

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

FERNANDA SANTANA GATO

**AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS NA
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE MACAÚBA
(*ACROCOMIA ACULEATA*)**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2016

FERNANDA SANTANA GATO

**AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS NA
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE MACAÚBA
(*ACROCOMIA ACULEATA*)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Dra. Michelle B. Costa.

Co-orientadora: Dra. Juliana Cortez.

MEDIANEIRA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G261a

GATO, Fernanda Santana

Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de biodiesel de Macaúba (*AcrocomiaAculeata*)/Fernanda Santana Gato – 2016.

121f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Michelle B. Costa

Coorientadora: Prof. Dra. Juliana Cortez.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2016.

Inclui bibliografias.

1. Biodiesel. 2. Antioxidante. 3. Macaúba 4. Tecnologias Ambientais- Dissertações. I. Costa, Michelle B. orient. II. Cortez, Julianacoorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambientais. IV. Título.

CDD: 600

Biblioteca Câmpus Medianeira
Fernanda Cristina Gazolla Bem dos Santos 9/1735



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus
Medianeira
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BODIESEL DE MACAÚBA (*ACROCOMIA ACULEATA*)

por

FERNANDA SANTANA GATO

Essa dissertação foi apresentada às catorze horas, do dia vinte de maio de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Michelle Budke Costa (Orientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Juliana Cortez (Coorientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin (Membro Interno– UTFPR)

Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino (UNIOESTE)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

Dedico essa dissertação aos meus amados pais, irmãos, amigos e ao meu namorado, por sempre me transmitirem amor e confiança em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, acima de tudo e de todos agradeço a Deus, a força maior que nos guia nesse mundo. Obrigado Senhor por essa oportunidade, por sempre iluminar o meu caminho e me abençoar com essas pessoas tão maravilhosas que me cercam.

Agradeço infinitamente aos meus pais Zaqueu e Rosa por toda compreensão, pelo apoio, amor e pela educação que sempre me proporcionaram, sem vocês jamais teria chego até aqui, nada disso seria possível. Espero um dia poder retribuir tudo o que vocês já fizeram e fazem por mim, meu amor por vocês é incondicional!

Aos meus irmãos que sempre demonstraram confiança em minha pessoa e acreditaram na minha capacidade, assim como os demais familiares.

Aos meus amigos por todos os momentos compartilhados, pelos conselhos e por esse laço de amizade verdadeira que criei com cada um de vocês.

Ao meu namorado por toda paciência que teve nos meus momentos mais difíceis, por todo amor e apoio proporcionado, trilhar esse caminho ao seu lado foi muito mais gratificante.

Sou grata a minha orientadora e a co-orientadora, a todos os professores que me ajudaram ao longo desses dois anos. Em especial ao professor Dr. Fernando R. Scremin pela paciência e compreensão, por sempre ter me auxiliado e sanado minhas dúvidas. Aos colegas de classe, a aluna de iniciação científica Jeiciane de S. Paula por sempre ter sido tão prestativa e gentil, a Elaine Werncke e aos demais ICs por toda ajuda prestada. Agradeço também a Empresa Don Celesto por toda a atenção dada e pela disponibilidade em doar o bagaço de uva utilizado nesse estudo.

Os meus sinceros agradecimentos a todos, vocês foram essenciais para a conclusão desse trabalho e de mais essa etapa em minha vida. Desejo que Deus proporcione tudo que há de melhor a vocês!

EPÍGRAFE

*Deus não escolhe os capacitados,
mas sim, capacita os escolhidos.*

RESUMO

GATO, Fernanda S. **Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de biodiesel de macaúba (*Acrocomia Aculeata*)**. 2016. 115 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Este trabalho descreve a avaliação do processo oxidativo do biodiesel metílico da macaúba, na ausência e na presença dos antioxidantes sintéticos e naturais. O biodiesel foi obtido por meio da transesterificação do óleo da amêndoa da Macaúba utilizando ácido p-toluenossulfônico como catalisador. Por meio de análises termogravimétricas foi possível verificar o teor de éster presente no biodiesel. O biodiesel obtido via reação de transesterificação do óleo da amêndoa da Macaúba foi submetido a testes acelerados de degradação térmica por um período de 6 horas a 150 °C e ao teste de oxidação em estufa por um período de 30 dias a 65 °C com as seguintes concentrações de BHT: 100, 500, 1000 e 5000. Os resultados de índice de acidez, peróxido, iodo e espectroscopia na região do IV comprovaram que ambos os métodos de oxidação foram capazes de degradar o biodiesel e demonstraram que o BHT foi capaz de minimizar a oxidação no biodiesel apenas na concentração de 5000 ppm. Ensaio com β -naftol e extrato de compostos fenólicos proveniente do bagaço de uva foram realizados empregando o teste acelerado de degradação. Os testes com as amostras contendo β -naftol foram realizados utilizando as concentrações de 1000 e 5000 ppm do antioxidante e em ambas as concentrações o β -naftol apresentou potencial em inibir a oxidação das amostras, sendo os melhores resultados atribuídos a concentração de 5000 ppm. O extrato do bagaço de uva foi obtido pela extração em Soxhlet e ultrassom. O extrato obtido por Soxhlet foi submetido aos testes utilizando concentrações de 1000 e 5000 ppm equivalente aos compostos fenólicos, também foi preparada uma amostra com 5000 ppm de extrato obtido pela extração por ultrassom. Os resultados para esse teste demonstraram que os extratos não foram eficazes em inibir a oxidação nas amostras. Entre os ensaios com extrato o de 5000 ppm por ultrassom apresentou os menores índices de acidez, peróxido e iodo. Estudo com o uso desse antioxidante em maiores concentrações se torna relevante. Por fim ao comparar todos os antioxidantes analisados, o β -naftol foi considerado o mais eficaz.

Palavras chaves: Estabilidade Oxidativa. Biodiesel de Macaúba. Antioxidantes

ABSTRACT

GATO, Fernanda S. **Natural and synthetic antioxidants evaluation on the oxidative stability of macaúba biodiesel (*Acrocomia Aculeata*)**. 2016. 115 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

This work is about the evaluation of processing methyl oxidative biodiesel from macaúba, with and without natural and synthetic antioxidants. The biodiesel was obtained from the transesterification of the macaúba's almond oil and using p-toluenesulfonic as a catalyst. It could be verified through thermogravimetric analysis the ester content in the biodiesel. The biodiesel obtained thru the transesterification of the macaúba's almond oil was subjected to accelerated tests of thermal degradation for a period of 6 hours at 150 ° C and the oxidation test in the stove for 30 days at 65 ° C with the following BHT concentrations: 100, 500, 1000 and 5000. The acidity index results, peroxide, iodine and IV spectroscopy in the region showed that both oxidation methods were capable of degrading biodiesel and demonstrated that the BHT was able to minimize oxidation of biodiesel only at a concentration of 5000 ppm. Trials with β -naphthol and extract phenolics from grape pomace were performed using the accelerated degradation tests. The tests with samples containing β -naphthol were carried out using concentrations of 1000 and 5000 ppm of the antioxidant and at both concentrations the β -naphthol has the potential to inhibit oxidation of the samples, with the best results attributed to concentration of 5000 ppm. Grape pomace extract was obtained by extracting in a Soxhlet and ultrasound .The extract obtained by Soxhlet was subjected to tests using concentrations of 1000 and 5000 ppm equivalent of phenolic compounds, it was also prepared a sample with 5000 ppm of extract obtained by extraction by ultrasound. The results for this test showed that the extracts were not effective in inhibit oxidation in samples. Between rehearsals with the extract of 5000 ppm ultrasound showed the lowest acidity index, peroxide and iodine. Study with the use of this antioxidant in higher concentrations is relevant. Finally when comparing all antioxidants analyzed, β -naphthol was considered the most effective.

Key words: Oxidative stability. Macaúba Biodiesel. Antioxidant

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação.....	22
Figura 2- Mecanismo da catálise ácida.....	25
Figura 3 – Palmeira Macaúba.....	27
Figura 4-Fruto da Macaúba.....	28
Figura 5 - Esquema geral da auto-oxidação.....	33
Figura 6 - Mecanismo de ação para antioxidantes primários.....	37
Figura 7- Estrutura química do butil hidroxitolueno.....	38
Figura 8 - Estrutura química do β -naftol.....	40
Figura 9- Estrutura básica dos flavonóides.....	42
Figura 10 - Estrutura química de alguns flavonóides.....	43
Figura 11- Fluxograma da produção de suco de uva da empresa Don Celesto.....	43
Figura 12- (a) Curvas de TG do óleo e dos biodieseis da macaúba. (b) Curvas de DTG do óleo e dos biodieseis da macaúba.....	58
Figura 13-Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido.....	59
Figura 14-Espectro do óleo e do biodiesel metílico da amêndoa da Macaúba obtido por ATR.....	61
Figura 15- Espectro do Óleo e do Biodiesel de Macaúba na região entre 660 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} obtido por ATR.....	62
Figura 16- (a) Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e do não oxidado na região de 2900 a 2050 cm^{-1} da deformação angular fora do plano das ligações $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 2923 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ com as diferentes concentrações de BHT.....	68
Figura 17—(a) Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e do não oxidado na região de 740 a 700 cm^{-1} da deformação angular fora do plano das ligações $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ com as diferentes concentrações de BHT.....	69
Figura 18- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de β -naftol e do não oxidado na região de 2900 a 2050 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 2923	

cm ⁻¹ do estiramento da ligação CH=CH com as diferentes concentrações de β-naftol.....	78
Figura 19- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de β-naftol e do não oxidado na região de 740 a 700 cm ⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm ⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH.....	79
Figura 20- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações do extrato e do não oxidado na região de 2900 a 2050 cm ⁻¹ do estiramento da ligação CH=CH. (b) Relação da transmitância da banda em 2923 cm ⁻¹ do estiramento da ligação CH=CH.....	86
Figura 21- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações do extrato e do não oxidado na região de 740 a 700 cm ⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm ⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH.....	87
Figura 22- Esquema do processo de degradação térmica.....	97
Figura 23- Termograma das curvas TG/ DTG do óleo de amêndoa da macaúba...	118
Figura 24- Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido pela primeira transesterificação.	118
Figura 25 – Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido no primeiro momento da segunda transesterificação.....	119
Figura 26- Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido no segundo momento da segunda transesterificação.....	119
Figura 27 – Espectro do óleo da amêndoa da macaúba.....	120
Figura 28-Espectro do biodiesel obtido na primeira transesterificação.	120
Figura 29- Espectro do biodiesel obtido no primeiro momento da segunda transesterificação.	121
Figura 30-Espectro do biodiesel obtido no segundo momento da segunda transesterificação.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Produtividade média de óleo por hectare de algumas oleaginosas.	28
Tabela 2-Benefícios gerados com o cultivo de 8,5 milhões de hectares de macaúba.	29
Tabela 3- Resultados das análises dos índices de acidez, peróxido e iodo para o óleo de amêndoa da Macaúba.	55
Tabela 4- Composição em ácidos graxos da amostra de óleo da amêndoa da Macaúba.....	56
Tabela 5-Resultados das análises dos índices de acidez, peróxido e iodo para o Biodiesel Metílico do óleo de amêndoa da Macaúba.	63
Tabela 6-Resultados das análises dos ensaios submetidos aos testes acelerado de degradação térmica.....	65
Tabela 7- Resultado das análises dos ensaios com e sem adição de BHT submetidos aos testes em estufa.	70
Tabela 8- Valores da transmitância dos ensaios não oxidados e oxidados pelo teste em estufa nas bandas em 2923 cm ⁻¹ e 722 cm ⁻¹	72
Tabela 9-Comparação dos resultados das análises obtidos no método acelerado e em estufa.....	73
Tabela 10-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com β-naftol.	76
Tabela 11-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva obtido por Soxhlet.	81
Tabela 12-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva obtido por Soxhlet e ultrassom.	83
Tabela 13- Comparação dos resultados das análises do teste acelerado na ausência e na presença de 1000 e 5000 ppm dos diferentes antioxidantes.	88
Tabela 14-Massa da amostra recomendada	93
Tabela 15-Massa da amostra e precisão da pesagem.....	94
Tabela 16- Determinação do índice de iodo através da massa em gramas referente ao valor de índice de iodo esperado.	95

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
B2	Diesel comercial contendo 2% de biodiesel
B5	Diesel comercial contendo 5% de biodiesel
B7	Diesel comercial contendo 7% de biodiesel
CO ₂	Dióxido de Carbono
EN	Norma Européia
BHT	Butil hidroxitolueno
BHA	Butil-hidroxi-anisol
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
GP	Gaiato de propilo
PA	Pirogalhol
DBPC	BHT
PDA	N,N'-di-sec butil- p-fenilenodiamina
AO1	6-(N-etil,N-etilamino)- β -naftol
AO2	6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol
AO3	Mistura amino-fenólica composta por amino- β -naftol e 1,6-di-amino- β -naftol
AO3a	Amino- β -naftol
AO3b	1,6-di-amino- β -naftol
LCC	Líquido da castanha de caju
IPPD	N-isopropil-N-fenil-p-fenileno-diamina
AOC1	2-(N-etil,N-etilamino)-pentadecilfenol
AOC2	2-(N-etil,N-dietilamino)-pentadecilfenol
AOC3	Amino-pentadecilfenol
IA	Índice de acidez
IP	Índice de peróxido
II	Índice de iodo

IV	Infravermelho
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Curva de termogravimetria
DTG	Curva da Derivada Termogravimétrica
dm/dt	Varição da massa em função do tempo
ASTM	American Society for Testing and Materials
AOCS	American Oil Chemists Society

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 BIODIESEL	20
2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	22
2.2.1 Fatores que Influenciam na Transesterificação.....	23
2.2.2 Tipos de catalisadores.....	24
2.3 MACAÚBA COMO FONTE DE MATÉRIA PRIMA.....	26
2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA	30
2.4.1 Auto-Oxidação.....	31
2.4.2 Propriedades e Problemas relacionados à Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....	33
2.4. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA	35
2.5 ANTIOXIDANTES	36
2.5.1 Antioxidantes sintéticos	38
2.5.2 Antioxidantes naturais	41
2.6 ANÁLISES	47
2.6.1 Índice de Acidez	47
2.6.2 Índice de Peróxido.....	48
2.6.3 Índice de Iodo.....	50
2.6.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	51
2.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	52
3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	55
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE AMÊNDOA DA MACAÚBA.....	55
3.2 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	57
3.2. Análise Termogravimétrica do óleo e do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba.....	57
3.2. Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho do Óleo e do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba	60
3.2. Caracterização Físico-química do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba.....	63

3.3 TESTES DE DEGRADAÇÃO	64
3.3. Teste acelerado de degradação térmica – Análises Físico-Químicas	64
3.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho dos ensaios acelerados com BHT	67
3.3.2 Teste de oxidação em estufa – Análises Físico-Químicas	70
3.3.2.1 Espectroscopia de IV dos ensaios submetidos ao teste em estufa com BHT – Tabela com valores da transmitância	72
3.3.3 Comparação entre os métodos de oxidação com BHT	73
3.4 TESTES ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA COM β -NAFTOL E EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA	76
3.4.1 Teste acelerado de degradação térmica com β -naftol - Análises Físico-Químicas	76
3.4.1.1 Espectroscopia de IV dos ensaios acelerados com β -naftol - Relação da Transmitância e o teor de antioxidante	78
3.4.2 Teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva – Análises Físico-Químicas	80
3.4.3 Teste acelerado com o extrato obtido por Soxhlet	80
3.4.4 Teste acelerado com o extrato obtido por ultrassom	83
3.4.4.1 Espectroscopia de IV dos ensaios acelerados com extrato de bagaço de uva por Soxhlet e ultrassom - Relação da Transmitância e o teor de antioxidante	85
3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS ANTIOXIDANTES UTILIZADOS	87
4 MATERIAIS E MÉTODOS	91
4.1 REAGENTES E MATERIAIS	91
4.2 METODOLOGIA	92
4.2.1 Reação de transesterificação	92
4.2.2 Índice de acidez	92
4.2.3 Índice de peróxido	93
4.2.4 Índice de iodo	94
4.2.5 Análise termogravimétrica	96
4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho	96
4.2.7 Teste acelerado de degradação térmica	96
4.2.8 Teste de oxidação em estufa	97
4.2.9 Preparo da amostra de bagaço de uva	98
4.2.10 Extração do bagaço de uva por Soxhlet	98

4.2.11 Extração do bagaço de uva por ultrassom	98
5 CONCLUSÕES	99
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS.....	102
APÊNDICES.....	118

1 INTRODUÇÃO

O ano de 1973 é considerado um grande marco na história energética do planeta.¹ Em uma época na qual a dependência da sociedade por fontes de energia só tendia a crescer, o ser humano se viu no dever de buscar fontes de energia alternativas e soluções para economizar energia. Diante desse cenário de valorização de fontes alternativas, criou-se um panorama propício para a ascensão do biodiesel, devido principalmente ao fato desse biocombustível ser oriundo de fontes renováveis e por apresentar características semelhantes ao óleo diesel, podendo até substituí-lo. Entretanto, vale ressaltar que a descoberta do biodiesel data de períodos anteriores, pois no final do século XIX Rudolph Diesel já realizava testes com óleo de amendoim em motores a diesel.²

Biocombustível pode ser compreendido como todo derivado de biomassa renovável que pode substituir, em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, os derivados de petróleo e gás natural, sendo que a substituição pode ser completa ou parcial³. Pode-se citar como os principais tipos de biocombustíveis: álcool, carvão vegetal, biogás, bio-óleo e o biodiesel.²

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis.⁴ Há uma grande variedade de matérias-primas que podem ser empregadas na produção de biodiesel, entre elas podem-se citar os óleos vegetais e gorduras de origem animal.⁵

Hoje, em um cenário no qual é perceptível o agravamento de aspectos e impactos ambientais, meios de reduzir problemas como a geração de resíduos e efluentes, emissões de poluentes atmosféricos, entre outros, são buscados. A sociedade e o governo estão cada vez mais participativos em assuntos relacionados ao meio ambiente e à qualidade de vida. Nesse contexto, o biodiesel se destaca, pois o uso desse biocombustível apresenta vantagens ambientais, econômicas e sociais.

O Brasil é considerado um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins energéticos. Isso se deve ao extenso espaço territorial e condições edafoclimáticas favoráveis que o país apresenta para o cultivo de oleaginosas. Além disso, as inúmeras pesquisas voltadas ao cultivo de oleaginosas e produção de biodieseis, os estímulos governamentais por programas e leis

voltadas para esse biocombustível, fazem com que o Brasil ocupe uma posição de destaque na produção e comercialização de biodiesel, fatores que somados proporcionam um cenário promissor para esse combustível.^{6,1}

O desenvolvimento de pesquisas voltadas para o emprego de diferentes oleaginosas na produção de biodiesel merece destaque. O Brasil apresenta uma grande diversidade de espécies com elevado rendimento em óleo, entre elas pode-se citar a Macaúba, uma palmeira presente em diferentes regiões do país da qual podem ser extraídos os óleos de polpa e amêndoa.⁷ O perfil de ácidos graxos do óleo da amêndoa da macaúba faz com que essa oleaginosa apresente potencial para ser empregada na produção de biodiesel, por ser constituída principalmente por ácidos saturados e mono-insaturados como os ácidos láurico oleico e mirístico.⁷

Entretanto, o uso do biodiesel possui uma problemática que consiste na sua elevada tendência em sofrer oxidação, que está associado ao fato desse combustível ser oriundo de matérias primas constituídas por altos teores de ácidos graxos insaturados, conseqüentemente o biodiesel passa a apresentar em sua estrutura tais insaturações. A presença destes ácidos na composição do biodiesel o torna propício a sofrer oxidação, diminuindo sua estabilidade oxidativa. O processo oxidativo em biodieseis causa alterações nas propriedades desse biocombustível, o que pode comprometer o desempenho e a durabilidade do motor.^{8,9}

Para resolver o problema de estabilidade oxidativa em biodieseis, uma das soluções descritas na literatura é o uso de antioxidantes e outros compostos, que visam impedir ou diminuir os processos oxidativos nesses biocombustíveis e paralelamente melhorar o desempenho destes no motor.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da adição de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de amêndoa da macaúba.

Como objetivos específicos o estudo apresenta:

- Realizar a caracterização físico-química do óleo de macaúba mediante as análises de índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica.
- Realizar a transesterificação do óleo de macaúba para obtenção do biodiesel.
- Realizar a caracterização do biodiesel obtido mediante as análises de índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica.
- Submeter amostras de biodiesel com e sem adição de antioxidante a testes de degradação em estufa e empregando método acelerado de degradação.
- Comparar os métodos de oxidação com o intuito de verificar qual é o mais viável para ser empregado nos demais testes com os antioxidantes β -naftol e com os extratos de bagaço de uva.
- Verificar a eficiência do uso dos antioxidantes naturais e sintéticos por meio das análises de índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo e espectroscopia de infravermelho

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

Biodiesel pode ser definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal [...]”. Para ser considerado como biodiesel, esse biocombustível deve possuir um teor mínimo de éster de 96,5% em relação à massa.¹⁰

O fato do biodiesel ser proveniente principalmente de óleos vegetais associado ao extenso território e as condições edafoclimáticas favoráveis que o país possui para o cultivo de oleaginosas, faz com que o Brasil ocupe um lugar de destaque na produção e consumo de biodiesel¹¹. O Brasil se encontra entre os maiores mercados mundiais de biodiesel, juntamente com a Alemanha e Estados Unidos.¹²

Desde 2008 o Brasil comercializa a mistura obrigatória de biodiesel em diesel de petróleo, sendo o percentual inicial de 2% do biodiesel no óleo diesel, e essa mistura foi denominada como (B2), em 2010 o percentual foi alterado aumentando-o para 5% (B5), sendo que atualmente o percentual válido é o de 7% (B7).¹³

O uso de combustíveis fósseis, como o óleo diesel, está relacionado com a emissão de poluentes, fato que pode ser minimizado com o uso do biodiesel. O emprego de derivados de petróleo aumenta a concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, intensificando o efeito estufa, enquanto o uso de biocombustíveis possibilita uma reabsorção do CO₂,² já que os cultivares agrícolas das fontes de matéria prima para a fabricação do biodiesel, durante seu estágio de crescimento captam o CO₂ da atmosfera.¹⁴

Diversos estudos vêm sendo realizados com o intuito de comparar a emissão dos gases de efeito estufa gerados com o uso de combustíveis fósseis e de Biocombustíveis. Perin et al. (2015)¹⁵ realizaram um estudo que comparou a emissão de CO₂, entre outros poluentes, gerada pelo uso do diesel comercial e do

biodiesel puro. Entre os resultados alcançados, foi verificada uma redução superior a 70% na emissão de CO₂ quando utilizado o biodiesel.

Outro poluente que pode ser citado são os óxidos de enxofre, oriundos da queima do enxofre presente nos derivados de petróleo. O enxofre em contato com o oxigênio atmosférico e água pode ocasionar a chuva ácida. Como o biodiesel não apresenta enxofre em sua composição e dessa forma esse fenômeno pode ser evitado.²

Além dos benefícios ambientais, as vantagens sociais e econômicas também merecem destaque. A criação de programas que visem à produção de biodiesel pode proporcionar geração de emprego e renda, incentivando o cultivo de oleaginosas em comunidades agrícolas e proporcionando suporte técnico para a otimização dos cultivares. A implantação de plantas industriais para o transporte e a distribuição das oleaginosas também acarretariam em oportunidades de emprego.²

Por fim, o cunho econômico está relacionado ao equilíbrio da balança comercial. A substituição de óleo diesel por biodiesel provoca uma redução nos gastos com importação de derivados do petróleo, além de provocar uma menor dependência energética do exterior.² Dados do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel¹² mostram que, nos primeiros sete anos após a criação do programa, houve uma redução de 5,3 bilhões de dólares em importações de diesel.

As principais vantagens em relação ao biodiesel são: é um produto miscível com o diesel de petróleo; derivados de matéria primas renováveis de ocorrência natural; é biodegradável; possui elevado ponto de fulgor, o que permite que seu armazenamento e manuseio possam ser realizados de maneira segura; etc.⁵ E ademais, quando comparado ao óleo diesel, o biodiesel possui combustão mais completa que lhe confere maior lubricidade, que conseqüentemente melhora o funcionamento do motor.¹⁶

Algumas desvantagens relacionadas a esse biocombustível também podem ser citadas como o custo relativamente alto da sua produção; o fato das oleaginosas serem as principais matérias primas empregadas na sua produção pode ocasionar um aumento da competição entre a produção de alimentos e a produção de biocombustíveis; aumento das emissões de óxidos de nitrogênio; uso de reagentes que apresentam toxicidade como por exemplo, o metanol entre outros.^{17,18,19,20,21}

2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de produção do biodiesel consiste em submeter à matéria prima (óleo ou gordura) utilizada no processo, a reação de transesterificação.

Essa reação se faz necessária pelo fato dos óleos e gorduras apresentarem determinadas propriedades como, elevada viscosidade cinemática, baixa volatilidade e um caráter polinsaturado. A reação de transesterificação faz com que essas propriedades sejam alteradas, originando um produto que apresenta características mais semelhantes ao óleo diesel de petróleo. A aplicação da matéria prima no motor sem sofrer transesterificação pode acarretar sérios problemas como formação de depósitos sólidos, aderência de partes móveis e formação de coque e combustão incompleta.^{22, 5}

Na reação de transesterificação, Figura 1, a molécula de triglicerídeo da matéria prima reage com três equivalentes de álcool (normalmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador e origina como produto glicerol e três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos, o biodiesel.^{23,24}

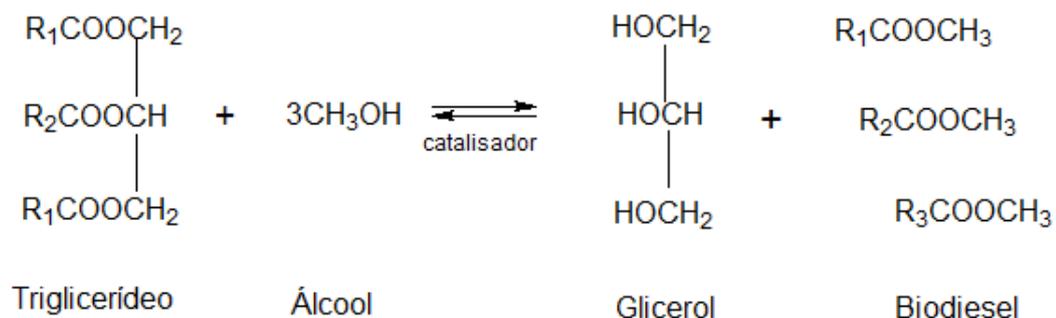


Figura 1- Reação de transesterificação.

A reação de transesterificação é reversível entretanto, na produção de biodiesel, a reação reversa é de difícil procedência, pois o glicerol formado como subproduto da reação não é miscível com o produto originado.⁵

2.2.1 Fatores que Influenciam na Transesterificação

Algumas variáveis que exercem influência na reação de transesterificação são a temperatura reacional, razão molar óleo/ álcool, tipo de catálise e a concentração de catalisador, a agitação da mistura reacional e pureza dos reagentes, entre outros.²⁵

Um dos fatores que é considerado como o que mais exerce influência na reação de transesterificação é a razão molar óleo/ álcool. Pela estequiometria da reação, três mols de álcool para um mol de triglicerídeo são suficientes para se obter um mol de glicerol e três de ésteres. Na literatura é possível encontrar diversos estudos que analisam o rendimento obtido por meio do emprego de diferentes razões molares, contudo é usualmente empregado um excesso de álcool para favorecer a formação do produto e aumentar o rendimento da reação, em escala industrial. Visando alcançar rendimento acima de 98%, e a razão molar mais empregada é a de 1:6.^{26, 25}

Assim como a razão molar, a temperatura também influencia no rendimento da reação. Com um tempo suficiente, a reação pode ocorrer mesmo em temperatura ambiente. Para reações que empregam o metanol, o ideal é que a temperatura reacional seja próximo ao ponto de ebulição do mesmo, entre 60 a 70 °C.²⁵

Além de estar relacionado ao rendimento da reação, o álcool na transesterificação é responsável por determinar o caráter do éster produzido.¹ Os alcoóis comumente empregados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol, sendo o primeiro o mais utilizado. Com o uso do primeiro formam-se éteres metílicos e com o uso do segundo éteres etílicos.²⁷ Algumas vantagens do uso do metanol em relação ao etanol são, menor tempo reacional, elevada conversão em éster, menor custo e quantidade utilizada no processo, assim como menor teor de umidade.^{28,24}

A agitação deve ser suficiente para garantir a ocorrência da reação, ou seja proporcionar a mistura entre o álcool, o catalisador e o óleo. A pureza dos reagentes também influencia na reação, uma maior conversão pode ser obtida com a utilização de óleos refinados ao invés de óleos brutos, pois a presença de ácidos graxos livres

no óleo pode apresentar influência tanto na conversão como na ação do catalisador.²⁵

O tipo de catalisador a ser utilizado assim como a sua concentração pode influenciar na taxa de conversão dos ésteres. Concentrações muito elevadas de catalisador podem não proporcionar maior taxa de conversão e implicam em maiores custos, pela necessidade da remoção do catalisador do meio reacional ao final do processo e pelo custo do catalisador.²⁵

2.2.2 Tipos de catalisadores

Existem diferentes tipos de catalisadores que podem ser utilizados no processo de transesterificação. Destacam-se as reações baseadas em catálises alcalinas, ácidas e enzimáticas.

A catálise básica é largamente utilizada na produção de biodiesel em escala industrial, devido a sua ocorrência em menores temperaturas e menor tempo reacional. Entretanto, a catálise alcalina se limita a ser empregada nas reações que utilizam matéria prima que não apresentam alta acidez, caso contrário reações indesejáveis, como a saponificação, podem ocorrer diminuindo o rendimento da reação. A reação de saponificação é vista como um dos principais inconvenientes relacionados à catálise alcalina, pois a sua ocorrência acarreta em consumo do catalisador proporcionando uma menor eficiência catalítica, aumento da viscosidade e formação de emulsões. A saponificação ocorre paralelamente à formação do biodiesel, o que dificulta a purificação do biocombustível ao final do processo. A presença de água, no óleo ou álcool, também favorece a ocorrência de reações de saponificação, pois pode ocorrer a hidrólise dos ésteres, que leva a formação de ácidos graxos.^{24,29,30}

O uso de catalisadores ácidos proporciona à reação de transesterificação maiores rendimentos, mas em contrapartida necessitam de elevados tempos de reação e altas temperaturas. Os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e os ácidos sulfônicos orgânicos podem ser citados como os principais catalisadores ácidos utilizados na produção de biodiesel.³¹

Mesmo apresentando desvantagem em relação ao tempo e temperatura reacional, a catálise ácida se mostra vantajosa pelo fato do catalisador ácido não sofrer forte influência da presença de ácidos graxos livres na matéria prima, pois na catálise ácida as reações de esterificação e transesterificação ocorrem ao mesmo tempo, realizando assim a conversão dos ácidos graxos livres.²³ Desse modo o catalisador ácido não corre o risco de ser neutralizado causando a reação de saponificação.^{31,32}

O mecanismo da transesterificação ácida para monoglicerídeo está demonstrado na Figura 2. Contudo, este mecanismo pode ser entendido também para diglicerídeo ou triglicerídeos. O mecanismo da transesterificação, ocorre pela protonação do grupo referente à carbonila do éster que dá origem ao carbocátion II. Esse carbocátion sofre o ataque nucleofílico do álcool originando o intermediário tetraédrico III, que elimina o glicerol formando assim o novo éster IV e regenera o catalisador H^+ . Também pode ocorrer a formação de ácidos carboxílicos pela reação do carbocátion II com a água presente no meio reacional. Desse modo é necessário que a catálise ácida ocorra na ausência de água, evitando a formação desses ácidos e impedindo assim que o rendimento da reação seja reduzido.²⁴

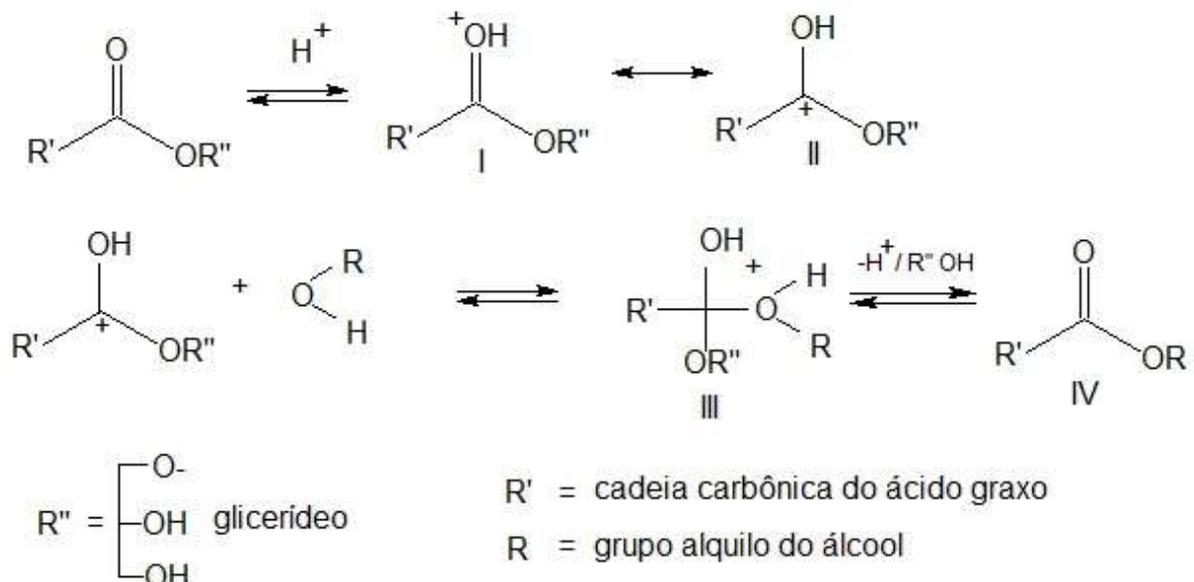


Figura 2- Mecanismo da catálise ácida.

A catálise enzimática pode ser realizada por enzimas extracelulares e intracelulares, podendo ocorrer em meio aquoso ou não, sendo uma das enzimas

mais utilizadas é a lipase. Entre as vantagens do uso dessa catálise estão a facilidade na remoção do glicerol que é formado durante a reação, e a possibilidade de utilizar uma matéria prima que contenha ácidos graxos livres, já que estes ácidos na catálise enzimática são facilmente convertidos em éster. Contudo, essa catálise necessita de tempos reacionais relativamente elevados, podendo ser superiores a três horas, e um elevado custo para produção da enzima.^{33,23}

2.3 MACAÚBA COMO FONTE DE MATÉRIA PRIMA

A escolha da matéria prima para a obtenção do biodiesel é influenciada pela disponibilidade da mesma e de acordo com a localidade. O Brasil apresenta uma grande variedade de oleaginosas, o que proporciona ao país um elevado potencial para produzir biodiesel. No Brasil há um forte incentivo na exploração de diferentes culturas de oleaginosas que possam ser empregadas na produção de biodiesel.

De acordo com o boletim mensal da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) de janeiro de 2016, as principais matérias primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil são os óleos de soja, de algodão, de fritura e palma e as gorduras bovina e de porco, com destaque para o óleo de soja.³⁴

Nos últimos anos houve um crescente interesse, por parte das instituições públicas e privadas, no desenvolvimento de estudos e pesquisas voltadas para a macaúba em diferentes áreas de conhecimento.³⁵ A macaúba pode ser considerada uma matéria prima alternativa para a produção de biocombustíveis.³⁶

Acrocomia Aculeata é o nome científico da macaúba, que também é conhecida como mocujá, mocajá, macaíba ou macaiúva. É uma palmeira pertencente à família *Arecaceae* nativa de florestas tropicais, essa palmeira, representada na Figura 3, pode ser encontrada na América Tropical e Subtropical, em países como México, Brasil, Argentina e Paraguai.^{37,38} A palmeira é encontrada em todo território brasileiro, sendo mais característica em regiões de Cerrado. Os Estados onde são comumente encontradas são Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás.³⁸

Entre as características positivas da macaúba estão a sua rusticidade, a facilidade em se adaptar a distintas condições edafoclimáticas e o fato de ser mais resistente a pragas e doenças limitantes.³⁸ A macaúba pode ser utilizada para fins medicinais; alimentícios como coco e goma de mascar *in natura*, ou processados como sorvetes, bolos, pães, etc.; como ração animal; artesanato; uso da madeira em construções entre outros.^{39,40} Por apresentar elevados índices de tocoferóis e carotenóides o óleo da macaúba apresenta ação antioxidante, o que torna esse fruto de interesse tanto para indústria alimentícia como para a de cosméticos.^{41,42}



Figura 3 – Palmeira Macaúba.

Fonte: Agência de Notícias – Embrapa.

O fruto da macaúba, apresentando na Figura 4, é composto por casca externa, polpa, endocarpo e amêndoa.⁴³ A macaúba é considerada uma importante fonte de óleos vegetais, isso porque essa palmeira apresenta um elevado teor de óleo tanto no mesocarpo como na amêndoa, que varia respectivamente de 60 a 70% e 40 a 50% ambas em base seca.⁴⁴

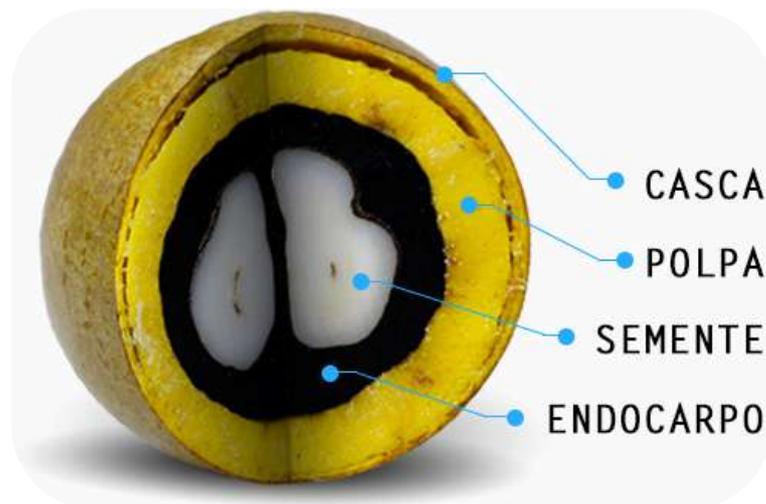


Figura 4-Fruto da Macaúba.

Fonte: Macaúba Brasil.⁴⁵

Além disso, a macaúba também possui alta produtividade quando relacionada às culturas anuais, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1-Produtividade média de óleo por hectare de algumas oleaginosas.

Oleaginosa	Rendimento Agrícola
	(Litros de óleo/ha)
Amendoim	800 a 1.200
Mamona	400 a 1.000
Girassol	800 a 1.500
Soja	400 a 650
Algodão	250 a 500
Dendê	5.500 a 8.000
Babaçu	1.500 a 2.000
Colza/canola	650 a 1.000
Pequi	2.600 a 3.200
Pinhão Manso	3.000 a 3.600
Macaúba	3.500 a 4.000

Fonte: Melo (2012).⁴⁶

Na Tabela 2 estão apresentados um panorama dos benefícios que podem ser gerados se 1% do território brasileiro fosse cultivado com macaúba, o que totalizaria 8,5 milhões de hectares.⁴⁷

Tabela 2-Benefícios gerados com o cultivo de 8,5 milhões de hectares de macaúba.

8,5 milhões de hectares podem gerar:
34 bilhões de litros de óleos vegetais, podendo ser empregado como matéria prima na produção de biocombustíveis.
40 milhões de toneladas de torta, que podem ser utilizada como matéria prima para ração animal.
3,9 milhões de toneladas de farelo de castanha com elevado teor proteico, que podem ser usada para consumo humano.
12,3 milhões de toneladas de carvão de alto teor calorífico.
Geração de renda para 850.000 famílias.

Fonte: adaptado de Melo (2009).⁴⁷

É possível encontrar na literatura estudos a respeito das características do óleo da macaúba e da utilização do óleo na síntese de biodiesel. Como exemplo de tais estudos pode-se citar o trabalho de Silveira (2014)³⁸ que utilizou o óleo bruto da polpa da macaúba na síntese de biodiesel e os resultados dos parâmetros analisados para o biodiesel obtido no estudo, (massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, índice de acidez, teor de éster, entre outros), estava em conformidade com a especificação da ANP, com exceção da estabilidade oxidativa que foi de 1,2 horas.

Machado (2013)⁷ demonstrou que o emprego da catálise ácida como etapa de pré tratamento do óleo é eficaz na redução do índice de acidez. Foi observado uma redução do índice de acidez de 19,25 mg KOH/ g para 1,46 mg KOH/ g. Posteriormente, realizou-se a transesterificação alcalina (KOH) do óleo da amêndoa da macaúba para produzir biodiesel, e foi observado um percentual de conversão em ésteres etílicos em torno de 100%.

Melo (2012)⁴⁶ utilizou o óleo de mesocarpo e amêndoa da macaúba na transesterificação. Entre os resultados apresentados verificou-se que o óleo da amêndoa, quando comparado ao óleo do mesocarpo, possui características físico-químicas mais adequadas para a produção de biodiesel, como menor índice de acidez e peróxido. Os índices de acidez relatados foram de 4,16 e 78,2 mg KOH/ g para o óleo da amêndoa e do mesocarpo respectivamente, e os índices de peróxido foram de 0,20 meq/ kg para o óleo da amêndoa e 8,05 meq/ kg para o mesocarpo.

Os resultados da caracterização do biodiesel da amêndoa da macaúba também se mostraram mais satisfatórios em relação aos resultados obtidos para o biodiesel do mesocarpo. Pode-se citar o índice de acidez e massa específica, que para o biodiesel da amêndoa se encontram em conformidade com a especificação, já para o biodiesel do mesocarpo, os valores encontrados foram superiores ao especificado. O índice de acidez para o biodiesel metílico da amêndoa 0,33 mg KOH/ g e 2,75 mg KOH/ g para o biodiesel metílico do mesocarpo. Também foram relatados maiores valores de índice de peróxido para o biodiesel do mesocarpo, sendo de 10,51 meq/ kg e de 0,24 meq/ kg para o biodiesel da amêndoa. O autor cita que, os melhores resultados para a caracterização dos produtos oriundos da amêndoa podem ser associados ao fato da amêndoa ficar envolvida pelo endocarpo, ficando protegida contra danos do ambiente.

Oliveira et al. (2015)⁴⁸ estudaram o óleo extraído de dezoito genótipos diferentes de macaúba e seus respectivos ésteres metílicos. Como resultado observou que o óleo bruto proveniente de doze genótipos apresentaram teor de ácidos graxos livres adequado para serem empregados na produção de biodiesel. Entre os biodieseis produzidos apenas dois apresentaram período de indução maior que 1h, porém abaixo do limite especificado pela norma.

2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A natureza da matéria prima utilizada na obtenção do biodiesel influencia nas propriedades e na estrutura que este irá apresentar. Quando o óleo ou gordura são submetidos à transesterificação, o biodiesel obtido apresenta um perfil de ácidos graxos correspondente aos ácidos graxos presentes no material que o originou.^{49,50,51}

Óleos e gorduras apresentam em sua estrutura química ácidos graxos com insaturações e desse modo, o biodiesel também apresenta tais insaturações em sua composição. As duplas ligações, ou insaturações, presentes nos ácidos graxos constituintes do biodiesel, são as responsáveis pela baixa estabilidade à oxidação

que esse biocombustível apresenta, quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados menor a estabilidade do biodiesel.^{52,50}

O grau de insaturação, assim como a posição no qual se encontram tais insaturações, influencia diretamente na estabilidade oxidativa do biodiesel. A oxidação em ácidos graxos saturados é considerada uma reação energeticamente desfavorável, entretanto as duplas ligações presentes nas moléculas do biodiesel possuem uma elevada reatividade com o oxigênio, fazendo assim com que ácidos graxos insaturados demandem de uma menor energia para romper as ligações C-H na posição alílica, o que resulta na oxidação desses compostos e do material a qual pertencem.⁵³

A estabilidade oxidativa pode ser compreendida como a resistência que uma amostra possui à oxidação e pode ser expressa pelo período de indução, que pode ser definido como o tempo em horas entre o início da medição da estabilidade oxidativa, até o tempo em que ocorre um significativo aumento na formação dos produtos resultantes do processo oxidativo.⁵²

A Resolução da ANP nº45 de 2014¹⁰ cita a estabilidade oxidativa como um parâmetro de controle de qualidade do biodiesel. Essa mesma resolução indica como limite para esse parâmetro a 110°C em um tempo mínimo de 8 horas.

2.4.1 Auto-Oxidação

A reação de oxidação pode ser caracterizada pela adição de oxigênio, ou remoção de hidrogênio ou elétrons em uma molécula. O biodiesel pode sofrer diferentes processos oxidativos como a hidrólise, oxidação enzimática, foto-oxidação e auto-oxidação, sendo esta última de ocorrência mais comum. O mecanismo de auto-oxidação está relacionado a reações entre o ácido graxo e o oxigênio e pode ser dividido em três etapas denominadas como iniciação, propagação e terminação.⁶

Na primeira etapa, ocorre a eliminação de um átomo de hidrogênio do carbono α -metilênico adjacente à insaturação na posição alílica do ácido graxo, esse processo resulta na formação dos radicais livres. Os radicais livres podem ser compreendidos como átomos que possuem em sua órbita externa um número ímpar

de elétrons, pode-se citar como radicais livres os ânions superóxido, radical hidroxila, metais de transição entre outros. Alguns fatores podem ser responsabilizados pela formação dos primeiros radicais livres, como por exemplo, a ação da luz sobre o grupo alílico, presença de cátions de metais e o ataque do oxigênio à dupla ligação. Além de ser caracterizada pela formação dos radicais livres, a etapa de iniciação também se caracteriza pelo baixo consumo de oxigênio e baixa formação de peróxidos.^{54,55}

Na etapa de propagação, os radicais livres ficam sujeitos ao ataque do oxigênio atmosférico, e são convertidos a peróxidos e hidroperóxidos. Simultaneamente a reação que dá origem aos peróxidos ou hidroperóxidos, ocorre à formação de outros radicais livres que agem como propagadores da reação, uma vez que também ficam sujeitos ao ataque do oxigênio e acabam sendo transformados em peróxidos, repetindo assim a etapa de propagação. Essa segunda etapa se caracteriza pelo acelerado aumento na quantidade de peróxidos e de outros produtos oriundos da decomposição^{54,55}

Por fim, na etapa de terminação, ocorre a reação entre dois radicais que ocasiona a formação de produtos secundários mais estáveis, também denominados como subprodutos/produtos da decomposição. Esses produtos são formados pela decomposição dos hidroperóxidos, pode-se citar como exemplos os alcoóis, aldeídos, ácidos, entre outros.^{54,55}. O mecanismo da auto-oxidação está esquematizado na Figura 5.

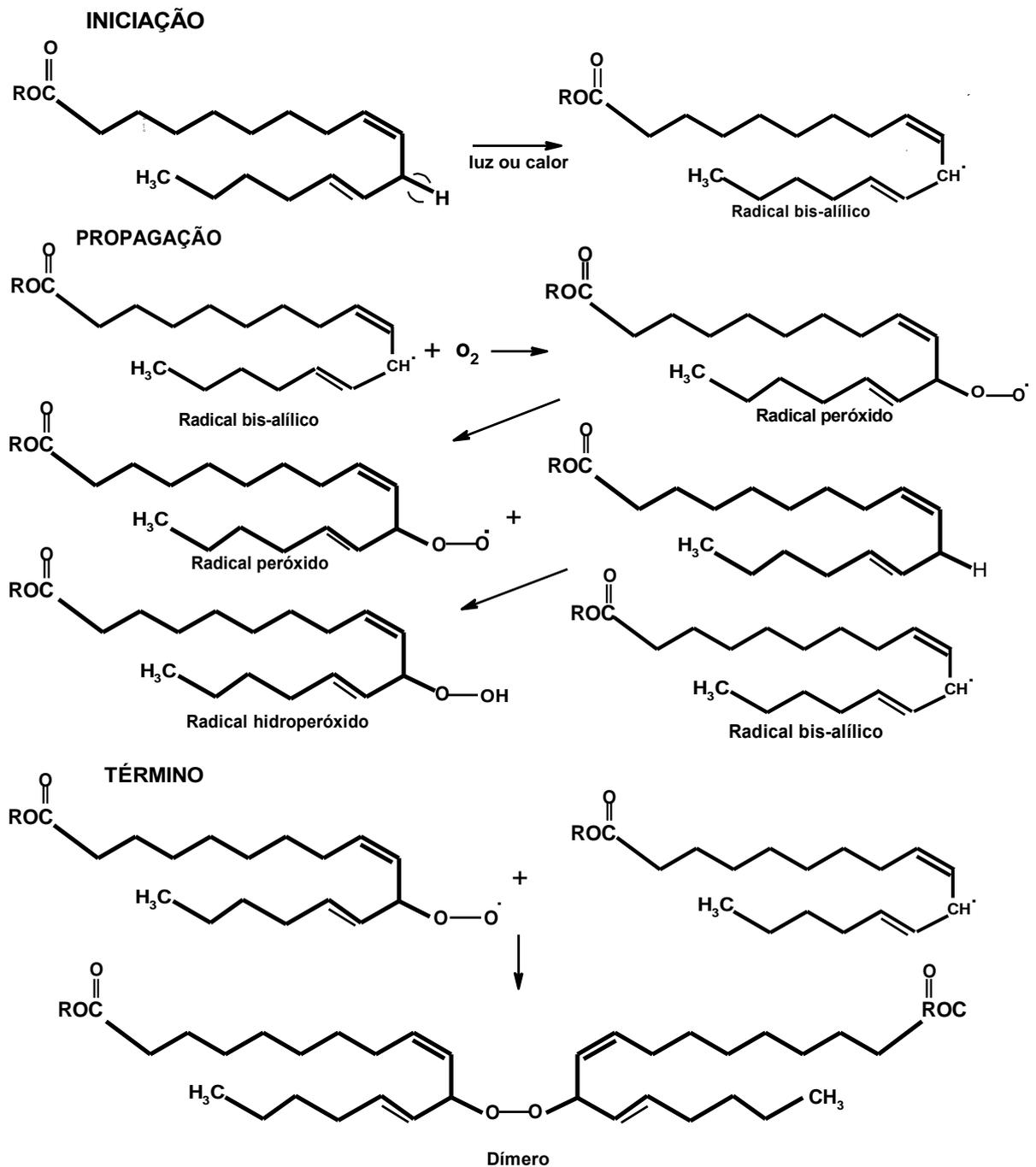


Figura 5 - Esquema geral da auto-oxidação.

2.4.2 Propriedades e Problemas relacionados à Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

A susceptibilidade do biodiesel à oxidação está relacionada principalmente ao armazenamento desse biocombustível. Durante seu armazenamento, o biodiesel

pode sofrer processos de oxidação e conseqüentemente ter suas propriedades alteradas.⁵³

Qualquer reação química pode acarretar em alterações na composição dos combustíveis, como exemplo pode-se citar a degradação, que pode ser ocasionada por fatores como a auto-oxidação, decomposição térmica, absorção de água, condições de armazenamento, presença de aditivos entre outros.⁸

Durante a oxidação ocorre a formação de subprodutos de decomposição que podem modificar as propriedades do biodiesel. Como exemplos desses produtos estão os ácidos, aldeídos, alcoóis, cetonas, epóxidos, dímeros, hidrocarbonetos, entre outros.^{56,8,54,52} Dentre as propriedades que podem sofrer modificações pode-se citar o índice de iodo, índice de acidez, índice de peróxido, período de indução, viscosidade, o número de cetanos entre outros. Desse modo por meio da análise desses parâmetros é possível obter informações sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel.⁵⁰ As alterações nas propriedades do biodiesel afetam diretamente a qualidade que este irá apresentar. Esses fatores juntamente com a presença de produtos da oxidação podem, além de diminuir a estabilidade oxidativa desse biocombustível, causar problemas relacionados ao desempenho e a durabilidade do motor, como entupimento do filtro de combustível, formação de borras e depósitos na câmara de combustão, corrosão, entre outros.^{57,8,47}

Diante dos problemas ocasionados pela baixa estabilidade do biodiesel torna-se indispensável a submissão desse biocombustível à testes de oxidação. Como a análise da oxidação do biodiesel em condições reais durante a sua estocagem se torna inviável, devido ao longo período de armazenamento, testes que visem acelerar a oxidação são os mais indicados e largamente utilizados.

Existem diferentes maneiras de acelerar o processo oxidativo durante a estocagem, por exemplo, pela adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, incidência de luz, agitação ou o aumento da temperatura, sendo que a elevação da temperatura é o método mais utilizado nos testes de oxidação acelerada. Conforme a análise é conduzida, parâmetros pré-definidos vão sendo monitorados ao longo do teste.⁵⁸

2.4.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

A norma europeia EN 14112⁵⁹ é uma das normas recomendadas pela ANP para analisar a estabilidade oxidativa em biodieseis, essa norma emprega o método de teste acelerado *Rancimat* para determinar esse parâmetro.^{59,60} Nesse método a amostra sofre decomposição térmica e os produtos voláteis oriundos da decomposição são arrastados por um fluxo de ar. Esses produtos são levados até uma célula de medição que contem água deionizada, onde a condutividade é monitorada. Pela medida da condutividade é determinado o tempo de indução.⁶¹

Entretanto, além do *Rancimat*, outros métodos para analisar a estabilidade oxidativa podem ser citados, como o método PetroOXY, onde a amostra é submetida a oxidação por um intenso fluxo de oxigênio onde as condições de estabilidade são monitoradas por aparelhos específicos, o tempo que a amostra leva para absorver 10% da pressão de oxigênio é definido como o tempo de análise.^{61,62}

O método de estufa também é muito empregado para análises de estabilidade oxidativa, nesse teste as amostras são acondicionada em estufa e analisadas periodicamente. A evolução da rancidez da amostra é monitorada pela análises de índice de peróxido, a temperatura reacional varia normalmente de 60°C a 70 °C.^{63,64,65}

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos a cerca da estabilidade oxidativa de biodieseis, que empregam diferentes métodos e analisam diversos parâmetros. Oliveira (2012)⁶⁶ utilizou o tratamento térmico e oxidativo para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de nabo forrageiro e pinhão manso. Entre as análises empregadas estava a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a termogravimetria. Pela termogravimetria, conforme o tempo de envelhecimento do biodiesel observou-se mudanças no perfil termogravimétrico do biodiesel, como o aumento no número de etapas de perdas de massas e mudanças nas temperaturas *onset*. Nos espectros de infravermelho foi observada reduções de intensidade nas bandas em 3007 e 721 cm^{-1} relacionadas as insaturações, conforme o aumento do tempo de envelhecimento.

Santos et. al. (2012)⁶⁷, utilizaram o método de estufa e empregaram análises de índice de acidez, índice de peróxido e espectrometria na região do ultravioleta-

visível para analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. As amostras permaneceram na estufa por 336 horas a 65 °C, ao final do teste foi observado um índice de acidez superior a 40 mg KOH/ g e um elevado índice peróxido sendo superior a 200 meq/ kg. O resultado para a absorbância específica no ultravioleta-visível em 232 nm e 270 nm, demonstrou uma absorbância crescente durante o tempo de estudo, indicando assim a formação de dienos e trienos, que são produtos da oxidação. Angelo e Jorge (2008)⁶⁸ também utilizaram o teste em estufa em uma temperatura de 60°C por um período de 10 dias para estudar a estabilidade oxidativa do óleo de girassol, e entre os parâmetros analisados foi observado o índice de peróxido. Foi observado aumento do índice de peróxido de acordo com o aumento do tempo de aquecimento, de 0,62 meq/ kg para 110,25 meq/ kg ao final do experimento.

A estabilidade do óleo e do biodiesel da macaúba também é relatada na literatura. Melo (2012)⁴⁶ avaliou as propriedades do óleo do mesocarpo e da amêndoa da macaúba e seus respectivos biodieseis. Entre os resultados obtidos por *Rancimat* verificou-se maior estabilidade oxidativa tanto para o óleo como o biodiesel da amêndoa. O óleo da amêndoa apresentou estabilidade de 12 h e o mesocarpo de 1,48 h. Os resultados para os biodieseis são de 2,92 a 3 h para o proveniente da amêndoa e de 0,89 a 0,91 h para o do mesocarpo, salienta-se que a estabilidade de ambos biodieseis estão fora da especificação.

Melo et al., (2011)⁶⁹ avaliaram a estabilidade oxidativa dos óleos da macaúba por *Rancimat*, e constataram que o óleo da amêndoa apresenta maior estabilidade quando comparado ao óleo do mesocarpo. Os valores de estabilidade oxidativa foram 1,23h para o mesocarpo e 12h para a amêndoa.

2.5 ANTIOXIDANTES

Em virtude do biodiesel ser propenso à oxidação, se torna pertinente o uso de compostos que possuam a capacidade de inibir esse processo nesses biocombustíveis. Como alternativas para diminuir a formação de radicais livres em

biodiesel, estão o uso de aditivos e misturas binárias e ternárias constituídas por biodieseis provenientes de diferentes oleaginosas.⁷⁰

O uso de antioxidantes sintéticos e naturais se mostra como uma opção viável para resolver o problema de oxidação em derivados de ácidos graxos. O uso desses aditivos nos biocombustíveis reduz a velocidade de oxidação e aumenta o período de indução dos mesmos.^{71,72}

A ação da concentração do antioxidante sobre as taxas de auto-oxidação de uma determinada amostra depende de fatores como a estrutura do antioxidante, condições de armazenamento, a natureza e composição do biodiesel, o perfil dos ácidos graxos, concentração de antioxidantes naturais no meio e o número de hidroxilas nos grupos fenóis que se encontram nas posições orto e para do anel aromático.⁷²

Os antioxidantes podem ser classificados em diferentes grupos, entre eles podem-se citar os antioxidantes primários, removedores de oxigênio, agentes quelantes, entre outros.⁷³ Dentre esses grupos, um dos mais importantes são os antioxidantes primários, que são constituídos por compostos fenólicos que atuam na inativação dos radicais livres formados durante as primeiras etapas da oxidação. O mecanismo de funcionamento dos antioxidantes fenólicos é baseado na doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres.^{74,55,73}

A inativação dos radicais livres ocorre pela doação de um átomo de hidrogênio. Os radicais livres conseguem separar e reagir mais facilmente com o hidrogênio presente no antioxidante do que com os hidrogênios alílicos presentes nas moléculas insaturadas. Desse modo, é obtida a formação de espécies inativas e de um radical inerte estável, ambos não são capazes de iniciar ou propagar as reações do processo oxidativo.⁵⁵ Na Figura 6 está representado o mecanismo de ação dos antioxidantes primários.

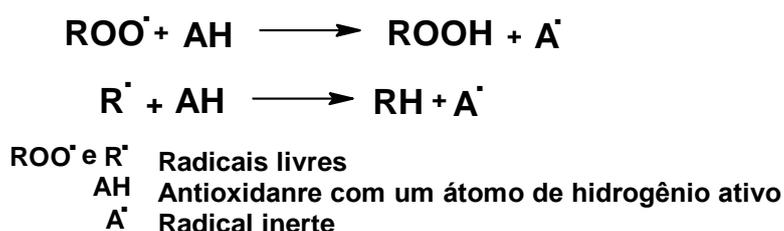


Figura 6 - Mecanismo de ação para antioxidantes primários.

2.5.1 Antioxidantes sintéticos

A maioria dos antioxidantes empregados em éster de ácido graxo e compostos derivados de petróleo são compostos fenólicos.⁸ Entre os antioxidantes mais utilizados em biodieseis estão o Butil hidroxitolueno (BHT), Butil-hidroxi-anisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), gaiato de propilo (GP) e pirogalhol (PA).⁷⁵

O Butil hidroxitolueno, representado na Figura 7, é um antioxidante sintético pertencente ao grupo dos antioxidantes principais, possui fórmula molecular $C_{15}H_{24}O$ e apresenta baixa solubilidade em água. Esse antioxidante vem demonstrando bons resultados em inibir processos oxidativos em biodieseis.^{71,76}

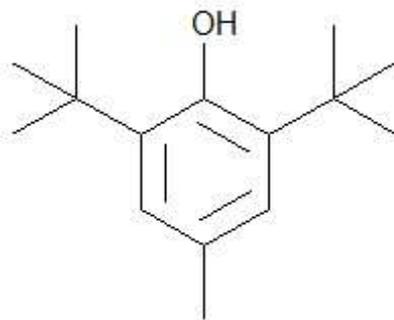


Figura 7- Estrutura química do butil hidroxitolueno.

O bom desempenho do BHT em combustíveis ocorre devido a suas características como ser estável em elevadas temperaturas, eficaz em pequenas quantidades, apresentar alto grau de pureza, solúvel em óleo, entre outras.⁷⁷

Domingos et al., (2007)⁷⁸, estudaram o efeito de diferentes antioxidantes com distintas concentrações, entre eles o BHT, sob a estabilidade oxidativa em biodiesel de soja. Entre os resultados obtidos foi verificado que a adição do BHT com uma concentração de 8000 ppm proporcionou um aumento no período de indução do biodiesel de 0,16 horas para 6,05 horas.

Lapuerta et al., (2012)⁷⁹, avaliaram a ação antioxidante do BHT em diferentes concentrações e temperaturas em três biodieseis distintos. Entre os resultados alcançados, o maior período de indução atingido foi de 33 h, a uma temperatura de

110°C e com uma concentração de 1000 ppm no biodiesel proveniente de gorduras animais.

Ferrari e Souza (2009)⁸⁰ avaliaram a ação do BHT, entre outros antioxidantes, em biodiesel de óleo de girassol, além do período de indução, outros parâmetros como índice de peróxido foram empregados para avaliar a estabilidade oxidativa desse biodiesel. Entre os resultados, perceberam que o uso do antioxidante reduzia o valor de índice de peróxido de aproximadamente 300 meq/kg para valores próximos a 50 meq/kg, além disso, a presença do BHT aumentou o período de indução de 1 h 10 min para 3 h.

A fim de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo da polpa da macaúba, Silveira (2014)³⁸ adicionou diferentes concentrações de antioxidante TBHQ ao biodiesel, em concentrações de 200, 300 e 400 ppm. A concentração de 400 ppm de TBHQ conseguiu elevar esse parâmetro de 1,2 h para 6,82h.

A estabilidade oxidativa, entre outros parâmetros, foi analisada por Matos (2011)⁸¹ para diferentes óleos vegetais, entre eles o óleo de amêndoa da macaúba. Também foi analisada a estabilidade oxidativa com a adição de 1% em massa do aditivo LZ 7652A nos óleos. Como resultado foi verificado que, para o óleo de amêndoa da macaúba sem aditivo, após uma hora de ensaio a condutividade foi superior a 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Já o óleo com aditivo atingiu o mesmo valor de condutividade, após 20 horas de ensaio, o que demonstrou um aumento da estabilidade oxidativa do óleo da macaúba com o uso do aditivo.

Outros compostos que vem sendo investigados como antioxidantes sintéticos são os naftóis. Os naftóis são derivados do naftaleno e são pertencentes à família dos fenóis.⁷⁷ Assim como o naftaleno, seus derivados o α -naftol e β -naftol são considerados como poluentes orgânicos oriundos de processos industriais. Esses compostos podem apresentar elevada toxicidade dependendo da posição dos seus grupos substituintes e podem ser encontrados em efluentes de indústrias têxteis.^{82,83}

O β -naftol, também denominado como 2-naftol ou 2-hidroxi-naftaleno, é um isômero do α -naftol. Apresenta ponto de ebulição próximo a 295 °C e é encontrado na forma de cristais incolores, entretanto quando exposto a luminosidade ou umidade passa a apresentar coloração escura. Possui fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ a estrutura química desse composto está representada na Figura 8.

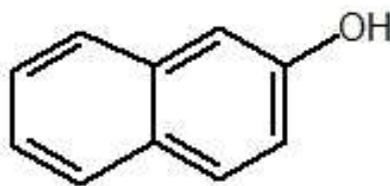


Figura 8 - Estrutura química do β -naftol.

Por possuir características antioxidantes, o β -naftol se mostra capaz de retardar a degradação em substâncias como gasolina e borracha.⁷⁷ Contudo, é parcialmente solúvel em combustíveis, tornando necessário a utilização e o desenvolvimento de técnicas que permitam uma maior solubilização desse composto, visando aumentar a eficiência antioxidativa do β -naftol e de seus derivados.⁸⁴ É possível realizar alterações químicas na estrutura do β -naftol, o que lhe proporciona um caráter inovador no campo de desenvolvimento de novos antioxidantes.⁸⁴

Dantas et al., (2007)⁸⁵, avaliaram a estabilidade oxidativa de lubrificantes na presença dos antioxidantes comerciais DBPC (BHT) e PDA (N,N'-di-secbutil- p-fenilenodiamina), e com derivados do β -naftol: 6-(N-etil,N-etilamino)- β -naftol (AO1), 6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol (AO2) e o AO3 que consiste em uma mistura aminofenólica composta por amino- β -naftol (AO3a) e 1,6-di-amino- β -naftol (AO3b). Entre os resultados obtidos, o ensaio de bomba rotatória demonstrou que o derivado do β -naftol AO1 foi o antioxidante que apresentou melhor desempenho, apresentando um maior tempo para iniciar a oxidação, mesmo quando comparado aos antioxidantes comerciais. O tempo registrado para AO1 foi de 550 min, enquanto que para os antioxidantes comerciais PDA e DBPC foram de 400 e 260 min respectivamente.

Rodrigues (2006)⁸⁶ utilizou o líquido da castanha de caju (LCC) e seus derivados, além de outros antioxidantes comerciais na degradação termooxidativa do poliisopreno sintético. Como estudo complementar testou os antioxidantes derivados do β -naftol AO-1, AO-2 e o AO-3. De acordo com os resultados alcançados, observou-se que os derivados do β -naftol mostraram uma atividade levemente superior aos derivados do LCC. Entre os derivados do β -naftol o AO-3 foi o que apresentou maior atividade antioxidante, sendo semelhante ao antioxidante comercial N-isopropil-N-fenil-p-fenileno-diamina (IPPD), o período de indução do AO-

3 foi de 1506 min e do IPPD de 1557 min, enquanto que para o poliisopreno sem adição de antioxidante foi de 23 min.

O uso de derivado do β -naftol como antioxidante também foi estudado por Costa (2007)⁷⁷, que avaliou o desempenho antioxidativo do derivado do β -naftol (AO1), BHT e para-fenilenodiamina, em nafta, que é um produto derivado do petróleo. As amostras foram armazenadas por um período de 24 semanas a uma temperatura de 43 °C e submetidas às análises de goma lavada e não lavada. Foi realizado o preparo de microemulsão com o AO1 para aumentar a solubilidade do antioxidante na nafta. Entre os resultados obtidos, o ensaio de goma lavada mostrou que o antioxidante derivado do β -naftol micro emulsionado e o não-micro emulsionado foram os que apresentaram as menores quantidades de goma formada sendo 1,8 mg/ 100 mL e 6 mg/ 100 mL respectivamente, demonstrando o melhor desempenho desse antioxidante, enquanto que os antioxidantes comerciais apresentaram resultados superiores, como o BHT que apresentou 7,9 mg/ 100 mL.

Souto et al. (2011)⁸⁷ estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol na presença de íons metálicos e de antioxidante sintetizado a partir de metilamina, formaldeído e β -naftol. Entre os resultados obtidos, foi constatado elevada eficiência desse antioxidante em inibir a oxidação no biodiesel, aumentando o período de indução do mesmo para mais de 12,5 horas, para os ensaios avaliados com o íon cobre. O valor do período de indução do biodiesel isento de antioxidante foi de 3,5 horas.

2.5.2 Antioxidantes naturais

O uso de antioxidantes naturais vem sendo de grande interesse, principalmente por parte das indústrias alimentícias, por não serem tóxicos e muitas vezes apresentarem benefícios a saúde.⁸⁸

O uso de antioxidantes naturais é conveniente não apenas para a indústria de alimentos, mas em qualquer setor onde o seu produto possa sofrer processo oxidativo, como produtos farmacêuticos, plásticos e cosméticos.⁸⁹ Nesse contexto

para o setor de bicomustíveis o emprego desses antioxidantes também se torna relevante.

A uva é considerada uma das principais fontes de compostos fenólicos na natureza. Os compostos fenólicos apresentam em sua estrutura ao menos um anel aromático e como grupos funcionais uma ou mais hidroxilas.⁹⁰ A atividade antioxidante desses compostos está diretamente relacionada à quantidade e ao arranjo dos grupos hidroxilas que apresentam. Quanto mais hidroxilas, maior sua atividade antioxidante.^{91,92}

As uvas são constituídas principalmente por duas classes de compostos fenólicos, os flavonóides e os não flavonóides. Entre os não flavonóides estão os ácidos fenólicos, hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos.⁹³ Na classe dos flavonóides é onde se encontram um dos principais compostos fenólicos presentes nessas frutas, as antocianinas, como por exemplo as cianidina, peonidina, malvidina entre outras. Elas representam a maior porcentagem de compostos fenólicos em uvas tintas.^{94,95}

Na Figura 9 está representada a estrutura básica dos flavonóides que é composta por três anéis fundidos. Esses compostos apresentam 15 átomos de carbono na sua estrutura principal que é do tipo C6-C3-C6, sendo C6 os anéis aromáticos, tais estruturas são ligadas por meio de uma ponte constituída por três carbonos e um átomo de oxigênio.⁹⁶

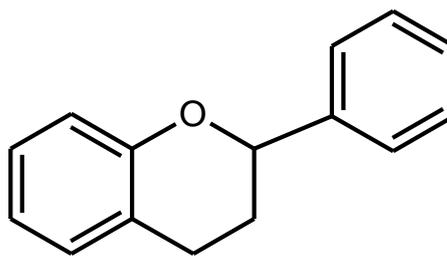


Figura 9- Estrutura básica dos flavonóides

Além das antocianinas outros flavonóides podem ser citados, por exemplo os flavanóis como a catequina e os flavonóis como quercetina e miricetina.⁹³ Na Figura 10 está representada à estrutura de alguns flavonóides.

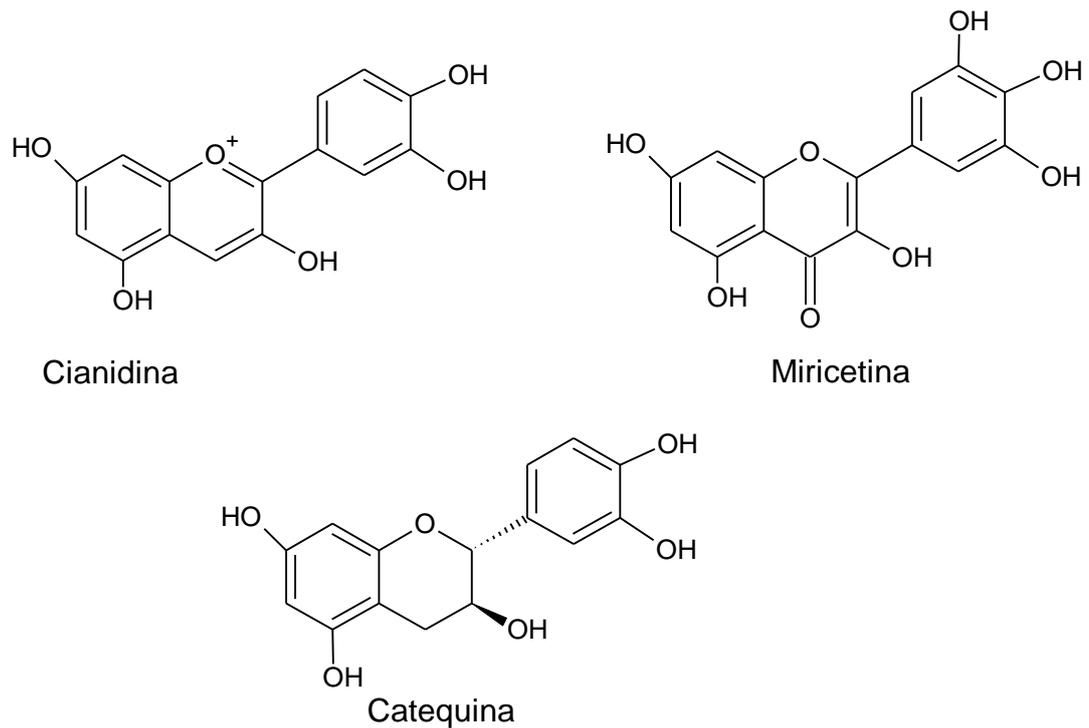


Figura 10 - Estrutura química de alguns flavonóides.

Durante o processamento da uva, como na produção de sucos e vinhos, ocorre a formação do bagaço da uva, que é um resíduo composto basicamente por cascas e sementes. Assim como na matéria que lhe da origem, no bagaço da uva há uma grande variedade de compostos fenólicos.⁹⁷

O bagaço é formado na etapa de extração, além desse resíduo, durante o processamento também é gerado a polpa resultante da etapa de centrifugação. Na Figura 11 está representado o fluxograma da produção de suco de uva da empresa Dom Celesto.

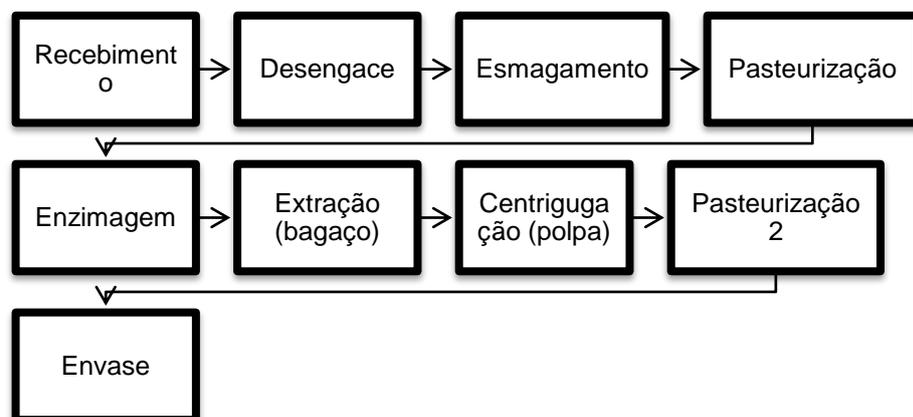


Figura 11- Fluxograma da produção de suco de uva da empresa Don Celesto.

Nas primeiras etapas do processamento da uva ocorre o recebimento das frutas na indústria que são submetidas ao desengace que consiste na separação do engaço, ou seja, a separação das uvas do cacho. Após esse processo as uvas são esmagadas com o objetivo de liberar o suco contido no interior da fruta. A etapa de pasteurização é realizada com o intuito de destruir os microrganismos presentes, proporcionar uma maior estabilidade térmica e a inativação das enzimas indesejáveis. Após esse processo é realizada a enzimagem que consiste em adicionar enzimas pectinolíticas para facilitar a extração do suco. A extração é realizada por prensagem mecânica, posteriormente o suco extraído é centrifugado com objetivo de eliminar os sólidos em suspensão e submetido a mais uma etapa de pasteurização. Por fim na etapa de envase o suco é acondicionado em frascos de vidro previamente esterilizados. O armazenamento é realizado a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C.

O bagaço pode apresentar diferenças quantitativas e qualitativas a respeito de sua composição. Tais diferenças são devido à grande variedade de cultivares de uva, as diferentes localizações onde encontram-se esses cultivares, assim como o processo do qual o bagaço é proveniente.⁹⁸

Na literatura é possível encontrar estudos e pesquisas voltadas para a presença de compostos fenólicos em sub-produtos como o bagaço de uva, e seu uso na obtenção de extratos que possam ser utilizados como antioxidantes, como no estudo de Negro, Tommasi e Miceli (2003)⁸⁹, que demonstraram que a partir do bagaço de uva podem ser extraídos constituintes fenólicos, como as proantocianidinas, que apresentam elevada atividade antioxidante, sendo comparada a atividade do BHT.

A atividade antioxidante de um extrato é influenciada pela composição do extrato, a qualidade, origem, condições de armazenamento e o pré-tratamento da matéria prima do qual o extrato é oriundo. A polaridade e o tipo do solvente, o procedimento e o tempo de extração também exercem influência.^{99,100,101,102}

A ação antioxidante de extratos oriundos do bagaço de uva vem sendo avaliada por diversos autores, como Louli, Ragoussis e Magoulas (2004)⁹⁹ que analisaram a atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva em diferentes solventes na concentração de 100 e 200 ppm em óleo de girassol, e além desse antioxidante também foi empregado o antioxidante BHT. Os resultados indicaram

que o extrato com acetato de etilo apresentou maior atividade antioxidante, sendo comparada a atividade do BHT.

Lafka, Sinanoglou e Lazos (2006)¹⁰² avaliaram a ação do extrato etanólico de bagaço de uva e dos antioxidantes BHT, palmitato de ascorbilo e vitamina E, na oxidação do óleo de girassol por *Rancimat*. Os resultados obtidos mostraram o melhor potencial do extrato de bagaço de uva em comparação aos outros antioxidantes. O extrato aumentou o período de indução do óleo de girassol de 7,45 h para 15,3 h.

Esses autores também analisaram o potencial antioxidante do extrato metanólico e etanólico através do índice de peróxido, que foi determinado em amostras de azeite sujeitas à oxidação em um forno a 85 °C por 4 dias, contendo diferentes concentrações de extratos. Os resultados demonstraram que o extrato etanólico em uma concentração de 150 ppm foi o que resultou em um menor índice de peróxido, apresentando assim a maior inibição da oxidação. O valor de peróxido encontrado para a amostra com esse extrato foi de 15,23 mmole/kg, para a amostra com extrato metanólico na mesma concentração o valor foi de 16,52 mmole/kg e para a amostra isenta de antioxidante o valor foi de 27 mmole/kg.

Já Rockenbach et al., (2008)¹⁰⁰, utilizou o sistema de co-oxidação do β -caroteno/ácido linoléico para comparar a capacidade antioxidante do extrato etanólico do bagaço de uva com a do antioxidante BHT, como resultado encontraram um maior percentual de inibição para o BHT, sendo este de 94,88% e 55,77% para o extrato, ambos na concentração de 200 μ L.

No Quadro 1 está apresentado alguns antioxidantes (sintéticos e naturais) que vem sendo empregados em biodiesel por diferentes autores encontrados na literatura.

Referências	Antioxidantes utilizados	PI = ou > 6h*	Ordem da atividade antioxidante**
Ferrari e Souza (2009) ⁸⁰	BHT; BHA (butil hidroxianisol); e TBHQ (terc butil hidroquinona)	TBHQ	TBHQ>BHT>BHA
Luo et al. (2012) ¹⁰³	FA (ácido ferúlico); LTP (polifenol de chá lipídio-solúvel); WTP (polifenol de chá solúvel em água); SE (sesamol); CA (ácido cafeico); BHT; BHA; α -tocoferol.	CA, SE, WTP, LTP, BHT e BHA	CA>SE>WTP>LTP>BHT>BHA> α -tocoferol>FA
Damasceno et al. (2013) ¹⁰⁴	Ácido cafeico; ácido ferúlico; TBHQ	Todos	Ácido cafeico>ácido ferúlico>TBHQ.
Agarwal e Khurana (2013) ¹⁰⁵	TBHQ; BHT; BHA; PY (pirogalol); PG (galato de propila).	Todos	PY>PG>BHA>BHT>TBHQ
Ryu (2010) ¹⁰⁶	TBHQ; BHA; BHT; PRG (galato de propila); α -tocoferol.	Todos	TBHQ>PGR>BHA>BHT> α -tocoferol
Sarin et al. (2010) ¹⁰⁷	α -tocoferol; BHT; TBP (fenol terc- butilado); TBHQ	Todos	TBHQ>BHT>TBP> α -tocoferol
Kivevele et al. (2011) ¹⁰⁸	PY; PG; BHA	Todos	PY>PG>BHA
Oliveira et al. (2014) ¹⁰⁹	Extratos de erva mate; alecrim; hortelã; óleo de candeia; saburá (pólen); TBHQ; BHT.	TBHQ e Saburá	Saburá>TBHQ>BHT>hortelã
Araújo, Moura e Chaves (2010) ¹¹⁰	TBH; BHT; LCC (líquido da casca da castanha de caju).	Todos	TBHQ> BHT> LCC
Dias, Figueiredo e D'Elia (2012) ¹¹¹	PA (pirogallol); PG; TBHQ; BHA; BHT.	Todos	TBHQ>PA>PG>BHT>BHA

Quadro 1- Antioxidantes empregados em biodiesel por diferentes autores.

Notas: *Antioxidantes que proporcionaram um valor de período de indução igual ou acima de 6 horas.

**Antioxidantes que proporcionar aumento no período de indução do biodiesel.

2.6 ANÁLISES

2.6.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é um importante parâmetro de análise em óleos e biodiesel, pois traz informações a respeito do estado de conservação da amostra a ser analisada.⁷⁰ O IA está relacionado com a presença de ácidos graxos livres no material, e pode ser expresso pela quantidade de hidróxido de sódio ou potássio, em miligramas, necessários para realizar a neutralização dos ácidos graxos livres.¹⁴ A Resolução nº 45 de 2014¹⁰ da ANP estabelece um limite de 0,50 mg KOH/g para o índice de acidez em biodieseis.

A acidez em óleos pode ser oriunda da hidrólise parcial de triglicerídeos que caracteriza a rancidez, que pode ocorrer pela presença de luz ou por aquecimento.⁶ Existem alguns fatores que podem influenciar no índice de acidez em óleos vegetais, como por exemplo, o grau de maturação das sementes ou frutos de onde a matéria graxa foi extraída, assim como as condições nas quais foram armazenadas, a temperatura e o tempo em que ocorreu o processo de extração, entre outras.⁹⁰ Matérias primas com altos valores de índice de acidez podem dificultar a reação de transesterificação e originar ésteres de ácidos graxos com valores elevados de acidez.¹¹²

O índice de acidez é um parâmetro que pode ser visto como uma alternativa rápida e de baixo custo para analisar a qualidade do biodiesel.¹¹³ À medida que ocorre a oxidação do biodiesel, há a formação de produtos da oxidação como ácidos, que conseqüentemente elevam o índice de acidez.¹¹⁴ Biodieseis com elevado índice de acidez podem causar danos ao motor pela corrosão de suas partes metálicas. Além disso, podem também deteriorar o biocombustível, afetando sua estabilidade oxidativa.^{112,115}

Silva (2009)¹¹⁶ observou o IA em biodiesel com e sem adição de antioxidante durante um período de oito semanas. A amostra contendo antioxidante resultou em menores valores para o índice de acidez. No mesmo estudo, o autor apresentou uma relação entre os parâmetros estabilidade oxidativa e índice de acidez, antes e

após a submersão de aço carbono em amostras de biodiesel. Os resultados apresentados demonstram uma relação inversa entre as variáveis, quanto mais alto o IA obtido menor a estabilidade oxidativa.

O emprego da análise de índice de acidez para avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel, também foi investigado por Santos et. al. (2012)⁶⁷ e foi utilizado dois tipos de antioxidantes em biodiesel de soja que foi submetido ao teste de estufa por um determinado período. Como resultado, foi observado que a acidez do biodiesel aumentou com o passar do tempo. Ao final do período, o biodiesel sem antioxidante apresentou um elevado índice de acidez de 50 mg de KOH por grama da amostra. Já as amostras de biodiesel com antioxidante, apresentaram valores de IA menores, próximos a 35 mg de KOH/ g amostra, o que demonstra para esse parâmetro, que os antioxidantes conseguiram impedir o processo oxidativo do biodiesel.

2.6.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido não é um parâmetro especificado pelas normas da ANP entretanto sua determinação vem sendo largamente empregada em avaliações de estabilidade oxidativa. A presença de peróxidos em óleos e biodiesel é um indicativo de processo degradativo no material, pois os peróxidos são formados durante a etapa inicial da oxidação de óleos e biodiesel.⁴⁶ O IP é um parâmetro relevante para avaliar a oxidação do bicomcombustível durante seu armazenamento.⁷⁰

Durante a determinação de IP, os peróxidos presentes na amostra atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo, este iodo na presença de indicador de amido é titulado com solução de tiosulfato de sódio, desse modo o volume de tiosulfato gasto durante a titulação é proporcional a quantidade de peróxido presente na amostra. Com o índice de peróxido é possível determinar as substâncias, em milequivalentes de peróxido por quilograma de amostra, que oxidam o iodeto de potássio^{117,118}

Valores baixos ou até mesmo a ausência de valores para o índice de peróxido não devem ser interpretados de imediato como a inexistência de reações de

oxidação no óleo ou biodiesel, pois os peróxidos são compostos instáveis e podem se transformar em produtos secundários, assim valores baixos para esse parâmetro podem indicar que a determinação de IP foi conduzida durante a decomposição dos peróxidos.¹¹⁹

O índice de peróxido passa a decair após certo estado de degradação, quando o grau de polimerização dos produtos passa a aumentar⁷⁰. Esse fato é demonstrado no estudo realizado por Almeida (2007)⁵² que submeteu o biodiesel etílico de milho ao teste acelerado por um período de 6 horas a uma temperatura de 150°C. A análise do índice de peróxido para esse teste demonstrou que ao comparar o valor de índice de peróxido do biodiesel antes de iniciar o teste de degradação com o biodiesel que sofreu degradação por uma hora, há um aumento significativo no valor de índice de peróxido. Entretanto, ao analisar a amostra que ficou submetida à degradação acelerada por um período de 1 hora, com as amostras submetidas a 2 e 6 horas de degradação o índice de peróxido passa a decair, fato que, segundo o autor, pode ser associado à instabilidade dos peróxidos e hidroperóxidos em temperaturas elevadas, o que pode ter levado a sua decomposição.

O aumento do índice de peróxido em estudos que submetem o biodiesel em testes de estabilidade oxidativa, em temperaturas inferiores a empregada por Almeida (2007)⁵², pode ser demonstrado por Gandine, Souza e Moulin (2012)¹¹⁴, que utilizaram o índice de peróxido, entre outras análises, para avaliar o potencial antioxidante de diferentes extratos vegetais em biodiesel etílico proveniente de óleo de soja usado. As amostras foram submetidas ao teste de estufa em temperatura de 65°C por um período de 30 dias. Os resultados obtidos demonstram que a amostra controle, quando comparada com as amostras contendo extratos vegetais, até um período de 20 dias é a que apresenta maior valor de índice de peróxido, ou seja, é a amostra que se oxida mais rapidamente.

2.6.3 Índice de Iodo

O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação do óleo/biodiesel e conseqüentemente relaciona-se também com a estabilidade oxidativa do material a ser analisado, uma vez que, o processo de auto-oxidação é diretamente influenciado pelo número e pela posição das insaturações.¹²⁰

A ANP não estabelece limites para esse parâmetro, apenas menciona que o valor encontrado na análise deve ser registrado. O método adotado pela ANP para a determinação do índice de iodo é oriundo da norma européia EN 14111¹²¹, e esta norma impõe o limite de 120 g de iodo/ 100g amostra.¹²⁰

Valores de índice de iodo acima de 135 g I₂/100g para ésteres de ácidos insaturados podem ocasionar a formação de depósitos de carbono e conseqüentemente, o biodiesel proveniente desses ésteres se tornam inaceitáveis para fins carburantes.¹²²

Durante a determinação do índice de iodo ocorre a reação entre o óleo ou biodiesel com uma solução de halogênio, e o excesso desse último provoca uma reação de oxi-redução, a conversão de uma solução iodada em iodo livre. O iodo livre é quantificado por meio de titulação com tiosulfato de sódio, e em comparação com o ensaio “em branco” é possível determinar a quantidade de iodo que reagiu com a amostra, e assim determinar o grau de insaturação do material que está sendo analisado.¹⁶

Diversos autores utilizam o parâmetro de índice de iodo relacionando a estabilidade oxidativa de biodiesel. Castro (2013)¹¹ desenvolveu um estudo analisando a ação antioxidante da Curcumina sob a estabilidade oxidativa de biodieseis metílicos de diferentes óleos. O autor fez uma correlação entre o índice de iodo dos biodieseis com a estabilidade oxidativa ou período de indução dos mesmos, já que todos sofrem influência do grau de insaturação do biodiesel. O resultado alcançado para essa correlação indica que conforme a estabilidade oxidativa do biodiesel aumenta o índice de iodo diminui.

O teste de armazenamento prolongado do biodiesel estudado por Almeida (2007)⁵² apresentou como resultados valores menores de índice de iodo conforme aumenta o tempo de armazenamento. O autor explica que isso ocorre devido ao fato

desse parâmetro estar ligado ao grau de insaturação do biocombustível. Como o processo de oxidação ocorre pelo ataque às duplas ligações presentes no biodiesel, conforme o biodiesel sofre degradação, seu grau de insaturações diminui fazendo com que o índice de iodo passe a apresentar valores menores.

2.6.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A radiação infravermelha é relacionada à parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e do micro-ondas. O espectro na região do infravermelho pode ser dividido em três regiões denominadas como: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR), cada uma dessas regiões corresponde a comprimentos de ondas distintos, sendo NIR 780-2500nm, MIR 2500-5000nm e FIR 5000-100.000 nm.¹²³

As ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas, correspondentes aos níveis de energia da molécula, e as frequências são influenciadas pela forma da superfície de energia potencial da molécula, a geometria molecular, massa dos átomos e o acoplamento vibrônico.¹²⁴

Por meio da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, é possível identificar os grupos funcionais mais importantes presentes tanto no óleo como no biodiesel, pois tais grupos absorvem em bandas específicas.^{125,126} A técnica de infravermelho pode ser empregada para monitorar reações de transesterificação de óleos vegetais, assim pela comparação dos espectros do óleo e do biodiesel é possível confirmar se houve a conversão dos ésteres de ácidos graxos presentes nos óleos em álquil ésteres presentes no biodiesel.¹²⁷

Wazilewski et al. (2012)¹²⁸ utilizaram a espectroscopia de infravermelho, entre outras técnicas, para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de crambe e soja. A região do espectro analisada foi entre 3500 e 3400 cm^{-1} que corresponde a segundo harmônico da carbonila, pois a formação de produtos da oxidação pode causar alterações nessa região do espectro.

Como resultado, observou-se que o biodiesel de crambe quando comparado com o biodiesel de crambe oxidado, apresentou uma variação na transmitância na região do espectro analisada de 70% a 35%. Enquanto que o biodiesel de soja na mesma situação apresentou uma variação de 70% a 8%, o que indica uma maior formação de grupos carbonila no biodiesel de soja, demonstrando que sua estabilidade oxidativa é menor do que a do biodiesel de crambe.

Após a oxidação do biodiesel é possível perceber no espectro do infravermelho uma diminuição na intensidade das bandas em 3007 cm^{-1} e 724 cm^{-1} , relacionadas às insaturações.¹²⁹ Os autores, ao analisarem os espectros de amostras de biodiesel oxidadas em diferentes tempos, verificaram que conforme aumentava-se o tempo de degradação diminuía a intensidade dessas bandas.

2.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica também conhecida como curva de termogravimetria (TG), é conduzida em atmosfera controlada sob aquecimento ou resfriamento, e tem como intuito analisar a variação da massa de uma amostra, em função do tempo ou temperatura.¹³⁰ Essa variação na massa é resultante de uma transformação química ou física que pode ocorrer na amostra durante a análise. Como exemplo, pode-se citar o uso do TG para avaliar a estabilidade térmica de óleo ou biodiesel, no qual é perceptível a perda de massa que a amostra sofre em função da temperatura conforme ocorre o processo degradativo. Além da estabilidade térmica, o TG pode proporcionar informações sobre a composição de uma amostra.¹³⁰

Em análises termo analíticas é utilizado um dispositivo programador que tem como função controlar a temperatura do ambiente onde a amostra fica acondicionada. As alterações ocorridas ao longo das análises são monitoradas por um transdutor, que é responsável por gerar um sinal elétrico de saída similar à transformação ocorrida, o sinal é amplificado e aplicado a um instrumento de leitura.¹³¹

Além da curva de TG é muito usual apresentar no mesmo gráfico a curva da Derivada Termogravimétrica (DTG) que representa a primeira derivada da curva TG em função do tempo ou temperatura. Através da DTG é possível analisar a variação da massa em função do tempo (dm/dt) em cada ponto da curva TG, pelos valores de dm/dt é originado picos relacionados à transformação que ocasionou a perda de massa da amostra, a visualização desses picos facilita a identificação e a análise das transformações ocorridas.¹³²

Pode-se citar como vantagens do uso da curva de DTG o fato dela indicar as temperaturas iniciais e finais de cada transformação com mais exatidão e o ponto no qual a velocidade da reação ou transformação é máxima.¹³¹

A análise termogravimétrica também sendo empregada na quantificação do teor de éster em biodieseis. Isso se torna possível pela análise do perfil termogravimétrico do óleo e de seu respectivo biodiesel, as temperaturas de degradação e as perdas de massa identificadas são os principais fatores analisados. Santos et. al. (2012)⁶⁷ investigaram o uso dessa técnica em comparação com o técnica padrão, a cromatografia a gás para medir a conversão de triglicerídeos em ésteres em diferentes biodiesel. Como resultado, demonstrou que a TG pode ser utilizada para esse fim e foi verificado que em ambos os métodos os teores de ésteres obtido eram equivalentes, apresentando um erro máximo de 0,2%.

Silva et. al. (2015),¹³³ e Evangelista et al. (2012) também utilizaram com sucesso, a técnica de termogravimetria para determinar o teor de éster em biodiesel.

Conceição et. al. (2007)¹²⁹ observaram pelas curvas de TG e DTG, que conforme aumenta-se o tempo de degradação do biodiesel, o seu perfil termogravimétrico é alterado. Ocorre um aumento no número de etapas de perda de massa e uma elevação da temperatura inicial de degradação, o que pode indicar a formação de compostos intermediários.

Veja-Lizama et. al. (2015)¹³⁴ também utilizaram a análise termogravimétrica para analisar a oxidação do biodiesel de soja, pela análise das curvas de TG e DTG. Foi constatado que, conforme as condições da oxidação são mudadas (como o aumento da temperatura e da área exposta), ocorrem alterações nas temperaturas iniciais e finais do processo de oxidação, surgimento de novas transições no biodiesel degradado e aumento na massa residual do biodiesel, e tais alterações são associadas à formação de produtos de oxidação.

Melo (2012)⁴⁶ submeteu o óleo e o biodiesel da amêndoa da macaúba e do mesocarpo da macaúba a análise de TG. Pelo perfil termogravimétrico dos produtos, percebeu-se que o óleo e biodiesel da amêndoa da macaúba apresentaram maior estabilidade à degradação térmica, quando comparado ao óleo e biodiesel proveniente do mesocarpo. Tais resultados são evidenciados pelo fato do óleo do mesocarpo apresentar temperatura inicial de degradação inferior a apresentada pelo óleo da amêndoa.

3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE AMÊNDOA DA MACAÚBA

A caracterização do óleo foi realizada pelas das análises de índices de acidez, peróxido e iodo, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados obtidos para os índices de acidez, peróxido e iodo do óleo de amêndoa da Macaúba estão apresentados na Tabela 3, todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 3- Resultados das análises dos índices de acidez, peróxido e iodo para o óleo de amêndoa da Macaúba.

Análises	Média dos Resultados (1)
Índice de Acidez (mgKOH/g)	6,57±0,13
Índice de Peróxido (meq/Kg)	3,76±0,64
Índice de Iodo (gl ₂ /100)	26,69±1,48

Nota: (1) As análises foram executadas em triplicata.

O valor obtido para o índice de acidez de 6,57 mgKOH/g para o óleo da amêndoa da macaúba, é superior aos resultados relatados por alguns autores para esse mesmo óleo. Melo (2012)⁴⁶ encontrou um IA de 4,16 mgKOH/g e Souza et. al. (2013)¹³⁵ de 0,75 mgKOH.g⁻¹. Entretanto, o valor encontrado no presente estudo se mostra inferior ao valor encontrado por Amaral (2007)¹³⁶ que foi de 12,8 mgKOH/g e Machado (2013)⁷ com IA de 19,25 mgKOH/g

Há diversos fatores que exercem influência na acidez do óleo, como a forma que é realizada a colheita, o amadurecimento, armazenamento e a realização de processos de secagem do fruto, bem como as formas de extração do óleo.^{136,44} Dessa forma, esses fatores podem justificar os diferentes valores para o índice de acidez relatados na literatura.

Para o índice de peróxido o valor encontrado de 3,76 meq/Kg se mostra menor que o relatado por Amaral (2007)¹³⁶, o qual foi de 15,57 meq/Kg e Souza et. al. (2013)¹³⁵ 5,88 meq/Kg⁻¹ para o óleo de amêndoa da macaúba. A resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) nº 270 de 2005¹³⁷, estabelece um limite máximo para o IP em óleos refinados de 10 meq/Kg. Valores baixos para IP apontam que óleo apresenta boa qualidade.¹³⁵

Com relação ao índice de iodo, Faria, (2010)¹¹⁹ e Pimenta et. al. (2010)¹³⁸ alcançaram para esse parâmetro resultados de 31,10 gI₂/100g e 31,08 gI₂/100g respectivamente. O resultado alcançado no trabalho de 26,69 gI₂/100g, se encontra abaixo dos encontrados pelos autores.

Valores elevados de índice de iodo indicam um maior grau de insaturação no óleo, conseqüentemente esses óleos apresentarão uma maior tendência em sofrer oxidação. Comparando-se o valor encontrado no presente trabalho com o índice de iodo encontrado pelos autores citados acima, seria possível afirmar que o óleo de macaúba utilizado neste estudo, apresenta um menor grau de insaturação do que o óleo de macaúba utilizado por Faria (2010)¹¹⁹ e Pimenta et al. (2010)¹³⁸, sendo assim menos propenso a oxidação.

Entretanto, é válido ressaltar que o ácido oleico, um ácido insaturado, é o ácido graxo de maior concentração no óleo de amêndoa da macaúba^{135,139}. Na Tabela 4 está descrita a composição do óleo da amêndoa da Macaúba encontrada por Santos (2014)¹⁴⁰ confirmando a maior concentração de ácido oleico no óleo, o qual foi o mesmo utilizado neste trabalho.

Tabela 4- Composição em ácidos graxos da amostra de óleo da amêndoa da Macaúba.

(continua)			
Retenção (min)	Ácidos Graxos (%)	M.M	Teor (%)
10,273	Acido Caprílico (C8:0)	144,21	0,06%
12,303	Ácido Cáprico (C10:0)	172,26	1,21%
13,440	Ácido Undecílico (C11:0)	190,29	0,02%
14,973	Ácido Láurico (C12:0)	200,32	27,9%
16,708	Ácido Tridecílico (C13:0)	218,22	0,02%
19,423	Ácido Mirístico (C14:0)	228,37	10,77%
25,640	Ácido Palmítico - (C16:0)	256,43	10,65%
26,163	Ácido Hexadecenóico (C16:1 n-9)	256,43	0,06%

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

(conclusão)			
Retenção (min)	Ácidos Graxos (%)	M.M	Teor (%)
26,565	Ácido Palmitoléico (C16:1 n-7)	256,43	0,04%
27,900	Ácido Margárico (C17:0)	270,19	0,08%
30,163	Ácido Esteárico (C18:0)	284,48	5,47%
30,666	Ácido Oleico (C18:1n-9)	282,46	38,59%
31,009	Ácido cis-vaccênico (C18:1n-7)	284,19	0,59%
31,501	Ácido Linoleico (C18:2n-6)	288,44	4,12%
35,002	Ácido Araquídico (C20:0)	312,21	0,22%
35,606	Ácido Gondóico (C20:1n-9)	312,21	0,09%
36,634	Ácido Heneicosanóico (C21:0)	326,22	0,11%
	Monoinsaturados		39,37%

Fonte: adaptado de Santos (2014).¹⁴⁰

3.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

A síntese do biodiesel foi realizada por meio da transesterificação via catálise ácida, empregando o ácido p-tolueno sulfônico como catalisador. A obtenção dos ésteres metílicos foi confirmada pelas análises de termogravimetria e espectroscopia de infravermelho.

3.2.1 Análise Termogravimétrica do óleo e do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba

Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico do óleo e do biodiesel da amêndoa da Macaúba e determinar a taxa de conversão de ésteres no biodiesel foi realizado a análise termogravimétrica desses compostos. Na Figura 12, está representado o perfil termogravimétrico do óleo e do biodiesel metílico da amêndoa da macaúba. Os demais termogramas obtidos durante o estudo encontram-se nos apêndices entre as Figuras 23 a 26.

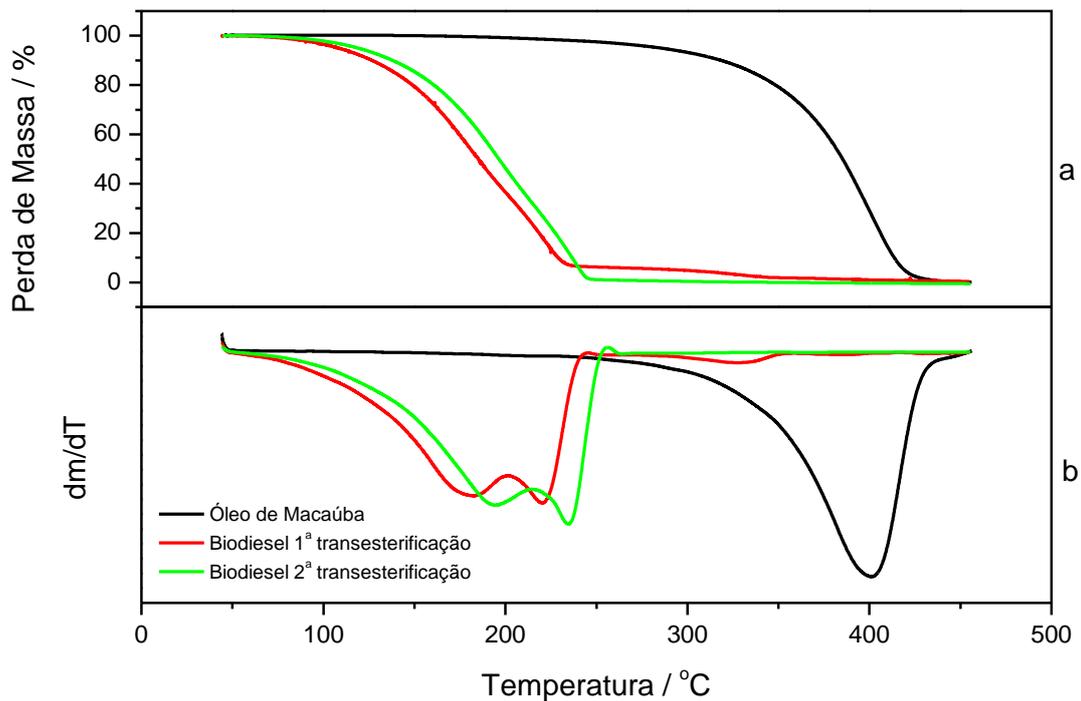


Figura 12- (a) Curvas de TG do óleo e dos biodieseis da macaúba. (b) Curvas de DTG do óleo e dos biodieseis da macaúba.

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

No perfil termogravimétrico do biodiesel obtido pela transesterificação do óleo da macaúba, é possível perceber que o início da degradação ocorre em 136 °C (T_{onset}), e apresentam pelo menos três processos de degradação. Os dois primeiros processos correspondem à degradação dos ésteres metílicos e apresentam máximo de degradação (T_{max}) em 180 °C e 219 °C respectivamente. Verifica-se também que ao final desses processos ocorreu uma perda de massa de 93,3%.

O terceiro processo demonstrado pela análise térmica diferencial apresenta o máximo de degradação em 326 °C (T_{max}) e uma perda de massa de 6%. A

degradação identificada no terceiro processo pode ser associada à presença de resíduos de triglicerídeos no biodiesel. O máximo de degradação depende da quantidade de amostra, porém é visível que o início da degradação do terceiro processo é compatível com a degradação do óleo, já que esse material degrada em uma temperatura superior à dos ésteres metílicos, como observado nos termogramas.

Dessa forma, com base na faixa de temperatura de volatilização para o óleo da amêndoa de macaúba e dos seus ésteres transesterificados e na identificação dos eventos presentes no perfil termogravimétrico da amostra foi possível determinar o percentual de conversão do biodiesel produzido conforme pode ser observado na Figura 13.

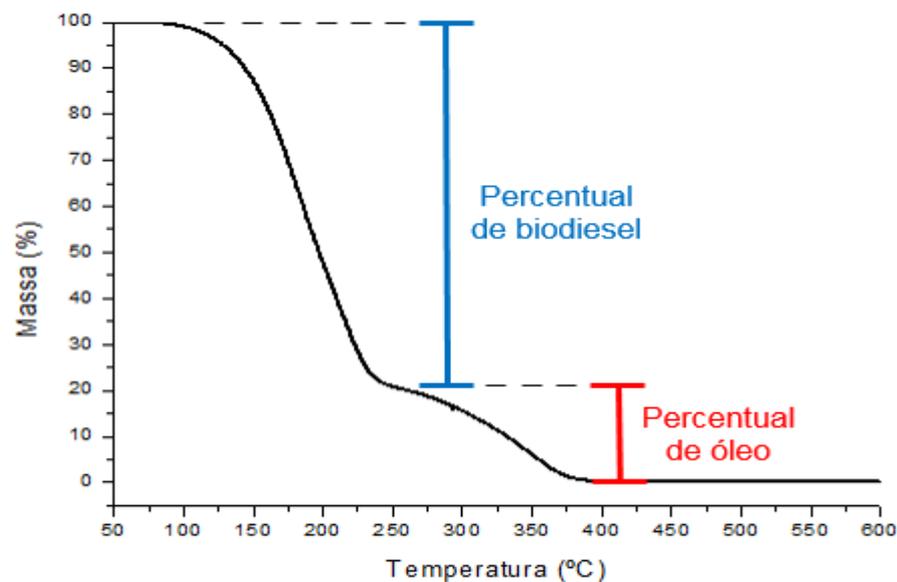


Figura 13-Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido.

Como constatou-se que o terceiro processo, demonstrado pela análise térmica diferencial do biodiesel, é relacionado ao óleo que não foi convertido em ésteres metílicos, o teor de éster foi determinado por meio da perda de massa verificada no primeiro e no segundo, desse modo foi verificado um teor de ésteres para o biodiesel obtido de 93,3%, abaixo do limite especificado pela ANP¹⁰.

Com o propósito de aumentar o teor de éster, foi realizada uma segunda transesterificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos, que foi realizada em dois

momentos distintos, que originou dois biodieseis com características semelhantes. O biodiesel produzido no primeiro momento foi empregado no teste acelerado de degradação térmica com BHT, nos demais testes foi utilizado o biodiesel produzido por segundo. As condições reacionais para essa reação foram às mesmas empregadas na reação anterior, com exceção da razão molar óleo: metanol, que para esta nova transesterificação foi de 1:1. Pelo perfil termogravimétrico dos biodieseis oriundo da nova transesterificação, foi possível constatar que ambos atenderam a especificação da ANP¹⁰ e os teores de éster para os biodieseis obtidos foram de 98% e 97%.

Pelo termograma do biodiesel da segunda transesterificação pode-se observar que este apresenta temperatura inicial de degradação em 146 °C. Além disso, é perceptível ao menos dois processos de degradação, sendo o primeiro associado à decomposição ou volatilização dos ésteres metílicos com menor massa molecular e o segundo relacionado aos ésteres com maior massa molecular que apresentam ponto de ebulição mais elevado. O máximo de degradação é identificado no primeiro processo em 193°C e no segundo em 234°C.

Em relação à estabilidade térmica, por meio das curvas de TG/DTG do óleo e de seu respectivo éster metílico, é possível verificar que o óleo da macaúba apresenta uma estabilidade térmica maior que a do biodiesel. Isso porque o óleo se mostra estável até 348 °C. A partir dessa temperatura começa a degradação desse composto. Já o biodiesel apresenta uma menor estabilidade por apresentar uma temperatura inicial de degradação inferior.

3.2.2 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho do Óleo e do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com o intuito de analisar as diferenças e a presença de bandas características no espectro do óleo e de seus ésteres. Os espectros do óleo e do biodiesel da macaúba, representados na Figura 14 são muito semelhantes. Os demais espectros obtidos durante o estudo encontram-se nos apêndices entre as Figuras 27 a 30.

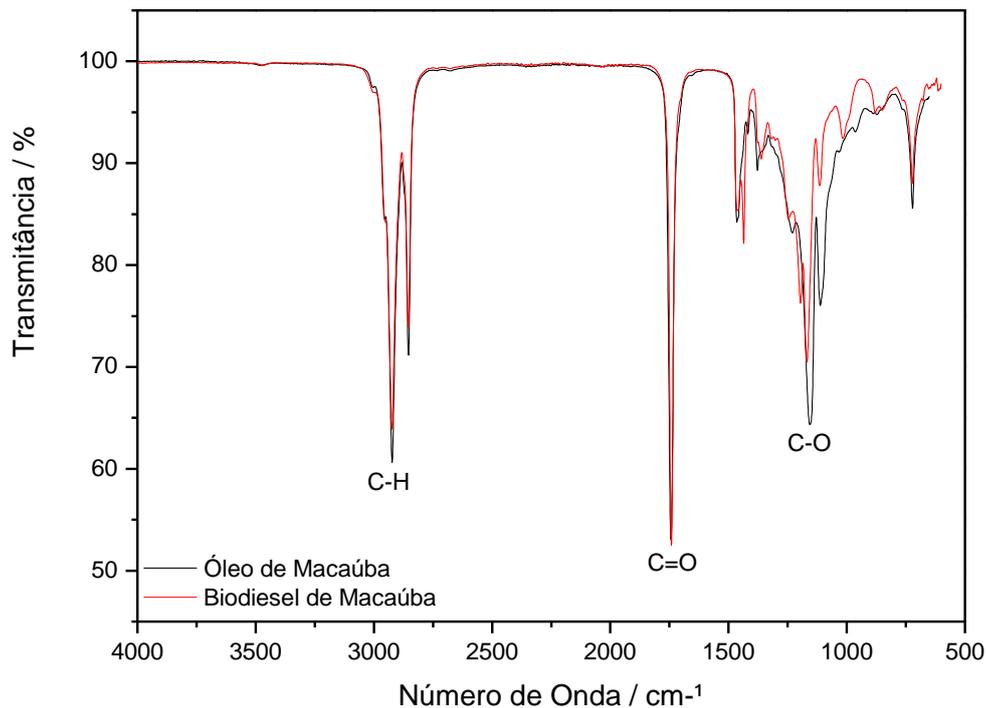


Figura 14-Espectro do óleo e do biodiesel metílico da amêndoa da Macaúba obtido por ATR.

É possível observar bandas com intensas absorções nas mesmas regiões do espectro para ambos os compostos. Como exemplo pode-se citar as deformações axiais de C-H na região em 2923 cm^{-1} e as bandas relacionadas aos ésteres que apresentam intensa absorção próximo a 1743 cm^{-1} que corresponde a carbonila, e na região entre $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ correspondente a deformação axial antisimétrica e alongamento axial assimétrico da ligação entre C-O.^{141,142}

Contudo, apesar das semelhanças presentes nos espectros desses compostos, também é possível observar algumas diferenças. É possível verificar a conversão do óleo em biodiesel pela análise dos seus respectivos espectros, isso porque ao comparar os espectros de ambos os produtos, é possível observar a ocorrência de deslocamentos de algumas bandas, assim como o desaparecimento de bandas presentes no óleo e o aparecimento de outras bandas no biodiesel.¹⁴¹ Pela análise dos espectros do óleo e no biodiesel da amêndoa da macaúba, é possível verificar algumas alterações, como demonstrado na Figura 15.

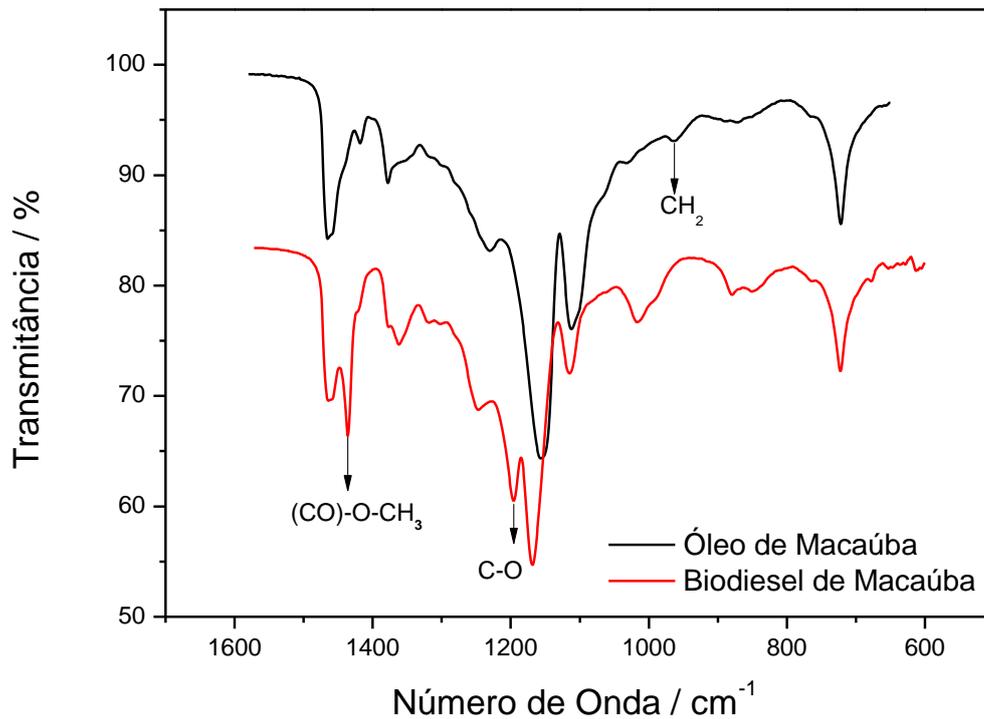


Figura 15- Espectro do Óleo e do Biodiesel de Macaúba na região entre 660 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} obtido por ATR.

Na região em 1168 cm^{-1} , na qual identifica-se uma das principais alterações presentes nos ésteres metílicos, essa banda no óleo se mostra como um intenso sinal em 1159 cm^{-1} , após a transesterificação esse sinal se divide em dois no biodiesel, que são visíveis em 1168 cm^{-1} e 1195 cm^{-1} , sendo esse último correspondente a banda de estiramento de C-O de um éster. ^{141,142,143}

Pode-se observar também o desaparecimento no espectro do biodiesel da banda na região em 960 cm^{-1} presente no óleo, que refere-se a vibração simétrica fora do plano do grupo CH_2 presente no triglicerídeo. Entretanto a principal alteração presente no espectro do biodiesel, que comprova a transesterificação do óleo em biodiesel, é o surgimento da banda em 1435 cm^{-1} , que é referente a vibração de deformação do grupo éster metílico. ^{141,143}

3.2.3 Caracterização Físico-química do Biodiesel Metílico da Amêndoa da Macaúba

Foi realizada a caracterização físico química do biodiesel sintetizado, por meio das determinações de índices de acidez, peróxido e iodo. Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5-Resultados das análises dos índices de acidez, peróxido e iodo para o Biodiesel Metílico do óleo de amêndoa da Macaúba.

Análises (1)	Média dos Resultados (2)	Limite especificado pela ANP
Índice de Acidez (mgKOH/g)	1,73±0,39	0,50
Índice de Peróxido (meq/Kg)	1,92±0,81	Não especificado
Índice de Iodo (gl ₂ /100g)	32,13±7,44	Não especificado

Nota: (1) As análises foram realizadas em triplicata.

(2) A média representada na tabela, é referente a média dos resultados de cada análise para os dois biodieseis obtidos pela 2ª transesterificação.

Comparando-se o valor da média do índice de acidez obtido para o biodiesel de 1,73 mgKOH/g com os encontrados por autores como Rodrigues (2007)¹⁴⁴ de 0,14 mgKOH/g para biodiesel do óleo de amêndoa, e Melo (2012)⁴⁶ de 0,33 mgKOH/g e 0,19 mgKOH/g ,para o biodiesel metílico e etílico do óleo de amêndoa de macaúba respectivamente, é possível afirmar que os biodiesel obtido no estudo apresenta um elevado índice de acidez, não atendendo o limite de 0,5 mgKOH/g estabelecido pela ANP para esse parâmetro. Altos valores para o IA em amostras de biodiesel indicam que há uma elevada concentração de ácidos graxos livres no biocombustível. Outro fato a ser considerado é a utilização de um ácido durante a transesterificação, mesmo após a lavagem pode ter permanecido algum resíduo do catalisador no biodiesel, contribuindo assim para o aumento do IA.

Em relação ao índice de peróxido, Melo (2012)⁴⁶ obteve valores inferiores para esse parâmetro quando comparado ao valor encontrado no presente estudo de 1,92 meq/Kg, sendo o valor encontrado pelo autor de 0,24 meq/Kg e 0,37 meq/Kg para o biodiesel metílico e etílico da amêndoa da Macaúba respectivamente. Contudo, ao comparar o valor encontrado com o limite definido pela ANVISA¹³⁷ de

10 meq/Kg para IP em óleos, pode-se dizer que o biodiesel metílico obtido no trabalho apresenta um índice de peróxido aceitável. É válido ressaltar que a ANP não considera esse parâmetro em suas especificações.

O índice de iodo obtido para o biodiesel foi de 32,13 $\text{gl}_2/100\text{g}$, este valor é inferior ao valor relatado por Silveira (2014)³⁸ de 78,9 $\text{gl}_2/100\text{g}$ para o biodiesel da polpa da macaúba. Tais resultados indicam que o biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba obtido no estudo possui um menor grau de insaturação quando comparado com o biodiesel oriundo do óleo da polpa de macaúba obtido pelo autor. Quanto menor o grau de insaturação, menor será a tendência do biodiesel em sofrer oxidação, o que lhe confere assim uma maior estabilidade oxidativa.

3.3 TESTES DE DEGRADAÇÃO

Com o intuito de analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel de macaúba amostras de biodiesel com e sem adição do antioxidante BHT foram submetidas a dois testes de oxidação distintos. As concentrações de BHT utilizadas foram determinadas através da revisão bibliográfica, as concentrações com os melhores resultados foram empregadas no teste de oxidação em estufa.

3.3.1 Teste acelerado de degradação térmica – Análises Físico-Químicas

O teste acelerado de degradação térmica foi executado durante um período de 6 horas a 65 °C. As amostras submetidas a esse teste continham BHT nas concentrações de 0,100, 500, 1000 e 5000 ppm.

Na Tabela 6 estão expostos os resultados para as análises de índice de acidez, peróxido e iodo, realizado nos ensaios dos testes de degradação térmica, com diferentes concentrações de antioxidante BHT. A fim de melhorar a visualização na comparação dos ensaios realizados, na mesma Tabela também estão apresentados os resultados da caracterização do biodiesel sem sofrer degradação.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Tabela 6-Resultados das análises dos ensaios submetidos aos testes acelerado de degradação térmica.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl2/100g)
B100 (1)**	1,37±0,01	1,19±0,08	28,92±2,33
BHT0 (2)	27,43±0,39	57,61±3,27	15,47±2,67
BHT100 (3)	26,79±0,14	90,55±1,73	15,67±0,49
Variação dos dados (%)***	-2,33	+57,18	+1,29
BHT500 (4)	23,05±1,97	75,80±1,41	5,15±1,35
Variação dos dados (%)***	-15,97	+31,57	-66,71
BHT1000 (5)	21,6±0,54	91,33±3,41	8,91±0,93
Variação dos dados (%)***	-21,25	+58,53	-42,40
BHT5000 (6)	2,70±0,07	20,26±0,10	30,03±0,81
Variação dos dados (%)***	-90,16	-64,83	+94,12

Notas: (1) Biodiesel utilizado no teste acelerado com BHT sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT

(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 100 ppm de BHT

(4) Biodiesel degradado com uma concentração de 500 ppm de BHT

(5) Biodiesel degradado com uma concentração de 1000 ppm de BHT

(6) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de BHT

*As análises foram realizadas em triplicata.

**Os resultados para o B100 são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesse teste, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

***A variação dos dados é em relação ao BHT0.

Analisando os dados da Tabela 6, percebe-se que ao comparar os valores das amostras que passaram pelo processo de degradação com a que não sofreu tal processo, os parâmetros de índice de acidez e peróxido apresentaram valores maiores para os ensaios que foram degradados, já os valores de índice de iodo diminuiram. Essa variação dos dados confirma a ocorrência do processo degradativo nas amostras.

Durante a degradação ocorre à formação de produtos como peróxidos e ácidos, que fazem com que os índices de acidez e peróxido sofram um aumento. O rompimento das ligações dos ésteres metílicos de ácidos graxos, provoca uma maior presença de ácidos graxos livres no material, fato este que também contribui para a elevação do índice de acidez.¹¹⁴ Já em relação ao índice de iodo, a degradação do

biodiesel faz com que o seu grau de insaturações diminua, resultando assim em menores valores para o índice de iodo.⁵²

Para o índice de acidez comparando a amostra degrada sem antioxidante com as que foram degradadas com antioxidante, à medida que aumenta a concentração de BHT ocorre uma diminuição no IA. Na concentração de 1000 ppm o IA encontrado foi de 21,6 mgKOH/g, que corresponde a uma redução percentual de 21,25%. Figueiredo, Dias e D'Elia (2012)¹¹¹ encontraram valores de IA para uma amostra de biodiesel de soja submetida ao teste *Rancimat*, com 1000 ppm de BHT de 0,34 mgKOH/g

O ensaio BHT5000 é o que apresenta uma maior redução percentual de 90,16%, correspondente a 2,70 mgKOH/g. Tais reduções revelam a ação do antioxidante em minimizar o processo de degradação no biodiesel.

Com relação ao índice de peróxido, ao aumentar a concentração de antioxidante é possível perceber que os valores para esse parâmetro não possuem um comportamento similar ao que ocorre com IA. Ao comparar o ensaio BHT0 com os ensaios BHT 100, BHT 500 e BHT 1000, percebe-se um aumento no valor do IP para estes últimos, sendo de 90,55 meq/Kg, 75,80 meq/Kg e 91,33 meq/Kg respectivamente. Elevados valores de IP demonstram uma ocorrência mais intensa da degradação nas amostras, assim o BHT não mostrou resultados satisfatórios para esses ensaios em relação a esse parâmetro. Contudo, o ensaio BHT 5000 apresentou comportamento contrário aos outros, pois ao comparar esse ensaio com o BHT0 é constatado que o IP sofre uma redução de 64,83%, o valor de IP varia de 57,61 meq/Kg para 20,26 meq/Kg o que indica que, uma concentração de 5000 ppm de BHT consegue minimizar o processo oxidativo no biodiesel. Ferrari e Souza (2009)⁸⁰ apresentaram um valor de IP abaixo de 50 meq/Kg para uma amostra de biodiesel de óleo de girassol com 0,5% de BHT, que permaneceu durante 50 horas em estufa a 65°C.

Assim como o índice de peróxido, o índice de iodo não demonstrou uma tendência para o aumento da concentração de antioxidante no biodiesel. As insaturações presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos são rompidas durante a oxidação, desse modo esperava-se que a presença de antioxidante nas amostras, ao retardarem o processo degradativo, causasse um aumento no índice de iodo. Entretanto, esse fato foi verificado apenas para a amostra BHT100 e BHT5000, que apresentaram valores de II de 15,67 $\text{gl}_2/100\text{g}$ e 30,03 $\text{gl}_2/100\text{g}$ e

aumento percentual de 1,29% e 94,12% respectivamente, quando comparadas com a amostra BHT0 que obteve um valor para esse parâmetro de 15,47 $\text{gl}_2/100\text{g}$.

Como o ensaio contendo 5000 ppm de BHT apresentou os melhores resultados, quando comparado com as demais amostras oxidadas, com o intuito de confirmar, estatisticamente, a ação do antioxidante nessa concentração foi realizado o teste t (nível de confiança de 95%) entre os valores dos parâmetros analisados da amostra BHT5000 e BHT0 (IA, IP e II) . O teste demonstrou a existência de diferença significativa entre os valores das duas amostras para todos os parâmetros analisados, ou seja, o BHT atuou efetivamente como antioxidante na concentração de 5000 ppm.

Foi realizado também um teste estatístico entre a amostra BHT5000 e B100. O resultado indicou que há diferença significativa entre os valores (com exceção da do índice de iodo). Contudo, mesmo apresentando tal diferença, quando comparada com as outras amostras observa-se que o ensaio contendo 5000 ppm é o que apresenta resultados mais próximos aos resultados do ensaio com biodiesel que não sofreu oxidação. Desse modo então podemos considerar que a concentração de 5000 ppm de BHT foi a que agiu de maneira mais eficiente na inibição da oxidação do biodiesel.

3.3.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho dos ensaios acelerados com BHT

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho como objetivo de analisar as diferenças identificadas nos espectros ocasionadas pelo processo degradativo nas amostras. Nas Figuras 16 e 17 observa-se os espectros dos ensaios contendo BHT submetidos ao teste acelerado de degradação térmica e do biodiesel não degradado, na região correspondente as bandas em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} .

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

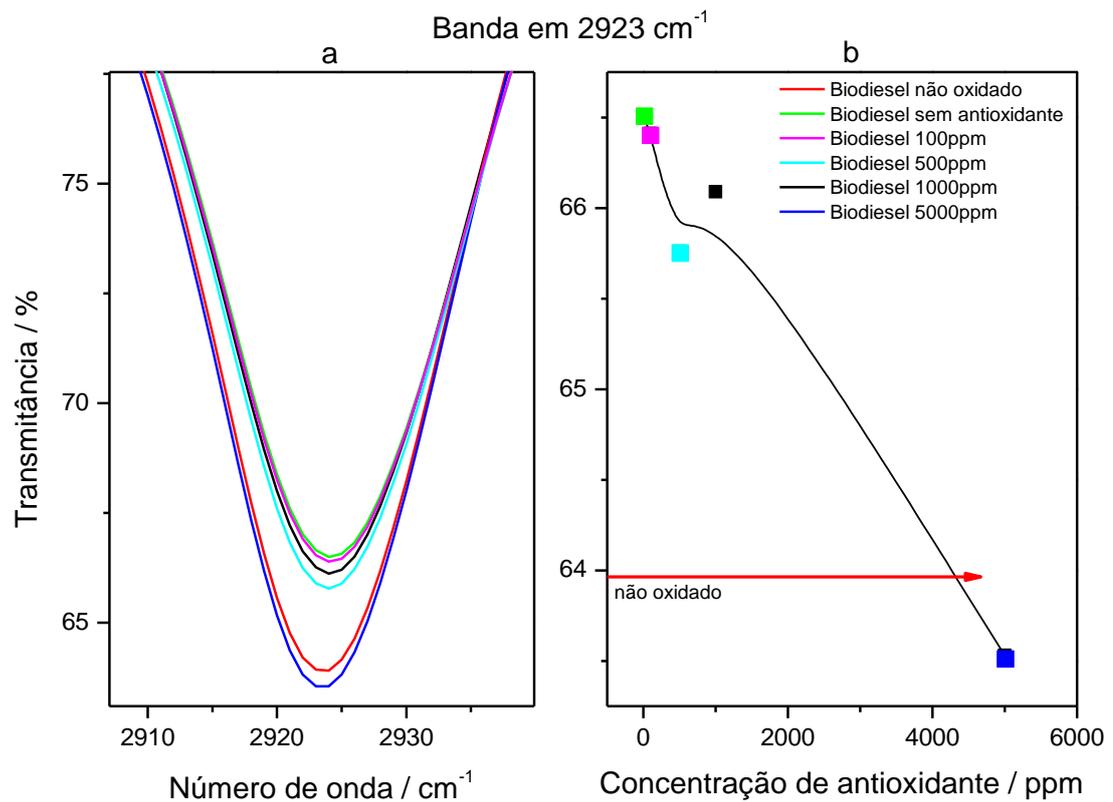


Figura 16- (a) Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e do não oxidado na região de $2900\text{ a }2050\text{ cm}^{-1}$ da deformação angular fora do plano das ligações $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 2923 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ com as diferentes concentrações de BHT.

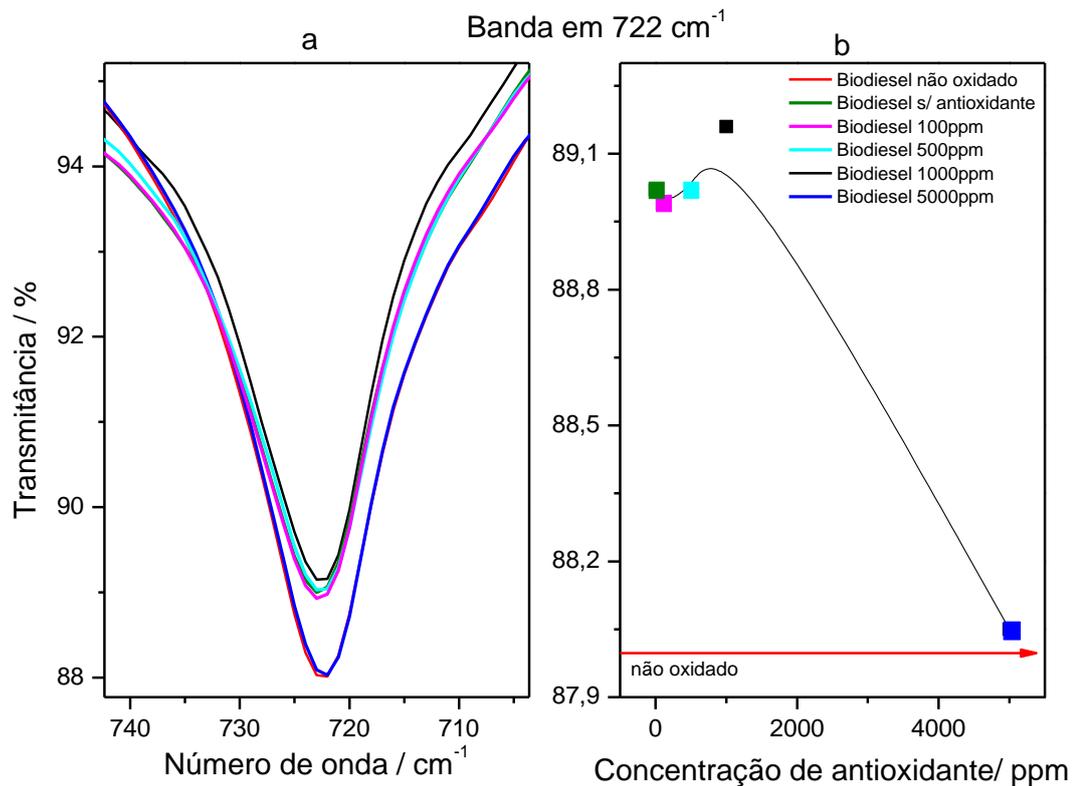


Figura 17--(a) Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de BHT e do não oxidado na região de 740 a 700 cm^{-1} da deformação angular fora do plano das ligações $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ com as diferentes concentrações de BHT.

Conceição et al. (2007)¹²⁹ relataram uma diminuição na intensidade das bandas próximo a 3007 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$, e 724 cm^{-1} deformação angular fora do plano de tais ligações, quando o biodiesel sofre oxidação. A menor absorvância verificada nessas bandas indica uma diminuição das insaturações presentes no biodiesel. Essa redução também é verificada nos espectros dos ensaios que foram submetidos à oxidação no presente trabalho. Todas as amostras, exceto a de 5000 ppm, quando comparadas com o biodiesel não oxidado, apresentaram bandas menos intensas em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} , demonstrando assim uma redução das insaturações do biodiesel.

O ensaio contendo uma concentração de antioxidante de 5000 ppm foi o que apresentou um comportamento semelhante ao biodiesel não oxidado, demonstrando assim a melhor ação do BHT nessa concentração em ocasionar uma inibição da oxidação do biodiesel.

3.3.2 Teste de oxidação em estufa – Análises Físico-Químicas

Foram submetidas a esse teste amostras na ausência de BHT e na presença de 5000 ppm do antioxidante, as amostras permaneceram por um período de 15 e 30 dias na estufa a 65 °C. Os resultados para os parâmetros de índice de acidez, peróxido e iodo, para as amostras com e sem adição de BHT, submetidas ao teste de estufa estão apresentadas na Tabela 7.

De modo a melhorar a visualização e comparação dos resultados, na mesma Tabela também estão dispostos os valores da caracterização do biodiesel, que não foi submetido ao teste de estufa.

Tabela 7- Resultado das análises dos ensaios com e sem adição de BHT submetidos aos testes em estufa.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl₂/100g)
B100 (1)**	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
BHT0 – 15 dias (2)	3,55±0,01	210,50±3,27	25,59±3,17
BHT5000 – 15 dias (3)	2,97±0,03	1,49±0,09	36,85±0,04
Variação dos dados (%)***	-16,34	-99,29	+44,00
BHT0 - 30 dias (4)	5,72±0,09	244,36±1,67	27,73±0,72
BHT5000 – 30 dias (5)	2,48±0,12	1,56±0,21	49,93±0,47
Variação dos dados (%)****	-56,64	-99,36	+80,06

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT por um período de 15 dias.

(3) Biodiesel degradado com 5000ppm de BHT por um período de 15 dias.

(4) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT por um período de 30 dias.

(5) Biodiesel degradado com 5000 ppm de BHT por um período de 30 dias.

*As análises foram realizadas em triplicata.

**Os resultados para o B100 são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesse teste, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

***A variação dos dados é em relação ao BHT0-15 dias.

****A variação dos dados é em relação ao BHT0-30 dias.

Com os resultados obtidos é possível observar que ao comparar os ensaios sem antioxidante (BHT 0-15 dias e BHT 0-30 dias) que foram sujeitos ao teste de estufa, com o ensaio que não passou por tal processo (B100), ocorre aumento nos valores de índice de acidez e peróxido, e redução no índice de iodo.

No decorrer da oxidação do biodiesel ocorre à formação de produtos que estão diretamente relacionados com o aumento do IA e IP, além disso, a diminuição das insaturações também é resultante do processo oxidativo, o que proporciona menores valores para o II. Desse modo a variação nos resultados desses parâmetros evidencia a ocorrência da oxidação nas amostras.

Ao comparar os resultados para os ensaios BHT 5000 (15 e 30 dias) com os BHT 0 (15 e 30 dias), percebe-se que as amostras com BHT apresentam menores valores de IA e IP, e maiores II. Ao final do teste de estufa, ou seja, passado os 30 dias, foi verificada uma redução de 56,64% do IA quando comparados os ensaios sem antioxidante e o ensaio com BHT. Os valores encontrados foram de 5,72 mgKOH/g e 2,48 mgKOH/g para a amostra sem e com BHT respectivamente. Karavalakis et al. (2011)⁷⁵, ao submeter misturas de 7% de biodiesel e diesel a degradação natural por um período de 4 semanas, encontrou um IA de 0,06 mgKOH/g, para a amostra que permaneceu sob degradação por 10 semanas o valor de IA foi superior a 0,14 mgKOH/g.

Em relação ao índice de peróxido os valores encontrados foram de 244,36 meq/Kg para as amostras sem BHT e 1,56 meq/Kg com BHT essa variação dos valores corresponde a uma redução de 99,36%. Cini (2013)¹⁴⁵ relataram um IP abaixo de 2 meq/Kg em amostra de biodiesel de óleo de soja que permaneceu durante 30 dias em uma estufa a 50°C contendo BHT em uma concentração de 0,1% (m/v).

Por fim para o índice de iodo foi observado um aumento de 80,06% entre o ensaio sem BHT, que apresentou II de 25,59 $gl_2/100g$, e o ensaio com BHT, com II de 49,93 $gl_2/100g$. Elevados valores de IA e IP indicam a presença de produtos oriundos da oxidação na amostra. Enquanto que menores valores de índice de iodo indicam a ocorrência de oxidação.

Um teste t foi realizado com os resultados dos ensaios entre BHT 0-15 dias e BHT 5000-15 dias, e entre BHT 0-30 dias e BHT 5000-30 dias. Como resultado, o teste estatístico indicou que houve diferença significativa entre os ensaios

analisados, ou seja, a presença do BHT na concentração empregada proporcionou a inibição da oxidação do biodiesel.

O teste t também foi aplicado entre as amostras BHT 5000 15 dias e B100, e BHT 500 30 dias e B100. O resultado demonstrou a existência de diferença significativa entre todos os ensaios analisados, entretanto as amostras oxidadas com BHT apresentam resultados mais semelhantes aos resultados relatados para o biodiesel que não sofreu oxidação, o que confirma também a ação antioxidante do butil hidroxitolueno em inibir a oxidação no biodiesel de macaúba.

3.3.2.1 Espectroscopia de IV dos ensaios submetidos ao teste em estufa com BHT – Tabela com valores da transmitância.

A partir dos espectros de infravermelho dos ensaios submetidos ao teste em estufa com e sem o antioxidante BHT nas bandas em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} , foi obtido à Tabela 8 contendo os valores referente a transmitância de tais ensaios por um período de 30 dias, e do ensaio que não passou pelo teste.

Tabela 8- Valores da transmitância dos ensaios não oxidados e oxidados pelo teste em estufa nas bandas em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} .

	Biodiesel não oxidado(1)	BHT 0 ppm 30 dias(2)	BHT 5000 ppm 30 dias(3)
Transmitância em 2923 cm^{-1}	63,04	63,44	63,2
Transmitância em 722 cm^{-1}	87,37	87,82	87,44

Nota: (1) Biodiesel que não foi submetido ao teste de oxidação em estufa.

(2) Biodiesel que passou pelo teste em estufa sem antioxidante.

(3) Biodiesel que passou pelo teste em estufa contendo 5000 ppm de BHT.

É possível observar que a amostra sujeita ao teste na ausência do BHT, apresenta maior transmitância nas bandas analisada. Quanto maior a transmitância, menor a absorbância das ligações $\text{CH}=\text{CH}$ nessas bandas, o que indica assim a redução das insaturações presentes na amostra, como relatado por Conceição et al. (2007)¹²⁹.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O menor valor de transmitância para a amostra contendo antioxidante demonstra uma maior presença de insaturações na amostras, o que indica uma maior conservação dessa amostra. Desse modo, assim como verificado no teste acelerado de degradação térmica, o teste em estufa também demonstrou a ação eficaz do antioxidante BHT em inibir a oxidação do biodiesel de macaúba.

3.3.3 Comparação entre os métodos de oxidação com BHT

Na Tabela 9 encontram-se os resultados das análises do biodiesel degradado por ambos os métodos de oxidação e seus respectivos biodieseis não oxidados.

Tabela 9-Comparação dos resultados das análises obtidos no método acelerado e em estufa.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl ₂ /100g)
B100 (1)	1,37±0,01	1,19±0,08	28,92±2,33
Biodiesel – acelerado (2)	27,43±0,39	57,61±3,27	15,47±2,67
Varição dos dados (%)**	+1902,18	+4741,17	-46,50
B100 (3)***	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
Biodiesel - estufa (4)	5,72±0,09	244,36±1,67	27,73±0,72
Varição dos dados (%)**	+172,38	+9086,46	-30,41

Notas: (1) Biodiesel não degradado usado no teste acelerado de degradação térmica.

(2) Biodiesel degradado sem antioxidante pelo teste acelerado de degradação térmica.

(3) Biodiesel não degradado usado no teste de oxidação em estufa.

(4) Biodiesel degradado sem antioxidante pelo teste de oxidação em estufa durante 30 dias.

*As análises foram realizadas em triplicata

**A variação dos dados é em relação ao respectivo biodiesel não degradado em cada teste

***Os resultados para B100 e B100* são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesses testes, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

Ao analisar os dados da Tabela 9, é perceptível que tanto o método do teste acelerado de degradação térmica como o do teste de oxidação em estufa, mostraram-se eficazes em proporcionar a oxidação do biodiesel. Isso pode ser

confirmado pela variação nos resultados dos parâmetros analisados, ao comparar as amostras que foram sujeitas aos testes (na ausência de antioxidantes) e as que não passaram pelos testes. Entretanto, percebe-se que os resultados dos parâmetros oscilam de diferentes maneiras para cada teste, principalmente para os índices de acidez e peróxido. Em ambos os testes é observado um aumento no índice de acidez ao comparar o biodiesel não degradado com o que foi submetido ao teste. No teste acelerado, é possível perceber aumento de 1902,18% para o índice de acidez da amostra degradada, que apresentou um valor de 27,43 mgKOH/g para esse parâmetro. Para o teste em estufa também foi constatado aumento para esse índice na amostra degradada, porém menos elevado sendo este de 172,38%, apresentando assim um IA de 5,72 mgKOH/g.

Em relação ao índice de peróxido ocorre o contrário, a amostra do teste acelerado demonstrou um aumento menos intenso para esse parâmetro, quando comparadas com as amostras do teste em estufa. A amostra degradada pelo teste acelerado apresentou um aumento de 4741,17% e um IP de 57,61 meq/Kg. Já para o teste em estufa, o aumento verificado foi de 9086,46% para esse parâmetro. O valor de IP ultrapassou de forma acentuada o valor verificado para o outro teste, sendo de 244,36 meq/Kg.

Para o índice de iodo não houve uma diferença tão marcante para os resultados das amostras degradadas por ambos os testes. No teste acelerado a amostra que foi submetida ao teste apresentou um II de 15,47 $\text{gl}_2/100\text{g}$ e uma redução em relação ao seu respectivo biodiesel não oxidado de 46,50%. Para o teste em estufa o II encontrado para amostra oxidada foi de 27,73 $\text{gl}_2/100\text{g}$ e a redução foi de 30,41%

A grande diferença entre a variação dos resultados para os parâmetros de índice de acidez e peróxido, para os dois métodos empregados, pode ser associada às distintas condições com que estes são executados. No teste acelerado ocorre a injeção de ar diretamente na amostra por 6 horas contínuas, em uma temperatura que é mais que o dobro da temperatura empregada no teste em estufa. Essas circunstâncias aceleram e forçam a oxidação da amostra de maneira mais rápida.

Já no teste em estufa, a amostra fica em um ambiente a uma temperatura de 65 °C, e não sofre injeção de ar direta. Além disso, o período de 30 dias do teste é mais longo do que o período empregado no teste acelerado. Tais condições proporcionam a amostra uma oxidação mais lenta.

Nas primeiras etapas da oxidação ocorre uma intensa formação dos peróxidos, entretanto esses compostos são instáveis e após um tempo passam a se decompor, o que ocasiona a formação de outros produtos mais estáveis, como os ácidos entre outros. A formação dos peróxidos é prevenida em temperaturas entre 60 °C e 70 °C, temperaturas mais elevadas favorecem a reação de decomposição desses produtos.^{146,147}

Como o método de degradação térmica proporciona uma oxidação de maneira mais acelerada e é conduzido em uma temperatura de 150 °C, pode-se dizer que a decomposição dos peróxidos é favorecida. Desse modo prevalece assim à formação dos subprodutos da decomposição como os ácidos, o que justifica os maiores valores de índice de acidez para as amostras degradadas nesse teste.

Por outro lado, pela oxidação no método em estufa ocorrer de forma mais lenta e em uma temperatura inferior, favorece a formação dos peróxidos que levam mais tempo para se decomponham, pois a temperatura em que o teste é executado se encontra na faixa de temperatura em que ocorre a formação dos peróxidos. Fato este que justifica os elevados valores para o IP no teste de estufa.

Em relação ao uso do butil hidroxitolueno, em ambos os métodos foi possível verificar a ação desse composto em impedir a oxidação no biodiesel. O valor para os parâmetros analisados nas amostras degradadas que continham o antioxidante, se mostraram próximos aos valores do biodiesel que não foi submetido aos testes de oxidação. Além disso, as amostras com BHT apresentaram resultados mais satisfatórios quando comparadas as amostras degradadas sem antioxidante.

O teste t foi aplicado nos valores para os parâmetros analisados entre a amostra B100 e Biodiesel-acelerado, e entre as amostras B100* e Biodiesel-estufa, sendo assim foi constatada diferença significativa entre os ensaios analisados, ou seja, ambos os métodos se mostraram eficientes em proporcionar a oxidação do biodiesel. Assim para avaliar a oxidação do biodiesel de macaúba com os outros antioxidantes foi definido o emprego do método acelerado de degradação térmica, isso devido ao menor tempo reacional que esse método demanda.

3.4 TESTES ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA COM B-NAFTOL E EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA

3.4.1 Teste acelerado de degradação térmica com β -naftol - Análises Físico-Químicas

Para analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel na presença de β -naftol foram realizados testes acelerados de degradação térmica com amostras de biodiesel contendo 1000 e 5000 ppm de β -naftol. Essas concentrações foram definidas de acordo com as concentrações e os resultados obtidos no teste acelerado com BHT. Na Tabela 10 estão representados os resultados das análises de índice de acidez, peróxido e iodo da amostra de biodiesel que não passou pelo teste de degradação e das amostras submetidas ao teste com diferentes concentrações do antioxidante.

Tabela 10-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com β -naftol.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl ₂ /100g)
B100 (1)**	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
β-naftol 0 (2)	28,02±0,39	100,97±1,80	18,24±0,56
β-naftol 1000 (3)	3,44±0,25	14,40±1,11	37,16±0,74
Variação dos dados (%)***	-87,72	-85,74	+103,73
β-naftol 5000 (4)	3,52±0,05	1,12±0,10	37,80±0,21
Variação dos dados (%)***	-87,44	-98,89	+107,24

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante β -naftol.

(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 1000 ppm de β -naftol.

(4) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de β -naftol.

*As análises foram realizadas em triplicata.

**Os resultados para o B100 são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesse teste, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

***A variação dos dados é em relação ao β -naftol 0.

Assim como verificado para o teste acelerado com BHT, ao comparar as amostras degradadas (β -naftol 0, β -naftol 1000 e β -naftol 5000) com a amostra de biodiesel que não sofreu processo oxidativo (B100), percebe-se uma variação nos dados. As amostras degradadas apresentaram maior índice de acidez e menor índice de iodo, enquanto que para o índice de peróxido, com exceção da amostra de 5000 ppm de β -naftol, as demais apresentaram elevação no valor desse parâmetro. Esse comportamento dos valores indica a formação de produtos da oxidação e o rompimento das insaturações do biodiesel, confirmando assim a ocorrência da oxidação nas amostras.

Ao analisar as amostras degradadas com o β -naftol, observa-se que tanto a concentração de 1000 ppm como a de 5000 ppm apresentaram resultados bons e próximos, principalmente quando comparadas com a amostra degradada sem antioxidante. Foram observadas reduções bem semelhantes, de 87,72% e 87,44%, para os IA das amostras com 1000 e 5000 ppm respectivamente, em relação a amostra sem o antioxidante. O valor de índice de acidez encontrado para os ensaios com β -naftol foram 3,44 mgKOH/g para o ensaio contendo 1000 ppm e 3,52 mgKOH/g para o de 5000 ppm. contendo respectivamente.

Para o índice de peróxido, observa-se que na concentração de 1000 ppm de β -naftol, o valor encontrado de 14,40 meq/Kg foi maior que o encontrado para a amostra de 5000 ppm de 1,12 meq/Kg . Contudo, ao comparar o valor de peróxido da amostra de 1000 ppm com o da amostra degradada sem β -naftol, verifica-se uma redução de 85,74% para a amostra contendo o antioxidante.

Em relação ao II foi observado um aumento 103,73% e um valor de 37,16 $\text{gl}_2/100\text{g}$ para a amostra contendo 1000 ppm e um aumento de 107,24% e o valor 37,80 $\text{gl}_2/100\text{g}$ para a de 5000 ppm, em relação a amostra sem o antioxidante.

Foi aplicado o teste t entre os parâmetros das amostras β -naftol0 e β -naftol 1000. O resultado do teste entre a amostra com e sem o antioxidante, indicou que há diferença significativa entre os valores analisados, ou seja, o β -naftol foi capaz de inibir a oxidação do biodiesel. Como os valores dos parâmetros analisados para as duas concentrações de β -naftol se mostraram próximos, também foi realizado o teste t entre amostras β -naftol 1000 e β -naftol 5000. O resultado do teste estatístico para as amostras com as diferentes concentrações de β -naftol, indicou que não há diferença significativa entre os valores analisados (com exceção do índice de peróxido como já discutido), ou seja, o β -naftol proporcionou o mesmo efeito em

ambas às concentrações, não sendo verificado assim um maior potencial de inibição com a utilização de uma concentração mais elevada do antioxidante.

3.4.1.1 Espectroscopia de IV dos ensaios acelerados com β -naftol - Relação da Transmitância e o teor de antioxidante

As amostras com β -naftol submetidas ao teste acelerado também foram analisadas por meio da espectroscopia de IV. Os espectros obtidos estão representados nas Figuras 18 e 19, na região em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} .

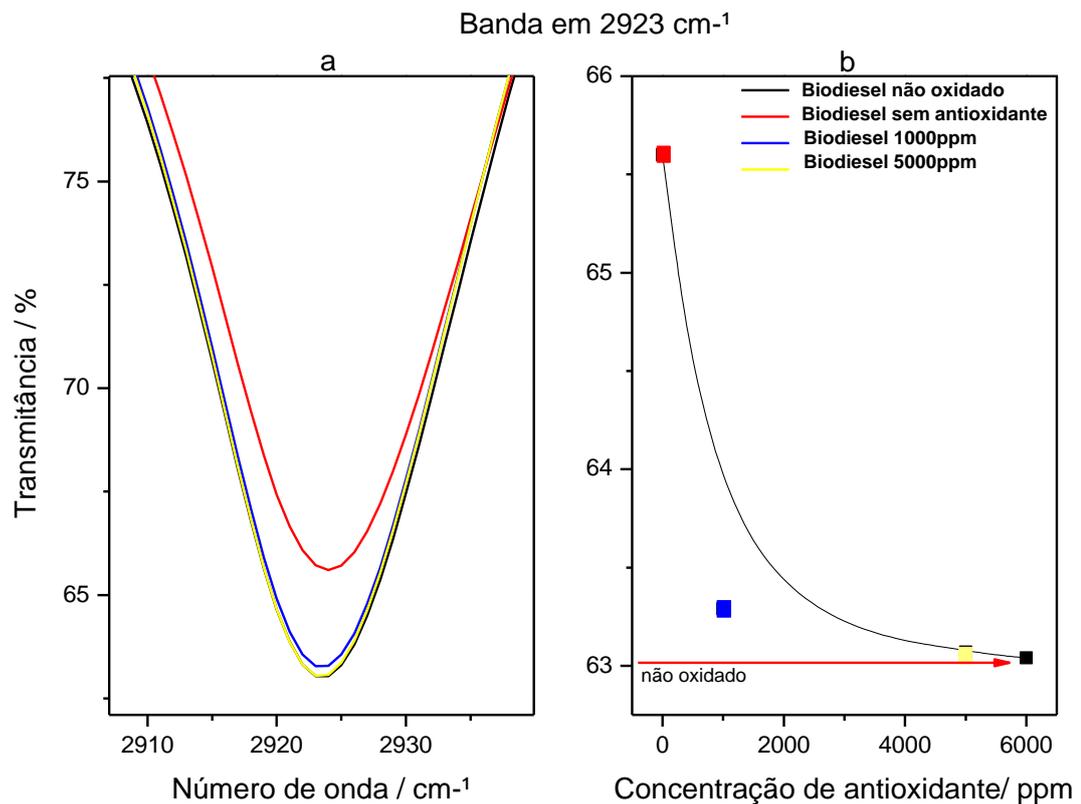


Figura 18- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de β -naftol e do não oxidado na região de 2900 a 2050 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 2923 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ com as diferentes concentrações de β -naftol.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Em ambas regiões as amostras com β -naftol, nas duas concentrações empregadas, revelam menores valores de transmitância quando comparadas a amostra de biodiesel degradado sem o antioxidante. Os menores valores de transmitância verificados para as amostras contendo antioxidante demonstram que, o processo oxidativo nessas amostras foi menos intenso do que na amostra sem antioxidante, ou seja, o β -naftol mostrou ser capaz de inibir a oxidação tanto na concentração de 1000 como na de 5000 ppm. Observa-se que nesta última concentração os valores de transmitância são menores e conseqüentemente mais próximos a transmitância do ensaio não degradado, o que indica que nessa concentração o antioxidante se mostrou mais eficaz.

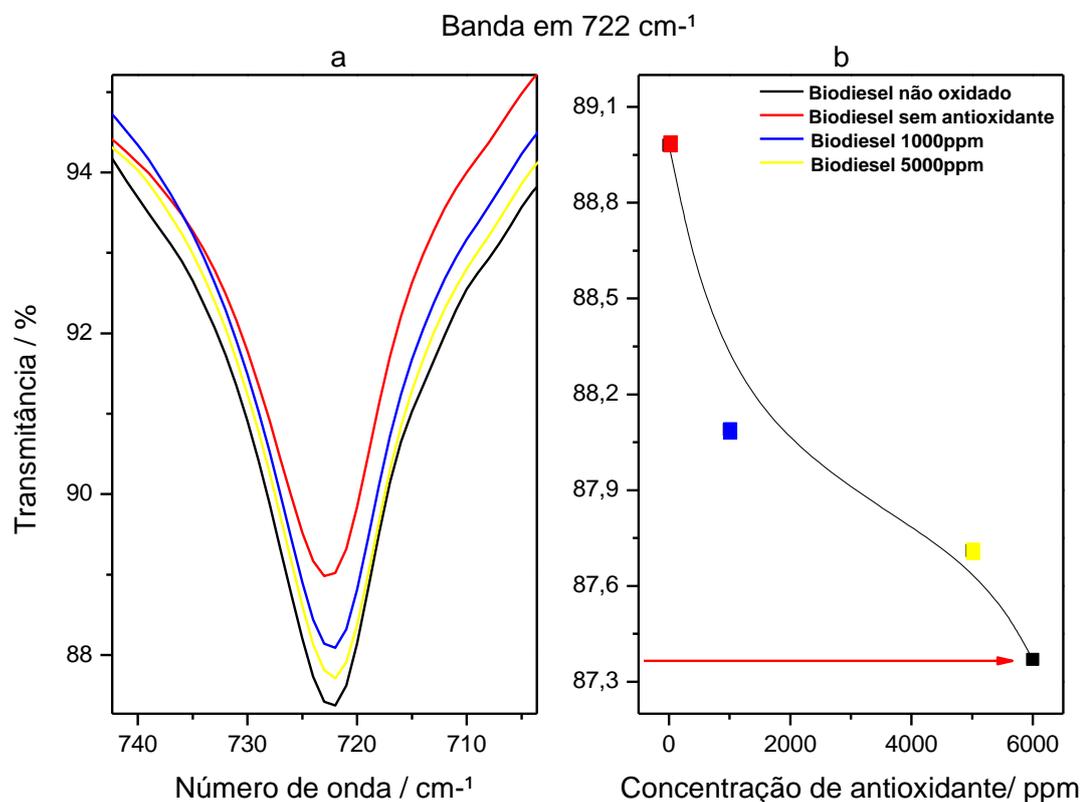


Figura 19- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações de β -naftol e do não oxidado na região de 740 a 700 cm^{-1} da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm^{-1} da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH.

3.4.2 Teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva – Análises Físico-Químicas

Os extratos de bagaço de uva utilizados no teste acelerado foram obtidos por dois métodos de extração distintos, o método Soxhlet e o ultrassom. As concentrações do extrato empregadas no teste foram definidas baseadas no teor de compostos fenólicos determinado no extrato de bagaço de uva Isabel por Melo (2010)⁹⁶. Adequando a concentração de extrato (g de extrato/ mL de metanol) usado no estudo, com a utilizada pelo autor, realizou-se um cálculo proporcional para determinar a quantidade esperada de compostos fenólicos presentes nos extratos obtidos neste estudo. Como resultado o teor esperado de compostos fenólicos para os extratos obtidos (por ambos os métodos de extração) foi de 56 mg/ g (equivalente em ácido gálico).

A partir desses cálculos foi estimado uma concentração equivalente a 1000 e 5000 ppm de compostos fenólicos para serem adicionadas ao biodiesel a ser submetido ao teste acelerado.

3.4.3 Teste acelerado com o extrato obtido por Soxhlet

Foi realizada a caracterização físico-química dos ensaios degradados contendo extrato pelas análises de índice de acidez, índice de peróxido e índice de iodo. Os resultados do teste acelerado de degradação térmica do biodiesel com e sem adição do extrato metanólico de bagaço de uva que foi obtido por Soxhlet, estão apresentados na Tabela 11.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Tabela 11-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva obtido por Soxhlet.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl ₂ /100g)
B100 (1)**	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
Ext.Bagaço 0 (2)	28,02±0,39	100,97±1,80	18,24±0,56
Ext.Bagaço 1000 (3)	18,68±0,06	117,12±0,43	21,21±0,41
Variação dos dados (%)***	-33,33	+15,99	+16,28
Ext.Bagaço 5000 (4)	15,38±0,27	92,32±0,80	23,64±0,02
Variação dos dados (%)***	-45,11	-8,57	+29,61

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o extrato de bagaço de uva.

(3) Biodiesel degradado com equivalente a 1000 ppm em compostos fenólicos do extrato de bagaço de uva.

(4) Biodiesel degradado com equivalente a 5000 ppm em compostos fenólicos do extrato de bagaço de uva.

*As análises foram realizadas em triplicata.

**Os resultados para o B100 são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesse teste, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

***A variação dos dados é em relação ao Ext.Bagaço 0.

Os resultados alcançados mostraram que os extratos provenientes do bagaço da uva, nas duas concentrações utilizadas, não demonstraram bons resultados. É possível observar que as amostras contendo extrato na concentração de 1000 e 5000 ppm equivalentes a compostos fenólicos, apresentaram reduções de 33,33% e 45,11% respectivamente, para o IA em relação a amostra degradada sem o extrato. Contudo, mesmo apresentado tais reduções os valores encontrados de IA para as amostras contendo o extrato não estão tão distantes do IA da amostra degradada sem antioxidante. Além disso, os valores de 18,68 e 15,38 mgKOH/g das amostras com extratos, se mostram muito superiores ao IA de 2,10 mgKOH/g da amostra que não foi degradada.

Para o índice de peróxido na concentração de 1000 ppm de extrato, observa-se um aumento de 15,99%, assim o valor de IP 117,12 meq/Kg se mostra superior ao encontrado para o biodiesel degradado sem antioxidante. Na concentração de 5000 ppm observa-se uma redução de 8,57% sendo o IP encontrado de 92, meq/Kg

menor do que o valor de 100,97 meq/Kg da amostra degradada isenta de antioxidante. Além disso, assim como o IA, em ambas concentrações o IP é muito superior ao valor de 2,66 meq/Kg encontrado para a amostra não degradada.

Em relação ao índice de iodo, observa-se aumento de 16,28% e 29,61% para as amostras com 1000 e 5000 ppm equivalentes a compostos fenólicos, respectivamente em relação a amostra submetida ao teste sem antioxidante, o que demonstra um maior grau de insaturação das amostras com extrato. Porém, tanto na concentração de 1000 ppm como na de 5000 ppm, o valor de 21,21 $\text{gl}_2/100\text{g}$ e 23, $\text{gl}_2/100\text{g}$ respectivamente, são inferiores ao II do biodiesel que não sofreu processo degradativo.

Ao comparar os resultados obtidos para a amostra contendo 1000 ppm com a de 5000 ppm de extrato, é possível observar que esta última apresentou menores índices de acidez e peróxido, e maior índice de iodo. Assim foi realizado o teste t entre a amostra contendo 5000 ppm do extrato equivalente a compostos fenólicos e a amostra sem o extrato. Mesmo o teste estatístico indicando a existência de diferença significativa entre os valores das amostras, os elevados resultados de índice de acidez e peróxido para as amostras degradadas na presença do extrato indicam a predominância de produtos de oxidação e a ocorrência de uma intensa oxidação. Os valores inferiores de índice de iodo também comprovam a ocorrência da oxidação nessas amostras. Portanto, pode-se afirmar que o extrato metanólico de bagaço de uva na concentração de 1000 e 5000 ppm equivalentes a compostos fenólicos, demonstraram uma baixa inibição da oxidação no biodiesel de macaúba.

Ainda que a diferença entre os valores relatos para a amostra com 1000 e 5000 ppm seja pequena, um estudo empregando outras concentrações de extrato é viável, já que essa diferença relatada pode ser um indicio de que concentrações superiores a 5000 ppm possam apresentar capacidade antioxidante no biodiesel. Além disso, o emprego de extratos de outros cultivares de uva também é relevante, já que a atividade antioxidante dos extratos pode variar de acordo com a composição do extrato, assim como tipo de uva.⁹⁹

3.4.4 Teste acelerado com o extrato obtido por ultrassom

A fim de verificar se por um método diferente de extração o extrato de bagaço de uva adicionado ao biodiesel proporcionaria uma maior inibição da oxidação, foi realizado mais um teste acelerado. Nesse teste foram adicionados ao biodiesel o equivalente a 5000 ppm em compostos fenólicos do extrato de bagaço de uva obtido através da extração por ultrassom.

Os resultados encontrados para esse teste estão representados na Tabela 12, com o intuito de melhorar a visualização e a comparação dos resultados na mesma tabela constam os resultados do teste com o extrato obtido por Soxhlet.

Tabela 12-Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com extrato de bagaço de uva obtido por Soxhlet e ultrassom.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gI₂/100g)
B100 (1)**	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
Ext.Bagaço 0 (2)	28,02±0,39	100,97±1,80	18,24±0,56
Ext.Bagaço 5000 (3)	15,38±0,27	92,32±0,80	23,64±0,02
Variação dos dados (%)***	-45,11	-8,57	+29,61
Ext.Bagaço 5000 US (4)	7,93±0,13	99,73±0,65	29,88±0,09
Variação dos dados (%)***	-71,70	-1,23	+63,82

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o extrato de bagaço de uva.

(3) Biodiesel degradado com 5000 ppm do extrato obtido por Soxhlet.

(4) Biodiesel degradado com 5000 ppm do extrato obtido por ultrassom.

*As análises foram realizadas em triplicata

**Os resultados para o B100 são das análises realizadas no biodiesel que foi empregado nesse teste, por isso diferem dos valores apresentados na tabela 5.

***A variação dos dados é em relação ao Ext.Bagaço 0.

É possível observar que o índice de acidez para o biodiesel contendo o extrato do ultrassom se mostrou inferior ao do biodiesel com o extrato do Soxhlet, sendo o valor encontrado para esse último de 15,38 mgKOH/g e para o Ext. Bagaço 5000 US de 7,93 mgKOH/g.

Foi verificado também um aumento no índice de iodo para o biodiesel com extrato do ultrassom, sendo o valor encontrado para este de 29,88 $\text{gl}_2/100\text{g}$. Enquanto que o II para o Ext. Bagaço 5000 foi de 23,64 $\text{gl}_2/100\text{g}$. O índice de peróxido foi o único parâmetro que não demonstrou uma melhora quando comparada as amostras contendo os extratos obtidos por ambos os métodos. O Ext Bagaço 5000 US apresentou um IP de 99,73 meq/Kg, valor esse um pouco superior ao IP encontrado para o biodiesel contendo o extrato obtido por Soxhlet, que foi de 92,32 meq/Kg.

O teste T foi aplicado entre as amostras contendo o extrato proveniente do Soxhlet e o do ultrassom. Através dos resultados do teste e das análises pode-se afirmar que os resultados obtidos para o teste empregando o biodiesel com extrato oriundo do ultrassom são mais satisfatórios do que os resultados do teste contendo o extrato obtido por Soxhlet. Os menores resultados para o índice de acidez e os maiores resultados encontrados para o índice de iodo, para amostra de biodiesel com o extrato proveniente do ultrassom indicam que o processo oxidativo nessa amostra ocorreu menos intensamente.

As diferentes temperaturas empregadas nos métodos de extração podem ter influenciado nos resultados das amostras degradadas com os diferentes extratos. Conforme observado por Benelli (2010)¹⁴⁸, as elevadas temperaturas empregadas na extração por Soxhlet (geralmente é a temperatura de ebulição do solvente usado), podem ocasionar a degradação de compostos que apresentem atividade antioxidante.

O fato do método de ultrassom ser conduzido em uma temperatura inferior, que geralmente é a temperatura ambiente, possibilita a extração dos compostos que são degradados durante a extração por Soxhlet.¹⁴⁹ Assim, os extratos obtidos pela extração via ultrassom podem apresentar uma maior atividade antioxidante. Esse fato pode ser associado aos melhores resultados alcançados para a amostra degradada contendo o extrato obtido pelo ultrassom, demonstrando assim que a extração via ultrassom possivelmente proporcionou uma maior extração de compostos fenólicos do que a extração via Soxhlet.

Também foi realizado o teste t entre a amostra degradada com o extrato do ultrassom com a amostra degradada sem extrato. O resultado do teste t indicou diferença significativa entre os valores das amostras, contudo, é importante frisar que mesmo apresentando melhoras nos resultados, os valores de IA e IP da

amostra contendo extrato do ultrassom, ainda são considerados elevados se comparados aos resultados encontrados para a amostra que não sofreu processo degradativo. O mesmo foi verificado para o II que se encontrou abaixo do valor obtido para a amostra não degradada.

Assim, ao analisar o resultado do teste t juntamente com os resultados das análises de IA, IP e II, é possível dizer que o extrato de bagaço de uva extraído por ultrassom em uma concentração de 5000 ppm equivalente a compostos fenólicos, mostrou uma baixa inibição da degradação do biodiesel, sendo considerado ineficiente para esse fim nessa concentração. Porém, a execução de testes aplicando maiores concentrações de extratos obtidos pelo método de ultrassom, assim como o emprego de outros métodos de extração é relevante.

3.4.4.1 Espectroscopia de IV dos ensaios acelerados com extrato de bagaço de uva por Soxhlet e ultrassom - Relação da Transmitância e o teor de antioxidante

Assim como realizado com as amostras contendo os outros antioxidantes, os ensaios degradados na presença dos extratos também foram submetidos a análise de espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros das amostras estão representados nas Figuras 20 e 21, nas bandas em 2923 cm^{-1} e 722 cm^{-1} respectivamente.

Do mesmo modo como o relatado pelas análises físico-químicas das amostras oxidadas com o extrato, os valores de transmitância obtidos para essas amostras nas duas regiões analisadas demonstram que, o uso do extrato de bagaço de uva como antioxidante, nas concentrações empregadas, não se mostrou eficiente em impedir o processo oxidativo no biodiesel. Ao comparar as amostras contendo os extratos com a amostra não oxidada, é perceptível os maiores valores de transmitância para as amostras degradadas com o extrato.

Tanto os ensaios na concentração de 1000 como na de 5000 ppm apresentaram uma transmitância muito próxima a amostra degradada sem antioxidante. Ao comparar a amostra com 5000 ppm de extrato obtido pela extração em Soxhlet com a obtida pela extração por ultrassom (Biodiesel 5000ppm US), observa-se uma menor transmitância para essa última, esse comportamento é

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

verificado tanto na região de 2923 cm^{-1} como na de 722 cm^{-1} . Os menores valores de transmitância para a amostra Biodiesel 5000ppm US, pode ser associada a uma maior presença de insaturações nessa amostra.

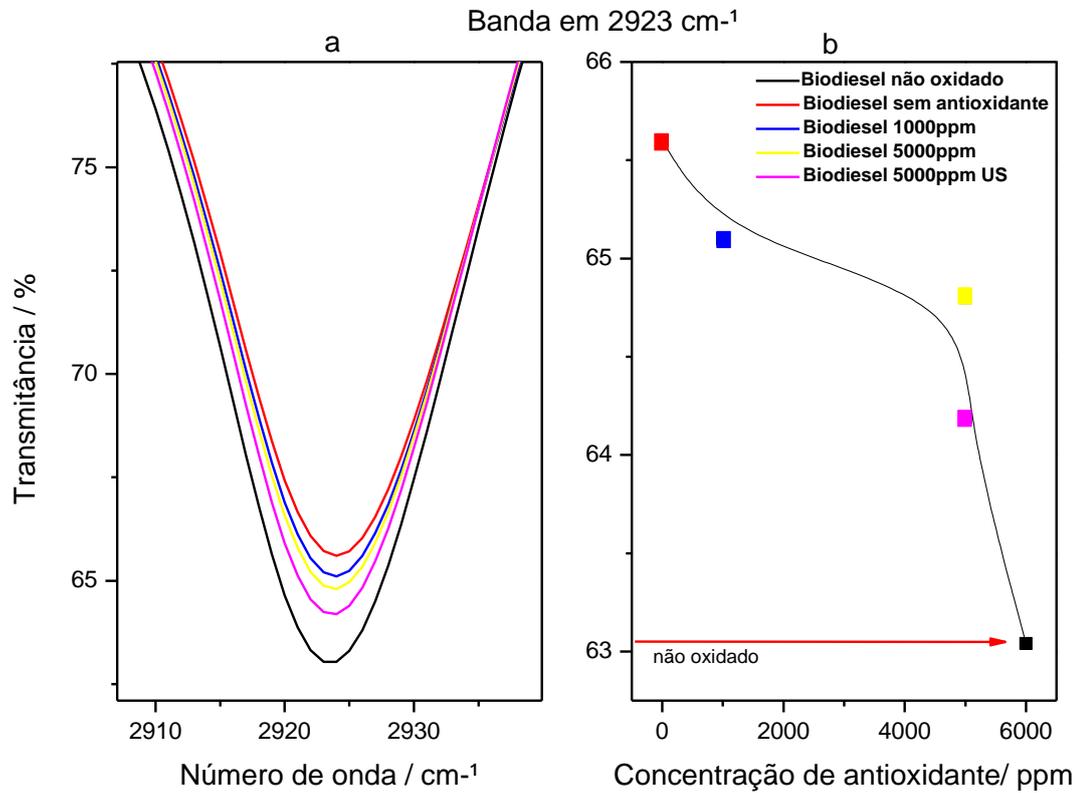


Figura 20- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações do extrato e do não oxidado na região de 2900 a 2050 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$. (b) Relação da transmitância da banda em 2923 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{CH}=\text{CH}$.

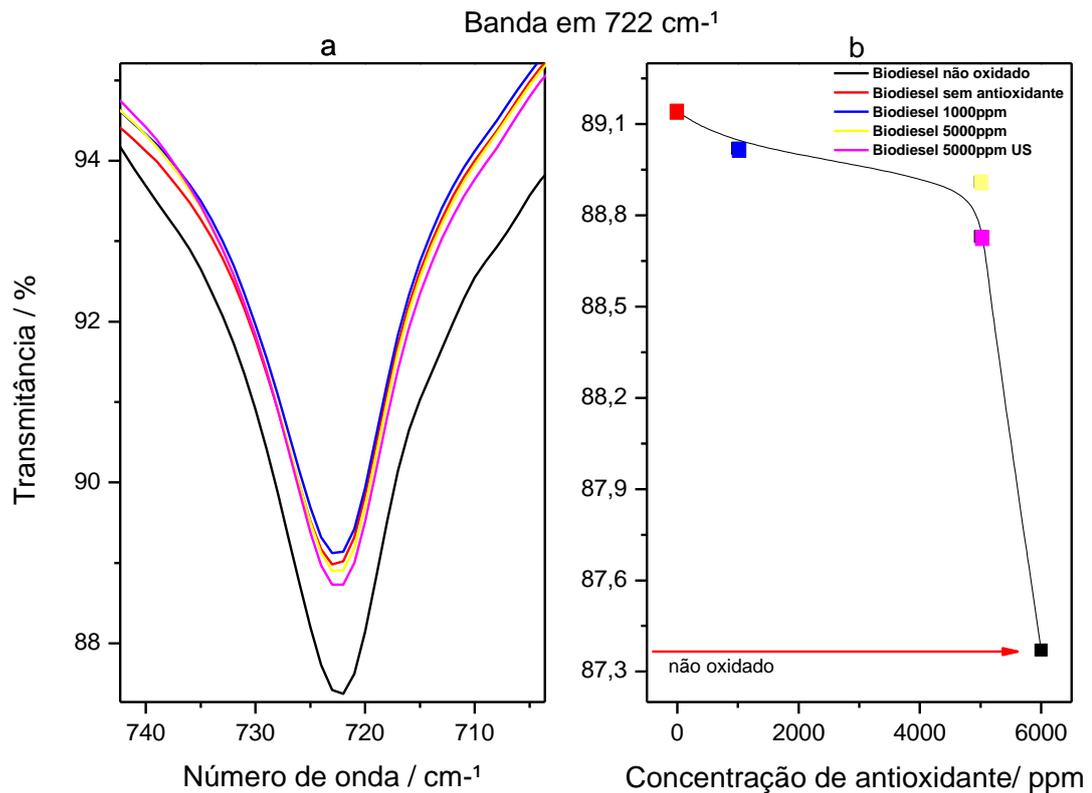


Figura 21- Espectros de infravermelho dos ensaios oxidados com diferentes concentrações do extrato e do não oxidado na região de 740 a 700 cm⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH. (b) Relação da transmitância da banda em 722 cm⁻¹ da deformação angular fora do plano das ligações CH=CH.

3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS ANTIOXIDANTES UTILIZADOS

Para observar a ação dos antioxidantes, ao longo deste estudo diversas amostras foram submetidas aos testes de estabilidade oxidativa. Com o objetivo de comparar a ação dos antioxidantes usados, na Tabela 13 estão representados os resultados dos testes acelerados para os antioxidantes BHT, β -naftol e o extrato do bagaço de uva nas concentrações de 1000 e 5000 ppm.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Tabela 13- Comparação dos resultados das análises do teste acelerado na ausência e na presença de 1000 e 5000 ppm dos diferentes antioxidantes.

Amostra	Índice de Acidez* (mgKOH/g)	Índice de Peróxido* (meq/Kg)	Índice de Iodo* (gl ₂ /100g)
Análises relacionadas ao BHT			
B(100) (1)	1,37±0,01	1,19±0,08	28,92±2,33
Biodiesel s/ antioxidante (2)	27,43±0,39	57,61±3,27	15,47±2,67
BHT 1000 (3)	21,6±0,54	91,33±3,41	8,91±0,93
Variação dos Dados (%)**	-21,25	+58,53	-42,40
BHT 5000 (4)	2,70±0,07	20,26±0,10	30,03±0,81
Variação dos Dados (%)**	-90,16	-64,83	+94,12
Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Peróxido (meq/Kg)	Índice de Iodo (gl ₂ /100g)
Análises relacionadas ao β-naftol e o extrato de bagaço de uva			
B(100)¹ (5)	2,10±0,02	2,66±0,15	39,85±0,33
Biodiesel s/ antioxidante ¹(6)	28,02±0,39	100,97±1,80	18,24±0,56
β-Naftol 1000 (7)	3,44±0,25	14,40±1,11	37,16±0,74
Variação dos Dados (%)**	-87,72	-85,74	+103,73
β-Naftol 5000 (8)	3,52±0,05	1,12±0,10	37,80±0,21
Variação dos Dados (%)**	-87,44	-98,89	+107,24
Ext. Bagaço 1000 (9)	18,68±0,06	117,12±0,43	21,21±0,41
Variação dos Dados (%)**	-33,33	+15,99	+16,28
Ext. Bagaço 5000 (10)	15,38±0,27	92,32±0,80	23,64±0,02
Variação dos Dados (%)**	-45,11	-8,57	+29,61
Ext. Bagaço 5000 US (11)	7,93±0,13	99,73±0,65	29,88±0,09
Variação dos Dados (%)**	-71,7	-1,23	+63,82

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação usado no teste com BHT.

(2) Biodiesel degradado sem antioxidante usado no teste com BHT.

(3) Biodiesel degradado com 1000 ppm de BHT.

(4) Biodiesel degradado com 5000 ppm de BHT.

(5) Biodiesel sem sofrer processo de degradação usado nos testes com β-naftol e extrato.

(6) Biodiesel degradado sem antioxidante usado nos testes com β-naftol e extrato.

(7) Biodiesel degradado com 1000 ppm de β-naftol.

(8) Biodiesel degradado com 5000 ppm de β-naftol.

(9) Biodiesel degradado com 1000 ppm de extrato.

(10) Biodiesel degradado com 5000 ppm de extrato.

(11) Biodiesel degradado com 5000 ppm de extrato oriundo da extração por ultrassom.

*As análises foram realizadas em triplicata.

**A variação dos dados é em relação ao respectivo biodiesel que sofreu processo de degradação sem antioxidante em cada teste.

Uma vez que elas sofram o processo de oxidação, o previsto é que as amostras oxidadas apresentem um aumento nos valores de índice de acidez e peróxido, e uma redução no índice de iodo.

Porém, com a presença do antioxidante nas amostras espera-se que essas alterações não ocorram ou que elas sejam as menores possíveis, pois a adição do antioxidante ao biodiesel é realizada com o intuito de inibir o processo oxidativo no biocombustível. Desse modo os valores para os parâmetros analisados nas amostras contendo antioxidante devem ficar o mais próximo possível dos valores encontrados para a amostra não degradada. Todas as amostras submetidas ao processo de degradação quando comparadas as suas respectivas amostras de biodiesel que não passou por tal processo, apresentaram um aumento nos valores de índice de acidez e índice de peróxido, e redução no índice de iodo, com exceção da amostra β -naftol 5000 e BHT 5000. Essas amostras apresentam comportamento contrário ao esperado em relação aos parâmetros de IP e II. A amostra oxidada com 5000 ppm de β -naftol ao invés de sofrer um aumento no seu índice de peróxido, apresentou uma redução. Enquanto que a amostra oxidada com 5000 ppm de BHT demonstrou uma elevação no seu II.

Ao comparar as amostras oxidadas na presença de antioxidantes na concentração de 1000 ppm, observa-se que o ensaio contendo β -naftol foi o que apresentou a maior redução para o IA, sendo esta de 87,72%, quando comparado com seu respectivo biodiesel que sofreu oxidação sem o antioxidante. O valor de IP encontrado para essa amostra encontra-se próximo ao valor encontrado para a amostra não degradada do seu respectivo biodiesel.

A amostra com 1000 ppm de β -naftol também foi a que apresentou a maior redução do de IP e o maior aumento do II, sendo essas variações de 85,74% e 103,73% respectivamente. Os valores do IP e II para esse ensaio assemelham-se aos valores de B(100)*. Esse comportamento demonstra que na concentração de 1000 ppm, o antioxidante β -naftol foi o que se mostrou mais eficiente na inibição do processo oxidativo no biodiesel de macaúba.

Os antioxidantes BHT e extrato de bagaço de uva foram os que apresentaram os valores mais elevados de IA e IP, e mais baixo de II, entre as amostras degradadas com 1000 ppm de antioxidante. O índice de peróxido do BHT de 91,33 meq/Kg encontra-se superior até ao IP da amostra degradada sem antioxidante de 57,61 meq/Kg. Esses resultados demonstram que a presença desses antioxidantes na

concentração empregada foi ineficiente na inibição da oxidação das amostras de biodiesel.

Com relação aos ensaios submetidos ao teste de oxidação contendo antioxidante na concentração de 5000 ppm, observa-se que as maiores reduções em relação ao índice de acidez de 90,16% e 87,44% são constatadas para as amostras contendo BHT e β -naftol respectivamente. Os valores de índice de acidez encontrados para essas amostras foram de 2,70 para o BHT e 3,52 mgKOH/g para o β -naftol, valores esses que se assemelham aos valores encontrados para seus respectivos biodieseis não oxidados.

Para os demais parâmetros analisados os melhores resultados são relatados para a amostra contendo β -naftol, que apresentou menor valor de índice de peróxido de 1,12 meq/Kg e maior valor de índice de iodo de 37,80 $gl_2/100g$, seguida da amostra com BHT.

Dentre as amostras oxidadas com 5000 ppm de antioxidante, com uma redução de 45,11% para o IA, 8,57% para o IP e um aumento de 27,61%, o ensaio contendo o extrato de bagaço de uva obtido por Soxhlet foi o que apresentou os piores resultados, seguido do ensaio com o extrato obtido por ultrassom.

Mesmo a amostra com 5000 ppm de β -naftol ter apresentado um comportamento inesperado para o IP, a partir das observações realizadas é constatado o melhor desempenho desse antioxidante frente aos outros nas duas concentrações investigadas. Demonstrando assim o maior potencial desse composto em inibir o processo oxidativo no biodiesel metílico de macaúba, seguido pelo antioxidante BHT na concentração de 5000 ppm.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas do projeto foram executadas no Laboratório de Química Orgânica e Materiais e no Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná no campus Medianeira.

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os reagentes empregados durante a execução do projeto foram adquiridos comercialmente são eles: Éter etílico (Alphatec); Álcool etílico absoluto (Synth); Fenolftaleína (Synth); Hidróxido de potássio (Mallinckrodt); Biftalato de potássio (Synth); Ácido sulfúrico (Química Moderna); Clorofórmio (Synth); Ácido p-tolueno sulfônico (Resinac); Metanol (Alphatec); Iodeto de potássio (Dinâmica); Amido solúvel (Proquimios); Tiosulfato de sódio (Synth); Carbonato de sódio anidro (Dinâmica); Iodato de potássio (Dinâmica); Ciclo Hexano (Dinâmica); Ácido acético glacial (Biotec), β -naftol (Dinâmica). Todos os reagentes foram adquiridos com grau de pureza P.A e utilizados sem tratamento prévio, exceto o ácido p-tolueno sulfônico que não apresentava grau P.A e o β -naftol que precisou passar por purificação. A purificação do β -naftol foi realizada mediante a recristalização em metanol e água e posteriormente o reagente foi seco em estufa.

O óleo da amêndoa da macaúba foi obtido comercialmente através da Comunidade de Riacho D'Anta localizada em Montes Claros – MG.

O Butil hidroxitolueno foi adquirido comercialmente pela farmácia de manipulação BIOFórmula, localizada na cidade de Medianeira – PR.

O bagaço de uva oriundo do processamento das uvas Bordô e Isabel para produção de sucos foi doado pela empresa Don Celesto Ltda., localizada na cidade de São Marcos – RS.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Reação de transesterificação

A transesterificação do óleo de amêndoa da macaúba foi executada de acordo com a metodologia desenvolvida por Santos (2014).¹⁴⁰

Em um balão de fundo redondo acoplado com um condensador de refluxo, foi adicionado 100 g de óleo (razão molar óleo: metanol 1:6) que foi mantida em aquecimento até o alcance da temperatura de 65°C. Em seguida foi adicionado 11,5 g de ácido p-tolueno sulfônico (11,5% em relação à massa de óleo) em 35 ml de metanol. A mistura foi adicionada ao balão, que foi deixado em sistema de refluxo e agitação magnética por 4 horas e 25 minutos.

Após o término do tempo reacional, a mistura do balão foi transferida para um funil de separação, no qual permaneceu durante um período de 24 horas para a separação das fases. A glicerina, fase mais densa, foi escoada e o biodiesel, fase menos densa, foi submetido a duas lavagens com 200 mL de água destilada aquecida a 50°C.

Após a lavagem, o biodiesel foi escoado do funil e aquecido a 65°C por 30 minutos em um destilador para eliminar traços de água e metanol.

4.2.2 Índice de acidez

O Índice de acidez foi realizado em triplicata baseado no método da American Society for Testing and Materials (ASTM D-664)¹⁵⁰. Foram adicionadas a um erlenmeyer de 125 mL, uma massa da amostra de acordo com a Tabela 14, 25 mL de solução neutra de éter etílico - álcool etílico (2:1 v/v) e 2 gotas de fenolftaleína.

Posteriormente foi realizada a titulação da amostra com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 M padronizada com biftalato de potássio, até a amostra adquirir uma coloração rosa persistente. O volume gasto da solução

titulante foi anotado e um ensaio em branco foi realizado, o cálculo para o índice de acidez é expresso na equação (1).

$$IA = \frac{V_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot 56,11}{m} \text{ Equação (1)}$$

Onde:

IA: índice de Acidez em mgKOH/ g

V_{KOH} : volume gasto da solução titulante em mL

C_{KOH} : concentração do hidróxido de potássio

m: massa da amostra em gramas

Tabela 14-Massa da amostra recomendada

Valor do índice de acidez esperado (mg KOH. g ⁻¹)	Massa da amostra(g)	Precisão da pesagem, (g)
0,05 - < 1,0	20,0 ± 2,0	0,10
1,0 - < 5,0	5,0 ± 0,5	0,02
5 - < 20	1,0 ± 0,1	0,005
20 - < 100	0,25 ± 0,02	0,001
100 - < 260	0,1 ± 0,01	0,0005

Fonte: Adaptado de ASTM D664.¹⁵⁰

4.2.3 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi realizado em triplicata com base no método da American Oil Chemists Society (AOCS 1998).¹⁵¹ Em um erlenmeyer de 125 mL foi adicionado uma massa da amostra conforme a Tabela 15, 25 mL da solução de ácido acético – clorofórmio (3:2 v/v) e 1 mL da solução saturada de iodeto de potássio. A amostra permaneceu durante 5 minutos ao abrigo da luz, posteriormente adicionou-se 75 mL de água destilada e 2 mL da solução de amido 1%.

O iodo liberado na amostra foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio de 0,1 M padronizada com iodato de potássio, até o desaparecimento da coloração azul. O volume gasto da solução titulante foi anotado e um ensaio em branco executado. O cálculo para o IP foi realizado pela equação (2):

$$IP = \frac{(V_a - V_b) \cdot C \cdot f \cdot 1000}{m} \text{ Equação (2)}$$

Onde:

IP: índice de peróxido em meq/ 100g de amostra

V_a: volume gasto da solução titulante para a amostra em mL

V_b: volume gasto da solução titulante para o branco em mL

C: concentração da solução titulante

f: fator de correção da solução titulante

m: massa da amostra em gramas

Tabela 15-Massa da amostra e precisão da pesagem.

Valor de peróxido esperado (meq/kg)	Massa da amostra (g)	Precisão (g)
0 to 12	5,0 to 2,0	± 0,01
12 to 20	2,0 to 1,2	± 0,01
20 to 30	1,2 to 0,8	± 0,01
30 to 50	0,8 to 0,5	± 0,001
50 to 90	0,5 to 0,3	± 0,001

Fonte: Adaptado de AOCS CD 8b-90 (2003).¹⁵²

4.2.4 Índice de iodo

O índice de iodo foi realizado em triplicata com base no método da norma europeia EN 14111.¹²¹ Pesou-se em um erlenmeyer de 500 ml uma massa da amostra de acordo com a Tabela 16, onde adicionou-se 10 ml de ciclo-hexano e 10 ml de ácido acético. Posteriormente adicionou-se ao erlenmeyer 25 mL do reagente

de Wijs. O erlenmeyer foi embalado com papel alumínio e a amostra permaneceu durante 1 hora ao abrigo da luz.

Após passado o tempo foi adicionado a amostra 20 mL da solução de iodeto de potássio (m/v) e 150 mL de água destilada, a amostra foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 M padronizada com iodeto de potássio, até o aparecimento da coloração amarelo claro, nesse ponto é adicionado 0,5 mL de amido 1% e continuada a titulação até o desaparecimento da coloração azul escuro fazendo com que a amostra apresente uma coloração branca.

O volume gasto da solução titulante foi anotado e um ensaio em branco executado.

Tabela 16- Determinação do índice de iodo através da massa em gramas referente ao valor de índice de iodo esperado.

Índice de iodo esperado (g I ₂ / g óleo)	Massa da amostra (g)
0 – 30	1,0
30 – 50	0,6
50 – 100	0,3
100 – 150	0,2
150 – 200	0,15

Fonte: Adaptado de RAMPIN, (2007)¹⁵³

O II foi calculado pela seguinte equação:

$$II = \frac{(V_b - V_a) \cdot C \cdot 12,69}{m} \text{Equação (3)}$$

Onde:

II: índice de iodo em g iodo/100g

V_b: volume gasto da solução titulante para o branco

V_a: volume gasto da solução titulante para a amostra em mL

C: concentração da solução titulante em mL

m: massa da amostra em gramas

4.2.5 Análise termogravimétrica

As análises de TG foram executadas em um termoanalisador PerkinElmer, modelo STA 6000. A amostra foi acondicionada em um cadinho de platina e aquecida até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e com um fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹, a temperatura inicial da análise foi de 50 °C

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho foram conduzidas em um espectrofotômetro PerkinElmer Frontier, utilizando modulo ATR (Attenuated total reflectance), a faixa espectral observada foi de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e acumulação de 16 espectros.

4.2.7 Teste acelerado de degradação térmica

O teste acelerado de degradação térmica, esquematizado na Figura 22 foi conduzido de acordo com a metodologia utilizada por Almeida (2007);⁵² Em um becker pesou-se uma concentração pré-determinada de antioxidante, e adicionado 45g de biodiesel. Após a dissolução do antioxidante no biodiesel, a mistura do becker foi transferida para um balão de fundo redondo com três juntas esmerilhadas, sob uma chapa de aquecimento e banho de óleo e foi aquecida até a temperatura de 150°C. Nas juntas, foram acoplados um termômetro, um condensador e um tubo borbulhador de modo que entrasse em contato com a amostra acondicionada no balão. O borbulhador era conectado a um sistema composto por dois lavadores de gases, um contendo sílica e outro com ácido sulfúrico concentrado, este último ficava conectado a um motor de aquário que funcionava como fonte de ar sintético que era injetada na amostra. O teste foi

conduzido por um período de 6 horas, após esse tempo a amostra foi submetida à análises.



Figura 22- Esquema do processo de degradação térmica.

4.2.8 Teste de oxidação em estufa

O teste de oxidação em estufa foi baseado na metodologia empregada por Ferrari e Souza (2009)⁸⁰. Em um becker pesou-se uma concentração pré-determinada de antioxidante, no qual foi adicionado 45 g de biodiesel. Após a dissolução do antioxidante no biodiesel, a mistura foi transferida para um frasco âmbar de 100 mL devidamente identificado e colocado sem tampa na estufa.

Esse teste foi executado por um período de 30 dias em uma temperatura de 65°C, sendo que no 15º dia foi retirado uma amostra para ser submetido à análise de índice de acidez, peróxido, iodo e IV, a outra amostra foi retirada ao final do teste, no 30º dia e submetido as mesmas análises.

4.2.9 Preparo da amostra de bagaço de uva

Foram realizadas três lavagens do resíduo com água destilada. Essa água foi escoada e o bagaço foi seco em estufa a 45 °C por um período de três dias, posteriormente o bagaço foi triturado e acondicionado no dessecador.

4.2.10 Extração do bagaço de uva por Soxhlet

Pesou-se 35 g do bagaço de uva seco e triturado, que foi acondicionada em um cartucho de papel filtro, sendo posteriormente inserido em um extrator Soxhlet. A parte inferior do extrator foi acoplada a um balão de 250 mL contendo 150 mL de metanol. A extração ocorreu durante 6 horas, após o fim da extração o volume obtido do extrato foi ajustado para 100 mL.

4.2.11 Extração do bagaço de uva por ultrassom

A extração por ultrassom foi baseada em Melo (2010)⁹⁶, pesou-se em um Becker 17,5 g do bagaço previamente preparado, no qual foi adicionado 50 mL de metanol. A mistura foi levada ao banho de ultrassom por um período de 15 minutos a temperatura ambiente.

Passado o tempo reacional a mistura foi centrifugada em uma centrífuga a 5000 rpm por um período de 15 minutos, o sobrenadante foi filtrado e o extrato obtido empregado no teste acelerado.

5 CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos, nas análises realizadas ao longo do estudo e nos resultados obtidos a respeito da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico da amêndoa da Macaúba, na presença e na ausência dos oxidantes utilizados, pode-se concluir que:

- O biodiesel da amêndoa da Macaúba sintetizado, ao ser submetido ao teste acelerado de degradação térmica e ao teste em estufa na ausência de oxidantes, demonstrou um intenso comportamento oxidativo, apresentando alterações nos seus parâmetros de índices de acidez, peróxido e iodo.
- O teste acelerado e o teste em estufa demonstraram ser eficientes em proporcionar a oxidação do biodiesel. Entretanto, as diferentes condições reacionais empregadas em cada teste, fazem com que os parâmetros de IA, IP e II variem de formas distintas. O teste acelerado foi definido para analisar as demais amostras com os demais antioxidante por necessitar de um tempo reacional inferior ao teste em estufa.
- Entre as diferentes concentrações de BHT, adicionadas ao biodiesel submetido ao teste acelerado de degradação térmica, a concentração de 5000 ppm foi a que se mostrou mais eficiente em inibir o processo oxidativo do biodiesel.
- A capacidade antioxidante do BHT em inibir a oxidação do biodiesel de amêndoa da macaúba, na concentração de 5000 ppm, foi demonstrada tanto no teste acelerado como no teste em estufa.
- Através do teste acelerado, o antioxidante β -naftol se mostrou eficaz na inibição da oxidação do biodiesel na concentração de 1000 e 5000 ppm.
- O extrato de bagaço de uva, na concentração de 1000 ppm e 5000 ppm equivalente aos compostos fenólicos, foi considerado ineficiente em inibir o processo oxidativo no biodiesel de Macaúba, tanto o extrato obtido por Soxhlet, como o obtido por ultrassom.

CONCLUSÕES

- A amostra contendo extrato obtido por ultrassom, apresentou melhorias nos resultados das análises quando comparada a amostra contendo extrato oriundo da extração por Soxhlet. Assim, o método de extração por ultrassom foi considerado mais vantajoso que o método de Soxhlet, devido ao menor tempo e temperatura reacional.
- Entre os três antioxidantes testados, o β -naftol foi o que apresentou os melhores resultados, se mostrando eficiente na concentração de 1000 e 5000 ppm, demonstrando assim um maior potencial de antioxidação frente aos outros antioxidantes analisados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a capacidade antioxidante do BHT no biodiesel de macaúba em concentrações entre 1000 e 5000 ppm. Assim como em concentrações superiores a 5000 ppm.
- Analisar o potencial de concentrações inferiores a 1000 ppm de β -naftol, em inibir a oxidação do biodiesel.
- Realizar uma caracterização do bagaço de uva, inclusive a análise de compostos fenólicos, e adequar o resultado para empregar outras concentrações do extrato obtido por esse resíduo como antioxidante em biodiesel.
- Empregar outros métodos de oxidação na avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico da amêndoa de Macaúba.

REFERÊNCIAS

- (1) PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Tecbio, Ed.; Fortaleza, 2003.
- (2) OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS L.P, W. **Biodiesel: Possibilidades E Desafios**. Química Nova na Escola. 2008, 28, 3.
- (3) BRASIL. Lei nº11.097 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasília, DF, 13 jan. 2005. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei_11.097_2005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei_11.097_2005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu) (accessed Jul 6, 2015).>
- (4) PETROBRAS. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producao-de-biocombustiveis/> (accessed Mar 11, 2015).
- (5) KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Blucher, Ed.; São Paulo, 2006.
- (6) BRASILINO, M. das. G. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e suas misturas ao diesel**. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2010.
- (7) MACHADO, S. A. **Estudo da produção do biodiesel a partir do óleo da macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, Lorena, 2013.
- (8) JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. **Influence of different factors on the stability of biodiesel: a review**. Renew. Sustain. Energy Rev. 2014, 30, 154–163.
- (9) BELTRÃO, N. E. DE M.; OLIVEIRA, M. I. P. DE. **Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Algodão.: Campina Grande 2008, pp 1–30.

- (10) BRASIL. Resolução ANP nº 45 de agosto de 2014. **Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo território nacional.** Agência Nac
http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp_45_2014.xml (accessed Jul 10, 2015).
- (11) CASTRO, A. G. de. **Estudo da influência da curcumina na estabilidade oxidativa de biodieseis e óleos vegetais.** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.
- (12) **PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL.** Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html (accessed Apr 2, 2015).
- (13) BRASIL. Lei nº 13.033 de setembro de 2014. **Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final.** Presidência da República. Brasília, DF, 24 set. 2014. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm (accessed Jul 6, 2015).
- (14) SILVA, T. A. R. da. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.**, Tese de Doutorado- Universidade Federal de Uberlândia, Programa Multi-Institucional de Doutorado em Química, Uberlândia, 2011.
- (15) PERIN, G. F.; SCHLOSSER, J. F.; FARIAS, M. S. DE; ESTRADA, J. S.; TREICHEL, H.; GALON, L. **Emissões de motor agrícola com o uso de diferentes tipos de diesel e concentrações de biodiesel na mistura combustível.** Pesqui. Agropecuária Bras. 2015, 1168–1176.
- (16) SIMAS, S. DA S. L. **Produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados , comparando transesterificação básica e enzimática.** Dissertação de Mestrado- Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2008.
- (17) CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. **Biodiesel: vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional.** Rev. Divulg. do Proj. Univ. Petrobras e IF Flum. 2012, 2, 49–53.

- (18) ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.** *Bioresour. Technol.* 2003, 89, 1–16.
- (19) BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in india.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2005, 9, 363–378.
- (20) SILVA, P. R. F. D.; FREITAS, T. F. S. DE. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível.** *Ciência Rural* 2008, 38, 843–851.
- (21) RIBEIRO, M. F.; PEIXOTO, J. A. A.; SOUZA, C. G. de. **O biodiesel no contexto do desenvolvimento sustentável: um estudo exploratório.** In XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção.; 2008.
- (22) FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S.; SCABIO, A. **Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator.** *Quim. Nova* 2005, 28, 19–23.
- (23) PIETRE, M. K. de. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos.** Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, 2006.
- (24) GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.
- (25) SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renew. Sustain. energy Rev.* 2000, 4, 111–133.
- (26) MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresour. Technol.* 1999, 70, 1–15.
- (27) BATISTA, T. N.; MAYNART, M. C.; SUFFREDINI, H. B. **Separação eficiente de glicerol e biodiesel através da utilização de blends de metanol e etanol.** 2009, 1, 1–3.
- (28) BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de metanol-etanol.** 141–146.

- (29) GAMBÁ, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- (30) SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. J. Braz. Chem. Soc. 1998, 9, 199–210.
- (31) LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. **Synthesis of biodiesel via acid catalysis**. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 5353–5363.
- (32) RAMOS, L. P. .; SILVA, F. R. .; MANGRICH, A. S. .; **cordeiro, c. S. Biodiesel production technologies**. Rev. Virtual Química 2011, 3, 385–405.
- (33) FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. J. Biosci. Bioeng. 2001, 92, 405–416.
- (34) **BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, MARÇO 2016**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=9205>: (accessed Mar 15, 2015).
- (35) VIANNA, S. A; COLOMBO, C. A. **Distribuição geográfica de acrocomia aculeata (jacq.) lodd ex mart. (arecaceae) em sua região de ocorrência**. In I Congresso brasileiro de macaúba.; 2013.
- (36) SILVEIRA, S. D.; NASCIMENTO, Mariana R. F. do; PEDROSO, L. R. .; ARANDA, D. A. G. **Produção de biodiesel de macaúba através das reações de esterificação seguida da transesterificação metílica com catalisador básico**. In I Congresso brasileiro de macaúba, 2013; 2013; pp 1–5.
- (37) CARGNIN, A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; FOGAÇA, C. M.; COSTA, C. J.; AGUIAR, J. L. P. **Potencial da macaubeira como fonte de matéria prima para produção de biodiesel**. IX Simp. Nac. Cerrado 2008, 1–7.
- (38) SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (acrocomia aculeata) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

- (39) LORENZI, G. M. A. C. ***Acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart. - arecaceae: bases para o extrativismo sustentável.** Tese de Pós – Graduação – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- (40) SALIS, S. M.; MATTOS, P. P. **Floração e frutificação da bocaiúva (*acrocomia aculeata*) e do carandá no pantanal.** Comun. técnico - EMBRAPA 2009, 1–6.
- (41) FERREIRA, A. N.; SANTOS, C. P. A. dos; COSTA, G. L. de A.; GEBARA, K. S. **Utilização do extrato de bocaiúva (*acrocomia aculeata*) como um alimento funcional do tipo “shake”.** Rev. Interbio 2013, 7, 61–71.
- (42) CALLEGARI, F. C.; CREN, E. C.; ANDRADE, M. H. C. **Perspectivas da utilização dos óleos da macaúba (*acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart) no desenvolvimento de cosméticos.** In XX COBEC; 2014.
- (43) PEREIRA, M. R. do N.; VALÉRIO, P. P.; GRANDE, S. C.; ANDRADE, M. H. C. de. **Produção de biodiesel via transesterificação etílica homogênea utilizando óleo de macaúba (*acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart.), por aquecimento convencional versus irradiação por micro-ondas.** In I Congresso brasileiro de macaúba.; 2013; pp 1–4.
- (44) MARTINS, A. D.; GROSSI, J. A. S.; GOULART, S. de M.; De;, A. T. R.; CAMPOS, L. S.; NAKANISHI, K. **Influência da temperatura e tempo de secagem no índice de acidez do óleo do mesocarpo e da amêndoa de frutos de macaúba durante o armazenamento.** In I Congresso brasileiro de macaúba; 2013; pp 1–4.
- (45) Macaúba Brasil. **Você sabe o que é macaúba?** Disponível em: <http://www.macaubabrasil.com.br/o-fruto.php> (accessed Jan 13, 2016).
- (46) MELO, P. G. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*acrocomia aculeata*),** Dissertação – Pós-Graduação – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2012.
- (47) MELO, Patrícia, G.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; HERNANDEZ-TERRONES, M. G. **Produção de biodiesel etílico e metílico a partir de macaúba.** In IX Encontro interno & XII Seminário de iniciação científica.; 2009; pp 1–11.
- (48) OLIVEIRA, R. de S.; AZEVEDO FILHO, J. A.; AMARAL, R. D. A.; FERRARI, R. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo e biodiesel originários de diferentes genótipos de macaúba.** In 9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica.; 2015.

- (49) KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Process. Technol. 2005, 86, 1059–1070.
- (50) YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; K., S. U. .; P., M. A. **A review on the oxidation stability of biodiesel.** Renew. Sustain. Energy Rev. 2014, 35, 136–153.
- (51) HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications.** Renew. Sustain. Energy Rev. 2012, 16, 143–169.
- (52) ALMEIDA, A. A. F. de. **Avaliação Da Oxidação Do Biodiesel Etílico de Milho Por Meio de Técnicas Espectroscópicas,** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, Centro de ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, João Pessoa, 2007.
- (53) BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils.** Fuel 2007, 86, 2596–2602.
- (54) BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. B. **Química do processamento de alimentos,** 3rd ed.; Varela, Ed.; São Paulo, 2001.
- (55) RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** Quim. Nova 2006, 29, 755–760.
- (56) MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. **The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions.** Biomass and bioenergy 2001, 20, 317–325.
- (57) TANG, H.; ABUNASSER, N.; WANG, A.; CLARK, B. R. .; WADUMESTHRIGE, K.; ZENG, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. .; HIRSCHLIEB, G.; WILSON, J.; SIMON NG, K. Y. **Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations.** Fuel 2008, 87, 2951–2955.
- (58) MCCORMICK, R. L. .; RATCLIFF, M. .; MOENS, L. .; LAWRENCE, R. **Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests.** Fuel Process. Technol. 2007, 88, 651–657.
- (59) EN 14112:2003. **Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (fame) - determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).** European Committee for Standardization, Berlin,.

- (60) ANTONIASSI, R. **Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras**. Bol. Ceppa 2001, 19, 353–380.
- (61) MELO, M. A. R. de. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja / mamona e blendas em recipientes de vidro**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2009.
- (62) GALVÃO, L. P. F. de C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007.
- (63) GRAY, J. I. **Measurement of lipid oxidation: a review**. J. Am. Oil Chem. Soc. 1978, 55, 539–546.
- (64) FRANKEL, E. N. **In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids**. Trends Food Sci. Technol. 1993, 4, 220–225.
- (65) MALCOLMSON, L. J.; VAISEY-GENSER, M.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. **Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies**. J. Am. Oil Chem. Soc. 1994, 71, 435–440.
- (66) OLIVEIRA, R. M. **Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de biodiesel com adição de antioxidante**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Vitória, 2012.
- (67) SANTOS, G. dos.; TRINDADE, M. A.; FERREIRA, V. de S.; OLIVEIRA, L. C. S. de; NOVA, P. C. C.; ARRUDA, E. J. de. **Influência de corantes na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel influence of dyes in oxidative stability of samples of biodiesel**. J. Biotechnol. Biodivers. 2012, 3, 153–158.
- (68) ANGELO, P. M.; JORGE, N. **Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem**. Ciência e Tecnol. Aliment. 2008, 28, 498–502.
- (69) MELO, P. G. de.; PORTELA, F. M.; SILVA, L. G. da.; JUNQUEIRA, Jéssica S. S.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G.; RUGGIERO, R. **Estudos da estabilidade oxidativa dos óleos de macaúba (mesocarpo e amêndoa) visando a produção de biodiesel**. In 34^a Reunião anual da sociedade brasileira de química.; 2011; pp 1–2.

- (70) SERQUEIRA, D. de S. S. **Avaliação da estabilidade oxidativa de misturas binárias de biodieseis metílicos obtidos a partir de óleos de soja, algodão, canola, girassol, milho e residual.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.
- (71) ALBUQUERQUE, M. H. de O.; GONDIM, A. D.; MARTINS, A. de F.; BRASIL, C. de O. D.; ARAÚJO, A. S. de; JÚNIOR, V. J. F. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição de diferentes concentrações de bht pelo método rancimat e pdsc.** IV Congr. Bras. Mamona e I Simpósio Int. Ol. Energéticas **2010**, 18–23.
- (72) KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** Fuel Process. Technol. 2007, 88, 669–677.
- (73) SHAHIDI, F. **Bailey ' s industrial oil and fat products.** 6th ed.; John Wiley & Sons, I., Ed.; New Jersey, 2005.
- (74) SIMIC, M. G. .; JOVANOVIC, S. V. **Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis;** 1994; pp 20–32.
- (75) KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D.; STOURNAS, S. **Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants.** Energy 2011, 36, 369–374.
- (76) LEE, J.; CHOE, J.; JUNG, S.; HAM, S. **Mechanism of oxygenation of 2, 6-di-tert-butylphenol derivative.** Bull. Korean Chem. Soc. 2006, 27, 33–34.
- (77) COSTA, I. C. C. da; **Avaliação da solubilidade de novo antioxidante em sistemas microemulsionados.** Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da agência Nacional do Petróleo, 2007.
- (78) DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **The influence of bha, bht and tbhq on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel).** J. Braz. Chem. Soc. 2007, 18, 416–423.
- (79) LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, Á.; ÁLVAREZ, B. **Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels.** Fuel 2012, 93, 391–396.

- (80) FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. de. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidante.** Quim. Nova 2009, 32, 106–111.
- (81) MATOS, P. R. R. de. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes.** Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília – Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Brasília, 2011.
- (82) DANTAS, M. S. G. **Obtenção de novos derivados de b-naftol e cardanol hidrogenado e avaliação do seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Tese, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2005.
- (83) ALGAR, S. O. MARTOS, N. R.; DÍAZ, A. M. **A contínuos flow system combined with a sensing fluorimetric transducer for the determination of β -naphthol.** Microchem. J. 2002, 73.
- (84) OLIVEIRA, É. C. L. **Estudo da capacidade antioxidante de novos materiais aplicados a lubrificante.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Engenharia Química ANP-PHR-14- Programa de Recursos Humanos, Natal, 2004.
- (85) DANTAS, M. S. G.; OLIVEIRA, É. C. L. de.; DANTAS, T. N. de C.; Dantas, A. A. N. **Avaliação antioxidativa de derivados do β -naftol aplicados a lubrificantes.** In 4^o PDPETRO; 2007; pp 1–6.
- (86) RODRIGUES, F. H. A. **Ação antioxidante de derivados do líquido da castanha de caju (lcc) sobre a degradação termooxidativa do poli (1,4 –cis-isopreno).** Tese – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Pós-Graduação em Química Inorgânica, Fortaleza, 2006., 2006.
- (87) SOUTO, C. R. O.; COSTA, M.; ARAÚJO, L. A. M.; SANTOS, P. H.; PINHEIRO, C. D. S. **Estabilidade oxidativa de biodiesel de girassol na presença de íon metálico e antioxidante.** In 6^o Congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás,; 2011; pp 1–5.
- (88) BONILLA, F.; MAYEN, M.; MERIDA, J.; MEDINA, M. **Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants.** Food Chem. 1999, 66, 209–215.

- (89) NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. **Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts**. *Bioresour. Technol.* 2003, 87, 41–44.
- (90) MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2010.
- (91) BARREIROS, A. L. B. S. .; DAVID, J. M. .; DAVID, J. P. **Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo**. *Quim. Nova* 2006, 29, 113–123.
- (92) CAO, G.; SOFIC, E.; PRIOR, R. L. **Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: structure-activity relationships**. *Free Radic. Biol. Med.* 1997, 22, 749–760.
- (93) CABRITA, M. J.; SILVA, J. R. da S.; LAUREANO, O. **Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos**. In I Seminário Internacional de Vitivinicultura; 2003.
- (94) MUÑOZ-ESPADA, A. C.; WOOD, K. V; BORDELON, B.; WATKINS, B. A. **Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of concord, norton, and marechal foch grapes and wines**. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52 (22), 6779–6786.
- (95) KALLITHRAKA, S.; MOHDALY, A. A. A.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. **Determination of major anthocyanin pigments in hellenic native grape varieties (*vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity**. *J. Food Compos. Anal.* 2005, 18, 375–386.
- (96) MELO, P. S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. Dissertação de Mestrado – Univerisade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2010.
- (97) ORAK, H. H. **Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations**. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 2007, 111, 235–241.
- (98) AMICO, V.; NAPOLI, E. M.; RENDA, A.; RUBERTO, G.; SPATAFORA, C.; TRINGALI, C. **Constituents of grape pomace from the sicilian cultivar “nerello mascalese”**. *Food Chem.* 2004, 88, 599–607.

- (99) LOULI, V.; RAGOSSIS, N.; MAGOULAS, K. **Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products.** *Bioresour. Technol.* 2004, 92, 201–208.
- (100) ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L. DA; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. **Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*vitis vinifera*) variedades tannat eancelota.** *Ciência e Tecnol. Aliment.* 2008, 28, 238–244.
- (101) MEYER, A. S.; HEINONEN, M.; FRANKEL, E. N. **Antioxidant interactions of catechin, cyanidin, caffeic acid, quercetin, and allagic acid on human ldl oxidation.** *Food Chem.* 1998, 61, 71–75.
- (102) LAFKA, T. I. .; SINANOGLU, V.; LAZOS, E. S. **On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes.** *Food Chem.* 2007, 104, 1206–1214.
- (103) LUO, M.; ZHANG, R. Y.; ZHENG, Z.; WANG, J. L.; JI, J. B. **Impact of some natural derivatives on the oxidative stability of soybean oil based biodiesel.** *J. Braz. Chem. Soc.* 2012, 23, 241–246.
- (104) DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. **Caffeic and ferulic acids: an investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage.** *Fuel* 2013, 107, 641–646.
- (105) AGARWAL, A. K.; KHURANA, D. **Long-term storage oxidation stability of karanja biodiesel with the use of antioxidants.** *Fuel Process. Technol.* 2013, 106, 447–452.
- (106) RYU, K. **The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants.** *Bioresour. Technol.* 2010, 101 (1 SUPPL.), S78–S82.
- (107) SARIN, A.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K. **Natural and synthetic antioxidants: influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil.** *Energy* 2010, 35 (12), 4645–4648.
- (108) KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. **Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from croton megalocarpus oil.** *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 1244–1248.

- (109) OLIVEIRA, R. S. de; SILVA, E. A. da; RODRIGUES, P. R. P. .; SOUZA, S. N. M. **Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel b100 (glycine max).** ENGEVISTA 2014, 16, 410–419.
- (110) ARAÚJO, F.; MOURA, C.; CHAVES, M. **Biodiesel metílico de dipteryx lacunifera: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação.** Quim. Nova 2010, 33, 1671–1676.
- (111) FIGUEIREDO, E.; DIAS, V. C.; D'ELIA, E. **Avaliação de algumas propriedades do biodiesel pelo efeito da adição de antioxidantes.** In 5º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel.; 2012; pp 1–2.
- (112) SILVA, E. de P.; SILVA, Hanna M. G.; ALMEIDA, Rayara de S.; MONTEIRO, Elson A.; ROCHA, T. M. **Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel.** In V CONNEPI; 2010; p 4.
- (113) ARICETTI, J. A. **“Metodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel”** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2010.
- (114) GANDINE, S. M. S.; SOUZA, M. T. DA S.; MOULIN, T. **Avaliação do potencial antioxidante de diferentes extratos vegetais na estabilidade oxidativa do biodiesel preparado com óleo usado em frituras.** In VII Jornada de iniciação científica, desenvolvimento tecnológico e inovação do Ifes.; 2012; pp 1–9.
- (115) GOMES, M. A. **Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal-vísceras de frango.** Universidade de São Paulo - Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, 2010.
- (116) SILVA, Y. P. da. **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2009.
- (117) BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar;** Blucher, E., Ed.; São Paulo, 1979.

- (118) LIMA Lobato, A. K. C.; SOUZA, D. R. Q. A.; MORAES, V. C. M. L.; COSTA, T. S. M.; CARNEIRO Júnior, J. A. M.; ALMEIDA, D. F.; PONTES, L. A. M.; SANTOS, I. T. V.; TEIXEIRA, L. S. G. **Caracterização de misturas de óleos de mamona e soja visando a produção de biodiesel**. In 6^o Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás; 2011; pp 1–9.
- (119) FARIA, L. A. de. **Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de colletotrichum gloesporioides produzida por fermentação em substrato líquido**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Belo Horizonte, 2010.
- (120) MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo : avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2008.
- (121) EN 14111: **fat and oil derivatives - fatty acid methyl esters (fame) - determination of iodine value**, European Committee for Standardization, Berlin.; 2003.
- (122) LEAL, R. V. P. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel b100**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- (123) HOLLER, J. F.; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, S. R. **Principios de análise instrumental**; Bookman, Ed.; Porto Alegre, 2009.
- (124) GUILLÉN, M. D.; Cabo, N. **Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats**. J. Sci. Food Agric. 1997, 75, 1–11.
- (125) GUARIEIRO, L. L. N; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F. de; RIBEIRO, N. M. **Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho**. Quim. Nova 2008, 31, 421–426.
- (126) ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. . **Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture**. Fuel 2007, 86, 1461–1464.

- (127) KNOTHE, G. **Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy**. J. Am. Oil chem. Soc. 2000, 77, 489–493.
- (128) WAZILEWSKI, W. T.; BARICCATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M. DE.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I.; CHAVES, L. I. **Study of the methyl crambe (*crambe abyssinica hochst*) and soybean biodiesel oxidative stability**. Ind. Crops prod. 2013, 43, 207–212.
- (129) CONCEIÇÃO, M. M. .; FERNANDES, V. J. .; ARAÚJO, A. S. .; FARIAS, M. F. .; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel**. Energy & fuels 2007, 21, 1522–1527.
- (130) MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. Editora, A., Ed.; São Paulo, 2002.
- (131) IONASHIRO, M. **Giolito-fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Giz, Ed.; Araraquara, 2004.
- (132) CASTELLÓ, M. L. **Estudo da glicerina por análises térmicas**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.
- (133) SILVA, A. R. da; QUIXADÁ, G. F.; SANTOS, P. E. da C.; SANTOS, A. G. dos. **Avaliação da perovsquita baceo3 como catalisador na conversão de óleo de soja em biodiesel via rota etílica**. In I Congresso nacional de engenharia de petróleo, gás natural e biocombustíveis; 2015; pp 1–7.
- (134) VEGA-LIZAMA, T.; DÍAZ-BALLOTE, L.; HERNÁNDEZ-MÉZQUITA, E.; MAY-CRESPO, F.; CASTRO-BORGES, P.; CASTILLO-ATOCHE, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, G.; MALDONADO, L. **Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel**. Fuel 2015, 156, 158–162.
- (135) SOUZA, FLORISVALDO G. DE; RODRIGUES, FERNANDO M.; SILVA, LILIANE G. DA; RODRIGUES, M. **Extração artesanal e caracterização do óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) em dois estágios de maturação**. Enciclopédia biosf. 2013, 9, 1–8.
- (136) AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart]**, Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2007.

- (137) BRASIL. Resolução nº 270 de 22 de setembro de 2005. **Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES (accessed Jun 15, 2015).
- (138) PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C. de; ANDRADE, M. H. C. de. **Parâmetros de qualidade, estrutura lipídica e características de fusão dos óleos do fruto da palmeira macaúba.** In 4º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel.; 2010; pp 1155–1156.
- (139) HIANE, P. A.; Ramos, M. M.; Ramos, M. I. L.; Macedo, M. L. R. **Óleo da polpa e amêndoa de bocaiúva, *acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Caracterização e composição em ácido graxos.** Brazilian J. Food Technol. 2005, 8, 256–259.
- (140) SANTOS, M. S. dos. **Avaliação do emprego de ácido p-toluenossulfônico como catalisador na síntese de ésteres metílicos de óleo de macaúba,** Dissertação de Mestrado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2015.
- (141) TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A. **Identification, ft-ir, nmr (1h and 13c) and gc/ms studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil.** *Fuel process. Technol.* 2011, 92, 336–341.
- (142) SILVERSTEIN, R. M. W. F. X. K. D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** LTC, Ed.; Rio de Janeiro, 2007.
- (143) SHIMADZU, N. **Application. Infrared spectroscopy differences between biodiesel prepared from rapeseed and the edible rapeseed oil.** pp 1–2.
- (144) RODRIGUES, H. DE S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba – *acrocomia aculeata*.**, Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2007.
- (145) CINI, J. R. de M. **Aplicação do delineamento de mistura com variável de processo: comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel b100,** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

- (146) CUVELIER, M.; MAILLARD, M.-N. **Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage**. OCL J. 2012, 19, 125–132.
- (147) C; B.; M.E, C. **Méthodes D'évaluation Du Degré D'oxydation Des Lipides et de Mesure Du Pouvoir Antioxydant**. Sci. des Aliment. 1996, 219–245.
- (148) BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (citrus sinensis L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2010.
- (149) LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. **Ultrasound: a powerful tool for leaching**. TrAC - Trends Anal. Chem. 2003, 22, 41–47.
- (150) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D664. **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration**. Disponível em: <http://www.asiajuleh.com/astm/ASTM D 664.pdf> (accessed Jun 14, 2015).
- (151) AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY METHOD. **Peroxide value. 1998** Disponível em: <http://www.researchgate.net/publictopics.PublicPostFileLoader.html?id=5062ad03e4f0761d61000034&key=d912f5062ad03874f7> (accessed May 16, 2015).
- (152) AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY METHOD- AOCS Cd 8b-90. **Peroxide value acetic acid-isoctane method**. Disponível em: <https://pt.scribd.com/doc/137732188/AOCS-CD-8b-90-Peroxido> (accessed Jun 20, 2006).
- (153) RAMPIN, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos a partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de thermomyces lanuginosus (lipozyme tl im)**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto, 2007.

APÊNDICES

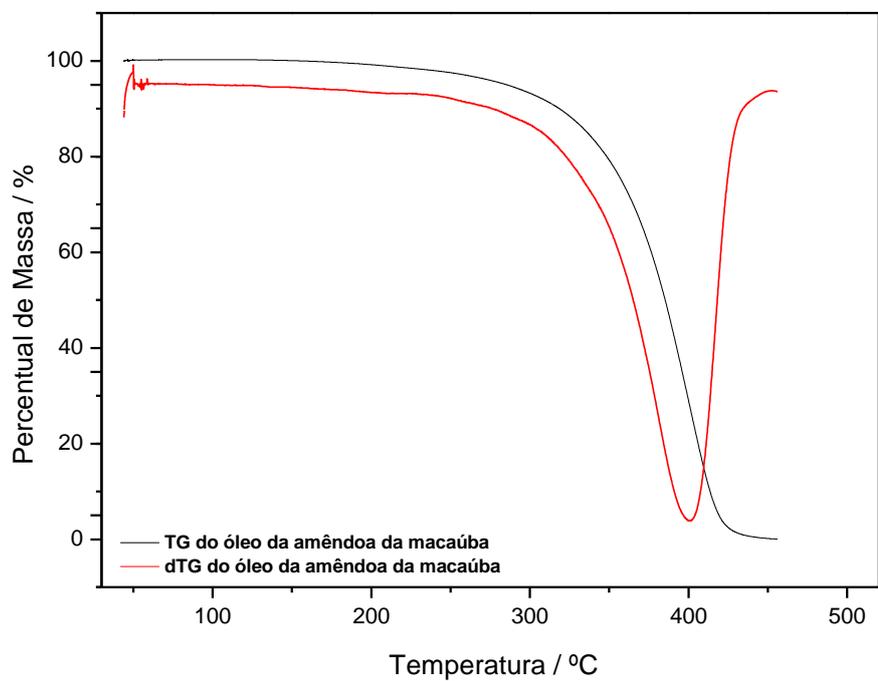


Figura 23- Termograma das curvas TG/ DTG do óleo de amêndoa da macaúba.

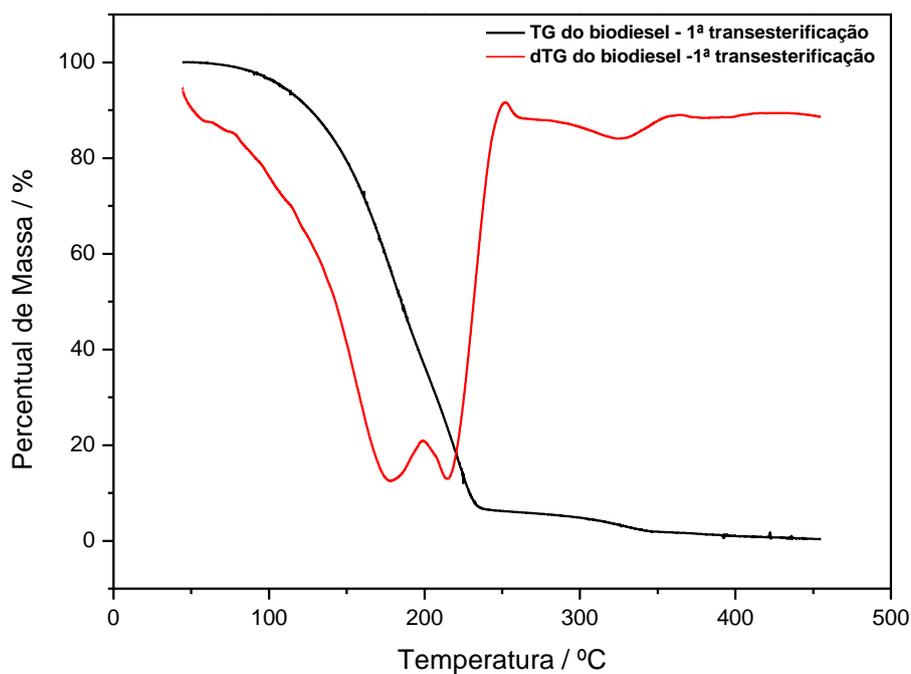


Figura 24- Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido pela primeira transesterificação.

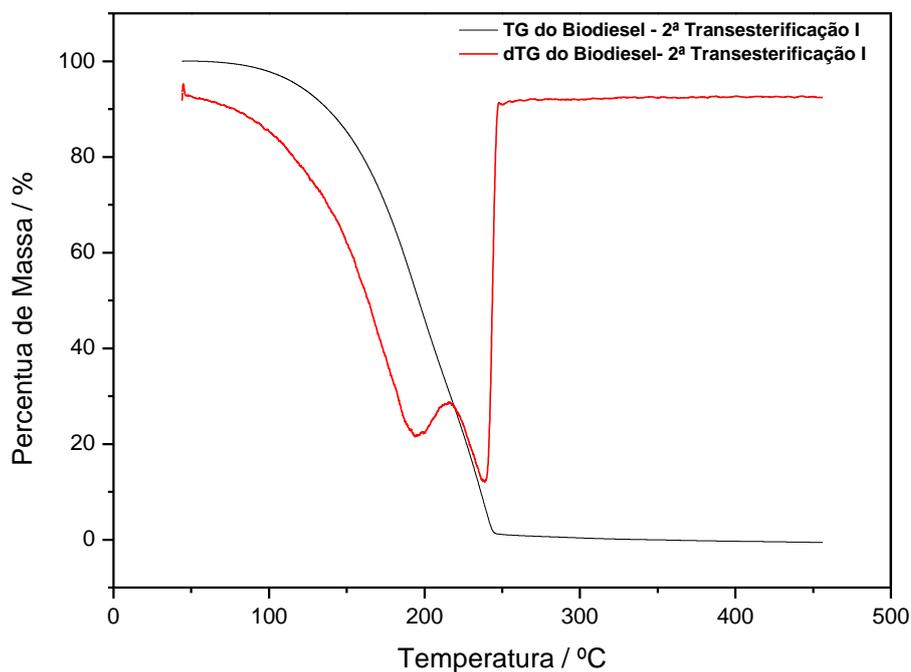


Figura 25 – Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido no primeiro momento da segunda transesterificação.

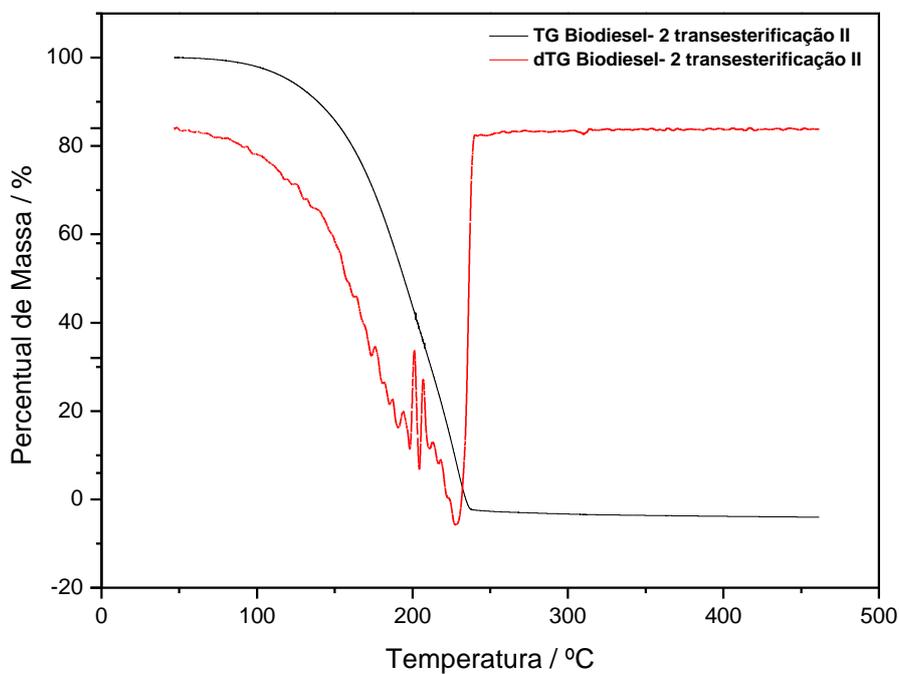


Figura 26- Termograma das curvas TG/ DTG do biodiesel obtido no segundo momento da segunda transesterificação.

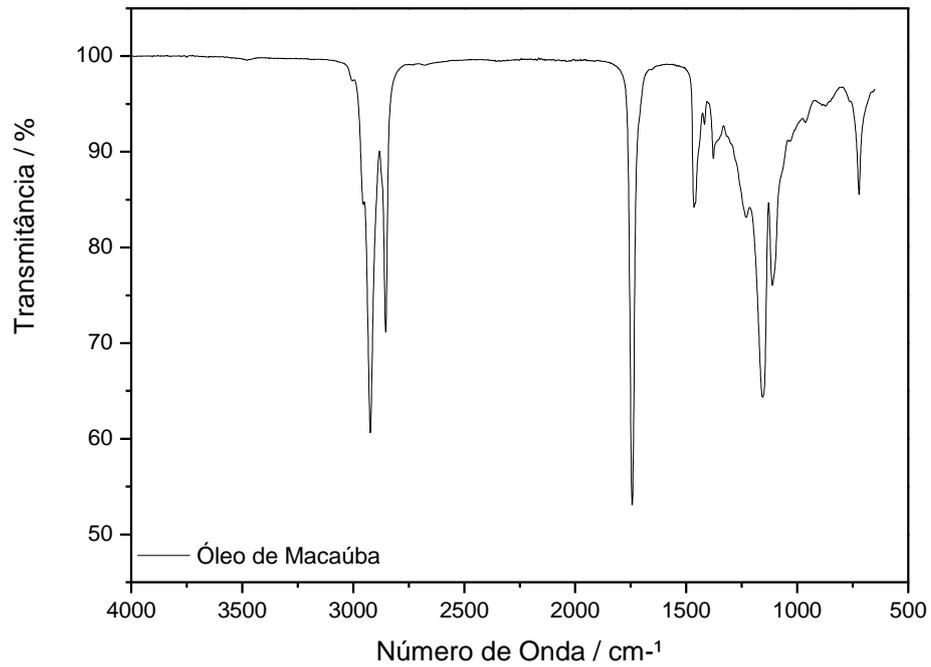


Figura 27 – Espectro do óleo da amêndoa da macaúba

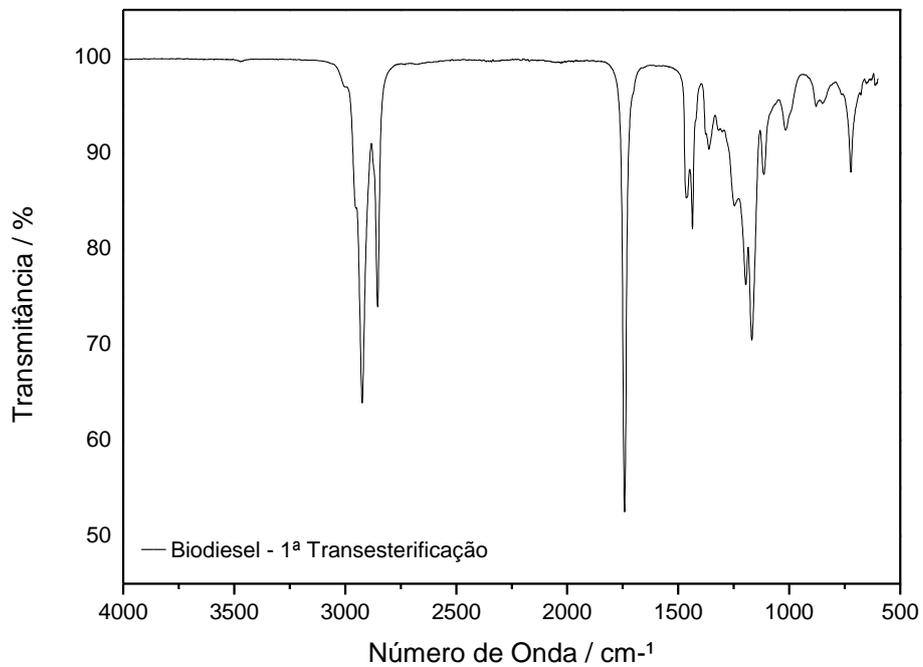


Figura 28-Espectro do biodiesel obtido na primeira transesterificação.

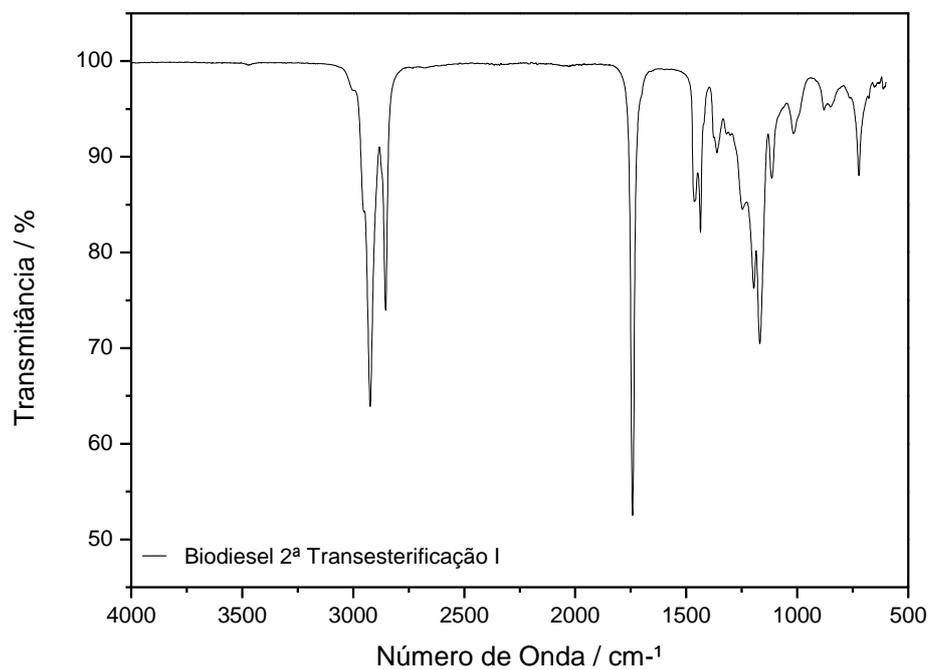


Figura 29- Espectro do biodiesel obtido no primeiro momento da segunda transesterificação.

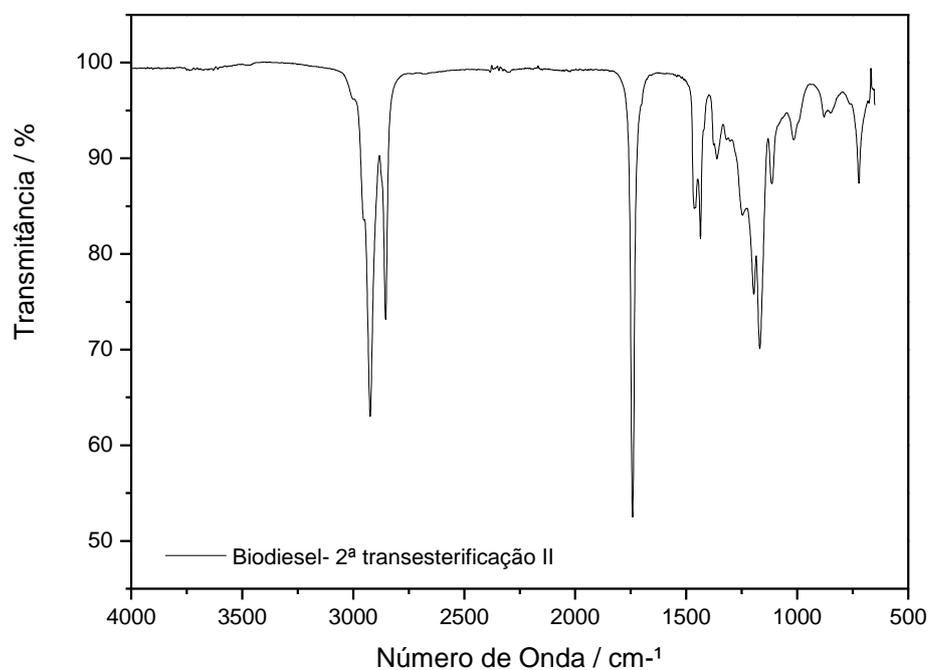


Figura 30- Espectro do biodiesel obtido no segundo momento da segunda transesterificação.