 - 376\text{ kJ mol}^{-1}$), exemplo o fenol simples possui EDL de 379 kJ mol^{-1} um valor maior que dos radicais livres, assim ele não possui a capacidade antioxidante. Para que fique com os valores de EDL inferior a estrutura deve possuir na posição orto ou para os grupos de doadores de eletrons fortes metil, etil, hidroxila e metóxido. Quando os grupos ligados ao fenol são receptores de eletrons como NO_2 , COOH e halogênios ocorre uma redução na eficacia do antioxidante. Já grupos na posição orto e para ajudam a estabilizar o radical fenoxilo gerado pelo antioxidante. A maior eficiência apresentada pelo antioxidante BHA, quando comparada com a do BHT, se justifica devido a presença do grupo metóxido.²⁶

4. Conclusão

Os modelos de regressão linear múltipla de fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos foram adequados para estimar o FPR pois apresentaram alto coeficientes de determinação R^2 e R^2_{aju} e valores do nível de significância (p) menores que 0,05 mostrando não haver desvios significativos em torno da função estimada e que as variações das respostas são explicadas pelos parâmetros utilizados.

Para todos os modelos foi observada uma baixa dispersão entre os valores preditos e experimentais e o TBHQ foi mais eficiente na proteção do biodiesel contra o processo de oxidação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; Oliveira, C. D. J.; Teleken, J. G.; Meier, T. W.; Dieter, J.; Borsatto, D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. *Industrial Crops and Products* **2016**, *89*, 135. [CrossRef]
- ² Sundus, F.; Fazal, M. A.; Masjuki, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *70*, 399. [CrossRef]
- ³ Kumar, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel* **2017**, *190*, 328. [CrossRef]
- ⁴ Fazal, M. A.; Suhaila, N. R.; Haseeb, A. S. M. A.; Rubaiee, S.; Al-zahrani, A. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *171*, 1407. [CrossRef]
- ⁵ Almeida, V. F. D.; García-Moreno, P. J.; Guadix, A.; Guadix, E. M., Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology* **2015**, *133*, 152. [CrossRef]
- ⁶ Chendynski, L. T., Romagnoli, É. S., Mantovani, A. C. G., Kimura, M., Marques, L. C., Borsato, D. Influence of Copper and Metallic Alloys on the Oxidation Reaction of Commercial Biodiesel in Mixture with Natural Antioxidant. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*, 90. [CrossRef]
- ⁷ Borsato, D.; Cini, J. R. D. M.; Silva, H. C. d.; Coppo, R. L.; Angilelli, K. G.; Moreira, I.; Maia, E. C. R., Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. *Fuel Processing Technology* **2014**, *127*, 111. [CrossRef]
- ⁸ Sousa, L. S. D.; Moura, C. V. R. D.; Oliveira, J. E. D.; Moura, E. M. D., Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel* **2014**, *134*, 420.10. [CrossRef]
- ⁹ Martins, G. I.; Secco, D.; Rosa, H. A.; Bariccatti, R. A.; Dolci, B. D.; Melegari De Souza, S. N.; Santos, R. F.; Benetoli Da Silva, T. R.; Gurgacz, F., Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 154. [CrossRef]
- ¹⁰ McCormick, R. L.; Ratcliff, M.; Moens, L.; Lawrence, R., Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 651. [CrossRef]
- ¹¹ Medeiros, M. L.; Cordeiro, A. M. M. T.; Queiroz, N.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. L.; Souza, A. G., Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 1074. [CrossRef]
- ¹² Suja, K. P.; Abraham, J. T.; Thamizh, S. N.; Jayalekshmy, A.; Arumughan, C., Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry* **2004**, *84*, 393. [CrossRef]
- ¹³ ASTM International, ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002. [CrossRef]

- ¹⁴ ASTM International, ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ ASTM International, ASTM D445 - 06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and opaque liquids, 2000. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ ASTM International, ASTM D6304 - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ ASTM International, ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ ASTM International, ASTM D2500 - 05 Standard Test Method for Cloud Point of petroleum products, 2005. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ EN 14112 (2003): Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003. [[Link](#)]
- ²⁰ Maia, E. C. R.; Borsato, D.; Moreira, I.; Spacino, K. R.; Rodrigues, P. R. P.; Gallina, A. L., Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1750. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Galvan, D.; Orives, J. R.; Coppo, R. L.; Rodrigues, C. H. F.; Spacino, K. R.; Pinto, J. P.; Borsato, D., Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. *Química Nova* **2014**, *37*, 244. [[CrossRef](#)]
- ²² Statistica For Windows Software, v. 9.0, Tulsa, OK, USA, 2009.
- ²³ Hill, T.; Lewicki, P., *Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining*. StatSoft, Inc.: 2006.
- ²⁴ Brasil, Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014. [[Link](#)]
- ²⁵ Zhou, J.; Xiong, Y.; Shi, Y., Antioxidant Consumption Kinetics and Shelf-Life Prediction for Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat Method. *Energy and Fuels* **2016**, *30*, 10534. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Varatharajan, K.; Pushparani, D. S., Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *82*, 2017. [[CrossRef](#)]