

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA AMBIENTAL

NATHAN EMANUEL MORAIS OLIVEIRA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
MACAÚBA (*Acromia aculeata*) APÓS A APLICAÇÃO DO EXTRATO
DE BAGAÇO DE MALTE COMO ANTIOXIDANTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2016

NATHAN EMANUEL MORAIS OLIVEIRA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
MACAÚBA (*Acromia aculeata*) APÓS A APLICAÇÃO DO EXTRATO
DE BAGAÇO DE MALTE COMO ANTIOXIDANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro
Ambiental, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Michelle Budke
Costa

MEDIANEIRA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE MACAÚBA (*Acromia aculeata*) APÓS A APLICAÇÃO DO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE COMO ANTIOXIDANTE

por

NATHAN EMANUEL MORAIS OLIVEIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 15:30 h do dia 30 de novembro de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Michelle Budke

Orientadora

Prof. Dr. Eduardo Eyng

Membro titular

Prof. Dr. Rafael Ariolli

Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por até aqui ter me mantido e me dado forças para caminhar, mesmo não sendo eu merecedor da sua infinita graça e misericórdia.

Aos meus pais Edmilson Barros e Cláudia Moraes, por terem sempre me ensinado no caminho em que devo andar, me dando todo o apoio e possível e realizando sacrifícios em função do meu bem.

Aos meus irmãos, Nikolas Emanuel e Túlio Emanuel, que mesmo longe nunca se esqueceram de mim e do amor que por eles tenho.

À UTFPR e seu corpo docente, excelente instituição que possibilitou minha graduação e me proporcionou experiências únicas, mesmo perante todas as dificuldades.

À minha orientadora Michele Budke pela orientação e suporte na realização desse trabalho.

À Fernanda Gato, Jeiciane, Natieli Thomaz e Fernando, que me ajudaram na realização desse trabalho.

Aos meus amigos, do Paraná e de Minas Gerais, que muito me ajudaram nessa caminhada e, mesmo perante minhas inúmeras reclamações, sempre me confortaram com uma bela cerveja e uma palavra amiga.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

NATHAN, Emanuel. **Análise da estabilidade oxidativa do biodiesel de macaúba (*Acromia aculeata*) após a aplicação do extrato do bagaço de malte como antioxidante**. 2016. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

O petróleo ainda constitui a parte majoritária da matriz energética e é matéria prima mais utilizada para a produção de combustível mais na maior parte do mundo e do Brasil. A sua utilização tem sido questionada em virtude da sua limitação quantitativa (por não ser renovável) e pelos danos ambientais causados. Nesse sentido, a utilização de fontes alternativas tem sido cada vez mais estudada. O biodiesel se apresenta como um potencial substituto total ou parcial do petrodiesel, pois pode ser obtido através de diversos vegetais e, portanto, é renovável. O processo de oxidação, porém, se apresenta como uma limitação ao uso do biodiesel, principalmente quando aplicados em motores. Diversos antioxidantes sintéticos e naturais têm sido aplicados para impedir ou retardar esse processo. Dentre os antioxidantes naturais e sintéticos, aqueles apresentam vantagem ambiental, pois podem ser extraídos de resíduos industriais, principalmente da indústria de alimentos. Para analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel, foram realizados os índices de acidez e peróxido no biodiesel não degradado, degradado com o extrato e degradado sem o extrato de bagaço de malte como antioxidante. Ainda, realizou-se a análise na região do infravermelho nesse composto. Os índices indicaram a atividade antioxidante do extrato. Assim, os índices de acidez e peróxido foram superiores no biodiesel degradado sem o extrato. Nesse mesmo sentido, a análise de espectroscopia na região do infravermelho indicou maior oxidação no biodiesel degradado sem o extrato.

Palavras chave: Biodiesel, Antioxidantes naturais, Estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

NATHAN, Emanuel. **Analysis of the oxidative stability of macaúba biodiesel (*acromia aculeata*) after the application of malte bagasse extract as antioxidant.** 2016. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Petroleum still forms the majority of the energy matrix and is the most used raw material for fuel production in the world and Brazil. Its use has been questioned because of its quantitative limitation (because it is not renewable) and the environmental damages caused. The use of alternative sources has been increasingly studied. Biodiesel presents itself as a potential total or partial substitute for petrodiesel, as it can be obtained through several plants and is therefore renewable. The oxidation process, however, presents itself as a limitation to the use of biodiesel, especially when applied in engines. Several synthetic and natural antioxidants have been applied to prevent or slow this process. The natural antioxidants have an environmental advantage, since they can be extracted from industrial waste, mainly from the food industry. The present work aims to analyze the stability of the macaúba (*Acromia aculeata*) biodiesel after the application of the malt extract as an antioxidant. Oxidative stability analysis will be performed after the application of the malt extract. The degradation in high temperature test, acid index, peroxide index and thermogravimetric analysis will be performed. It is expected to analyze the variation of the acid and peroxide index after the application of the malt extract and thus to observe its oxidative stability. In order to analyze the oxidation stability of biodiesel, the acid and peroxide indices were evaluated in non-degraded biodiesel, degraded with extract and degraded without malt bagasse extract as antioxidant. Furthermore, an analysis was performed in the infrared region of this compound. Indices indicated an antioxidant activity of the extract. Thus, the acid and peroxide indices do not have degraded biodiesel without the extract. The analysis of spectroscopy in the infrared region indicated higher oxidation without degraded biodiesel without the extract.

Key words: Biodiesel, Natural antioxidants, Oxidative stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de produção do biodiesel	21
Figura 2: Reação detalhada da transesterificação	23
Figura 3: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT e TBHQ.	26
Figura 4: Estrutura do α – Tocoferol.....	27
Figura 5: Estrutura genérica de uma molécula de flavonóide.	29
Figura 6: Estrutura molecular dos ácidos fenólicos. Ácido hidroxibenzoico (a) e ácido hidroxinâmico (b).....	30
Figura 7: determinação de atividade antioxidante do bagaço de malte.....	32
Figura 8: Palmeira com frutos da macaúba.....	33
Figura 9: Óleo de macaúba.	35
Figura 10: Evaporação do metanol	36
Figura 11: Biodiesel de macaúba.	42
Figura 12: Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido.....	43
Figura 13: Termograma da curva de TG do biodiesel de macaúba após a segunda transesterificação.	44
Figura 14: Esquema da degradação térmica do biodiesel.	45
Figura 15: Espectro do biodiesel de macaúba antes e após a degradação térmica, com a presença e sem o extrato como antioxidante.	46
Figura 16: Coloração adquirida pela amostra durante o teste de índice de acidez. ...	47
Figura 17: Mudança de cor na amostra durante o teste de índice de peróxido.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: previsão da demanda de combustíveis no Brasil, em (kgbarris/dia)	Erro!
Indicador não definido.	
Tabela 2: limites de aplicação do biodiesel.	20
Tabela 3: Massa de amostra recomendada para o índice de acidez.	38
Tabela 4: massa da amostra aplicada e precisão.	39
Tabela 5: Índice de acidez e peróxido do óleo de macaúba.	41
Tabela 6: Índice de acidez.....	47
Tabela 7: índice de peróxido	51

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
BHA	butilhidroxianisol
BHT	butilhidroxiloueno
IA	Índice de acidez
IP	Índice de iodo
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
PG	galato de propila
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
TBHO	terc-butilhidroquinona

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 Objetivos específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL.....	15
2.2 A UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA	16
2.3 O BIODIESEL NO BRASIL	18
2.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	21
2.5 OXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	23
2.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	24
2.7 ANTIOXIDANTES.....	25
2.7.1 Compostos fenólicos	27
2.7.1.1 Flavonóides.....	29
2.7.1.2 Ácidos fenólicos	29
2.7.2 O bagaço de malte e sua ação antioxidante	30
3 MATERIAL E MÉTODO	35
3.1 ORIGEM E ARMAZENAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA:	35
3.2 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA E EXTRAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE...35	
3.2.1 Extração do bagaço de malte:	36
3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA.....	36
3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	37
3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	37
3.6. TESTE ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	37
3.7 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	38
3.8 ÍNDICE DE PERÓXIDO	39
4 RESULTADOS E DISCUSÕES	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA:.....	41
4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA:.....	42
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO BIODIESEL:	42

4.4	TESTE ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO BIODIESEL DE MACAÚBA:.....	44
4.5	ANÁLISE DE ESPECTOSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO BIODIESEL DE MACAÚBA:	45
4.6	ÍNDICE DE ACIDEZ.....	46
4.6.1	Análise da estabilidade oxidativa a partir do índice de acidez	49
4.7	ÍNDICE DE PERÓXIDO:.....	50
4.7.1	Análise da estabilidade oxidativa a partir do índice de peróxido.....	53
5	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e industrial ocorrido a partir do século XVIII só foi possível a partir da utilização de recursos esgotáveis como fonte de energia, dentre eles, o petróleo. Durante muitos anos os combustíveis fósseis atenderam a demanda energética e sustentaram o modelo de produção em massa, predominante em praticamente todo o globo terrestre. Assim, pelo menos até a metade do século XX, o desenvolvimento de tecnologias se deu quase exclusivamente dependente e em função dos combustíveis fósseis.

A partir dos anos 60, os problemas causados pela utilização intensa do petróleo foram percebidos e analisados. Observou-se que o aumento da temperatura global era causado principalmente pela emissão de gases poluentes causadores do efeito estufa, principalmente o CO₂. Desse modo, o desenvolvimento de alternativas energéticas menos poluentes tornou-se urgente e necessário.

Essa revolução no panorama energético mundial foi intensificada por crises econômicas e conflitos geopolíticos entre países produtores e importadores de petróleo. Assim, muitas potências econômicas se viram forçadas a desenvolver alternativas energéticas, tendo em vista a instabilidade da insuficiência.

Fontes alternativas de energias consideradas “limpas” foram desenvolvidas para que os problemas ambientais fossem mitigados. Assim, mudou-se o foco de produção energética, adequando-se o modo de produção industrial à nova matriz vindoura. O petróleo, apesar de ainda ser majoritariamente utilizado, passou a ser substituído parcial ou integralmente.

O biodiesel surgiu como alternativa ao diesel convencional, derivado do petróleo, por ser renovável e não emitir gases causadores do efeito estufa. Desse modo, a utilização de óleos de vegetais ou gordura animal foi estudada para que, através de processos químicos, se produzisse um biocombustível de fácil acesso e com alto potencial energético, que pudesse ser utilizado puro ou misturado ao petrodiesel.

Os primeiros desafios relacionados à produção do biodiesel estão relacionados à obtenção de sua matéria prima. O cultivo de vegetais que fornecem o óleo necessário para a obtenção desse tipo de biocombustível implica no uso de

grandes áreas de plantio, requisito que se torna um problema em regiões pouco agricultáveis. Em segundo momento, o biodiesel apresenta uma limitação no seu uso, causada pela oxidação. Esse processo ocorre com maior intensidade do que no diesel convencional, tendo em vista as instaurações dos compostos que constituem os óleos vegetais.

O funcionamento de motores é fortemente afetado pela oxidação do biodiesel, tanto no rendimento quanto na sua vida útil. Quando oxidado, o biodiesel aumenta sua viscosidade, além perder seu poder de combustão e atrapalhar o desempenho dos motores.

A oxidação do biodiesel ocorre naturalmente quando em contato com oxigênio. Trata-se um processo lento que, todavia, se acelera quando o aumento da temperatura e com a incidência de luz. Assim, a oxidação se inicia no processo de produção e armazenamento e se intensifica na utilização do biodiesel em motores. O principal problema da oxidação está relacionado ao funcionamento de motores, já que o biodiesel oxidado causa entupimento e depósito nos equipamentos de injeção do motor.

Diversos antioxidantes têm sido utilizados para melhorar a estabilidade do biodiesel. Para tanto, os antioxidantes sintéticos são largamente utilizados. Recentemente, porém, antioxidantes naturais têm sido aplicados e apresentaram resultados satisfatórios. Os antioxidantes provenientes de resíduos naturais, como o malte de cerveja, apresentam a vantagem ambiental sobre o antioxidante sintético.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de macaúba (*Acromia aculeata*) após a aplicação do extrato do bagaço de malte como antioxidante.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter o biodiesel a partir do óleo da macaúba.
- Caracterizar o óleo da macaúba, a partir da realização dos índices de acidez e peróxido.
- Realizar os índices de acidez, peróxido e análise de infravermelho no biodiesel de macaúba antes e após a aplicação do extrato do bagaço de malte.
- Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de macaúba após aplicação do extrato de malte como antioxidante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível renovável obtido a partir de gorduras animais ou óleos triglicéridos de diversas espécies de vegetais, sendo que os mais comumente utilizados são a mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão e a soja (DIAS, 2007).

Esse biocombustível possui alta competitividade técnica com o diesel convencional derivado do petróleo e apresenta diversas vantagens, dentre elas: independência de reservas de petróleo, por ser um recurso renovável; alto ponto de combustão, sendo possível de ser armazenado com maior facilidade e segurança; e excelente lubricidade, fator relevante na medida em que o diesel convencional tem sido produzido com baixo teor de enxofre, o que diminui sua lubricidade, necessitando do biodiesel como componente de sua mistura (KNOTHE, 2005).

Nesse mesmo sentido discorre Mahanan (2013), ao observar que mesmo dentre os demais produtos da biomassa, o biodiesel apresenta também maior facilidade no transporte, pois não necessita de tanques resistentes à corrosão.

Porém, o biodiesel apresenta algumas desvantagens quando comparado com o petrodiesel. Economicamente, esse biocombustível apresenta maior custo de produção do que o diesel convencional. Ainda, se por um lado a utilização do biodiesel reduz a emissão da maioria dos gases causadores do efeito estufa, por outro, aumenta a emissão de óxido de azoto (NO_x), gás que contribui fortemente para o fenômeno da chuva ácida. Além disso, em regiões com temperaturas muito baixas tanto o biodiesel quanto o petrodiesel se tornam um problema, pois sofrem congelamento (GUIMARÃES, 2011).

2.2 A UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

A redução de gases causadores do efeito estufa era indicada como necessária pelo IPCC (*Intergovernmental Painel on Climate Change*) em 50% até o ano de 2100. Esse percentual era impossível se não pelo suprimento da demanda energética através de fontes consideradas limpas. Com relação às mudanças climáticas e suas consequências, convém atentar sobre a incerteza de suas causas, da interferência humana e, especificamente, da participação dos combustíveis fósseis nesse processo. Enquanto o IPCC alertava para necessidade de se substituir os combustíveis fósseis por biocombustíveis, apontando a emissão de gases de efeito estufa como causa do aumento drástico da temperatura global, pesquisadores sugerem, considerando, dentre outros fatores, temperaturas mais altas em épocas remotas, que essa alteração se deve a fatores naturais e que a atividade humana, quando muito, interfere minimamente no clima mundial. De qualquer modo, modificações no setor industrial foram realizadas tomando as mudanças climáticas como fundamento. Analogamente, no âmbito governamental, nações fomentavam essas alterações em prol de um desenvolvimento sustentável até então pouco definido. A substituição, ainda que parcial, dos combustíveis fósseis pelo biocombustível foi parte impactante nessa revolução (PRESTES, 2010).

A possibilidade de utilização do biodiesel se deu no século XIX, quando o óleo de amendoim foi utilizado no funcionamento dos primeiros motores a combustão. Posteriormente, o óleo de milho foi utilizado como matéria prima do biodiesel utilizado pela empresa Ford, nos Estados Unidos. Porém, só a partir do século XX passou a ser produzido em larga escala (TEIXEIRA; TAIOL, 2012). Ainda, a crise do petróleo de 1973 prejudicou a economia dos países exportadores de petróleo. Surgiu então a necessidade de se desenvolver energias alternativas ao combustível fóssil (RIBEIRO, 2010).

A conjuntura econômica e geopolítica também foi relevante. Feres (2010) observa que o preço do petróleo, a partir dos anos 2000, aumentou consideravelmente, principalmente se comparado com os valores da década de 80. Tampouco se previa, no início do século XXI, o aumento do preço desse tipo de combustível, tendo em vista o possível aumento na demanda e a incerteza formada em um mundo ocidental em crise em confronto com países orientais (China e Índia)

em desenvolvimento. Contribuiu também para a volatilidade no preço do petróleo as pressões políticas exercidas por países detentores desse combustível, como a Venezuela e Rússia. Portanto, a mudança do foco energético de grandes potências mundiais se fez necessária em virtude de perdas econômicas causadas por interrupções repentinas, acidentais ou propositais, do fornecimento de petróleo.

Nesse mesmo contexto, Feres (2010) ainda ressalta a diferença entre autossuficiência e segurança energética na substituição do petróleo pelo biodiesel. Metas estabelecidas para diminuir a importação e se tornar autossuficiente no atendimento doméstico de energia, fez com que políticas mal elaboradas fossem estabelecidas com o único intuito de tornar consumidores produtores de energia. Mais abrangente, porém, segurança energética se define como o acesso a recursos energéticos por preços razoáveis, considerando as dificuldades do momento e as crises vindouras nesse setor. Desse modo, a segurança energética trazida pelo biodiesel perante a crise do petróleo se deu, posteriormente, pela ciência da necessidade de junção de fatores relevantes, como: capacidade de resistir às crises externas, quebra do monopólio de suprimento, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de produção energética, dentre outros.

Importante advertir que não se pode falar, pelo menos com relação ao início desse processo, exclusivamente em substituição do petróleo por biodiesel, mas sim em compensação ou substituição parcial, de modo com que a parcela de biodiesel na produção energética mundial fosse crescente, mas sempre atrelada à utilização do combustível fóssil. No setor de transporte, por exemplo, a mistura desses dois combustíveis foi possível pelo desenvolvimento de motores *flexfuel*. Dificuldades tecnológicas ainda não superadas problematizaram a utilização do biodiesel como combustível único em veículos. Portanto, a alternativa proporcionada pelo biodiesel não foi excludente do petróleo (PRESTES, 2010).

Em virtude do aumento da produção e utilização do biodiesel, surgiu a disjuntiva entre a sua produção, ou de biocombustíveis, no geral, e a produção de alimentos. Esse confronto é causado principalmente pela falta de equilíbrio entre a produção alimentar e energética decorrente da indisponibilidade de terras e empenho produtivo em um desses dois setores. Além disso, produtores de petróleo como a Venezuela, Rússia e países árabes vem utilizando desse argumento para permanecerem no *status quo* energético. Destarte, requer-se meticoloso exame para que a produção de biodiesel não seja um empecilho ao deslocar culturas

alimentares e fazer desse novo mercado energético um problema social e ético (PRESTES, 2010).

2.3 O BIODIESEL NO BRASIL

O biodiesel foi introduzido no Brasil pela lei 11097/2005, que também o definiu da seguinte maneira:

Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna e com ignição, compreensão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

A produção do biodiesel no Brasil se deu paralelamente à experiência com o bioetanol, em 2004, quando foi implantado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que demonstrou o potencial do país na produção desse biocombustível. A Agência Nacional de Petróleo (ANP) é responsável pelas especificações técnicas e fiscalização da qualidade do biodiesel produzido no Brasil (PRESTES, 2010).

Padrões para a produção e utilização, inclusive a estabilidade à oxidação, a ser medida no Rancimat em horas, foram definidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) a partir da resolução nº 7 de 19/03/2008. Essas especificações são expostas no quadro 1. Com relação ao teor de ésteres, a ANP definiu que o biodiesel deve conter, no mínimo, 96,5% de pureza (ANP, 2008).

Características	Unidade	Limite
Aspecto		
Massa Específica a 20°C	Kg/m ³	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0
Teor de Águas máximo	mg/kg	500
Índice de acidez máximo	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre máximo	% massa	0,02
Glicerol total máximo	% massa	0,25
Mono, di, triacilglicerol	% massa	0,25
Estabilidade à oxidação	Hrs	6

Quadro 1: Características do biodiesel e métodos empregados para análise.
Fonte: Adaptado de APN (2008).

No Biodiesel Rancimat o aumento da temperatura e uma corrente contínua de ar através da amostra aceleram o seu envelhecimento. O tempo que decorre até que a oxidação ocorre a uma taxa elevada - o tempo de indução ou índice de estabilidade oxidativa (OSI) é medido (METROHM, 2010).

No Brasil, benefícios trazidos pelo biodiesel foram registrados em São Paulo: dados coletados pela Secretaria Estadual do Meio Ambiente demonstraram melhoraria na qualidade do ar quando esse combustível é utilizado para o transporte. Esse efeito positivo registado em um grande centro urbano ocorreria no restante do país caso o biodiesel abrangesse maior parte da matriz energética (PRESTES, 2010).

Já em 2008 a utilização do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litro de diesel convencional, derivado do petróleo, o que trouxe para o país uma economia de 976 milhões de dólares. A intensificação do uso do biodiesel como substituto parcial ou integral do petrodiesel fez o Brasil se destacar como o terceiro maior produtor e consumidor desse tipo de biocombustível, se sobressaindo internacionalmente nas questões ambientais, principalmente relacionadas ao clima e eficiência energética (SILVA, 2009).

Segundo Prestes (2010), o Brasil reúne condições para se destacar mundialmente na produção de biodiesel, como extensas áreas agricultáveis mal aproveitadas, diversas espécies de vegetais que podem ser utilizadas para a produção e tecnologia suficiente que garanta sustentabilidade e segurança energética. Além disso, a partir de 2008 a mistura do biodiesel ao diesel fóssil

passou a ser obrigatória, de modo a crescer proporcionalmente até 2013, quando atingiu 5%. Desse modo, apenas em 2007 a produção de biodiesel brasileira atingiu 962 milhões de litros, quantidade considerável para um setor que começara a se desenvolver apenas quatro anos atrás.

A utilização do biodiesel é regulamentada pela norma NP EM 14214: 2009. Assim, são estabelecidos limites de aplicação, conforme a Tabela 2. Dessas variáveis, a estabilidade oxidativa, a viscosidade e ponto de cetano são diretamente relacionadas ao processo de oxidação. Ainda, o índice de acidez aumenta proporcionalmente à oxidação, em virtude das pequenas cadeias de ácido formadas quando o cetano é quebrado.

Tabela 1: Limites de aplicação do biodiesel.

Característica	Limites de aplicação segundo a norma NP EM 14214:2009
Teor em ésteres metálicos de ácidos gordos (FAME) % (m/m)	> 96,5
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50-5,00
Massa volumétrica a 15°C (Kg/m ³)	860-900
Ponto de inflamação	101
Índice de cetano	>51,0
Teor em água (mg/Kg)	<500
Estabilidade à oxidação, 110°C(h)	>6
Índice de acidez (g iodo/100g)	<120
Éster metílico do ácido linoléico (% m/m)	<12,00

Fonte: Guimarães, 2011.

O Brasil apresenta vantagens climáticas para a produção de biodiesel. As altas temperaturas médias anuais, alta luminosidade, disponibilidade hídrica e alto índice pluviométrico distribuído durante todas as estações do ano, faz com que o país, em diversas regiões, tenha potencial para a produção de energia renovável a partir de biocombustíveis. Além disso, a grande extensão territorial não explorada (cerca de um terço) oferece área suficiente para o plantio de vegetais que possam ser utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel (BIODIESEL BR, 2009).

2.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Com relação ao método, o biodiesel pode ser produzido por craqueamento (processo de decomposição térmica sob pressão e com catalizadores, com o qual as frações hidrocarbônicas pesadas do petróleo são tornadas mais leves na faixa de outros combustíveis); esterificação (reação que induz a formação de ésteres); ou transesterificação (reação química pela qual o álcool do éster reagente é substituído por outro álcool) (PRESTES,2010).

Para a produção de biodiesel, é preciso que a matéria prima tenha condições mínimas de umidade e acidez. Por isso em alguns casos se faz necessário a neutralização a partir da lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio. Posteriormente, a secagem ou desumidificação retiram a umidade da matéria prima a ser utilizada. As diversas fontes de biodiesel apresentam características distintas e, portanto, os processos a serem utilizados variam conforme as propriedades do óleo vegetal ou da gordura animal (MELO, 2009). A Figura 1 esquematiza o processo mais comum de produção do biodiesel:

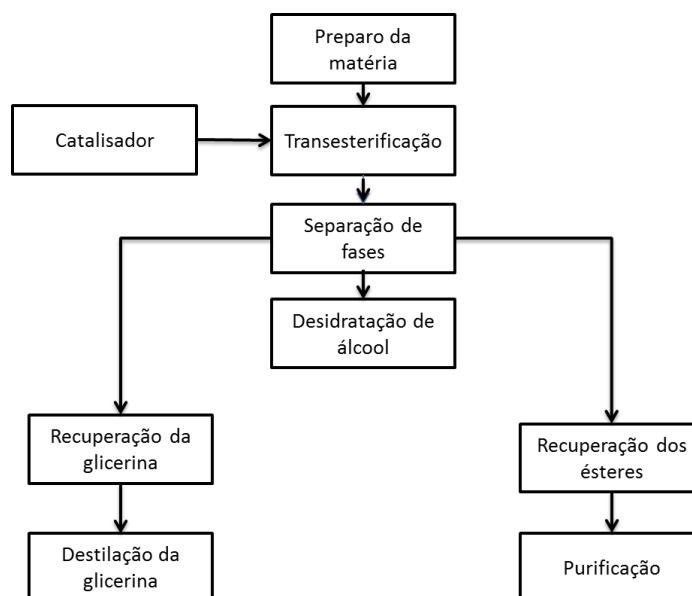


Figura 1: Processo de produção do biodiesel
Fonte: Melo (2009).

Segundo Hodge (2011), não obstante a possibilidade de utilização dos óleos vegetais diretamente nos motores a diesel, tem-se que a vida útil desses motores

diminui consideravelmente nessas condições, além de implicar em problemas de manutenção. Assim, um motor que funcionaria por 10000 horas operando com diesel convencional, duraria 600 horas com óleo de girassol e 100 horas com óleo de linhaça. Essa discrepância se dá pelo menor índice de cetano do óleo vegetal puro. Daí a necessidade de reagir o óleo vegetal com o metanol, formando um éster metílico que é um biodiesel genérico.

Esse processo aumenta o índice de cetano para 50 e diminui a viscosidade do biodiesel, tornando-a comparável à do diesel combustível convencional. Desse modo, o tempo de revisão do motor movido a biodiesel aumenta. Importante se faz ressaltar, ainda, que o óleo vegetal não é combustível legalizado para a utilização em motores, sendo necessário o seu processamento.

Em geral, os ésteres mais preparados são os ésteres de metilo, porque o metanol é o álcool mais barato para a produção (KNOTHE, 2004). No Brasil, porém, o etanol é menos caro e o éter etílico é largamente produzido. Além do metanol ou etanol, diversos outros ésteres de óleos vegetais ou gordura animal têm sido estudados e produzidos a partir de outros álcoois com baixo peso molecular, conforme seu potencial produtivo e suas propriedades como biodiesel. O etanol e o metanol, porém, já apresentaram resultados satisfatórios e propriedades necessárias para a produção de biodiesel, como baixo ponto de ebulição (65°C e 78,5°C) e baixo peso molecular (MELO, 2009).

Maganan (2013) aponta para uma possibilidade pouco explorada de produção do biodiesel é através de algas que se proliferam em ambientes aquáticos ricos em nutrientes, como estações de tratamento de água. Essas algas apresentam teor de óleo de 50%. Esse percentual proporciona uma produção que ultrapassa 40000 L acre⁻¹ por ano, enquanto o óleo de soja ou dendê produzem, respectivamente, 200 e 2500 L acre⁻¹ por ano. Outro fator favorável à utilização dessas algas é a possibilidade de cultivá-las em terras não agricultáveis, desde que haja oferta hídrica adequada.

A transesterificação do biodiesel pode ocorrer por meio básico ou ácido, sendo que a primeira é o processo mais prevalente e oferece as seguintes vantagens: ocorre em baixa temperatura e pressão, possui eficiência de conversão em 98%, a conversão se dá diretamente e sem compostos intermediários, não há necessidade de material especial no reator para a produção (HODGE, 2011). Na indústria, a produção do biodiesel se dá em batelada através da combinação do

óleo, álcool e catalisador em um reator durante o período de aproximadamente uma hora, na temperatura de 60°C. Em seguida, o produto passa por um processo de remoção do glicerol dos ésteres metílicos. A reação detalhada da transesterificação é indicada na Figura 2:

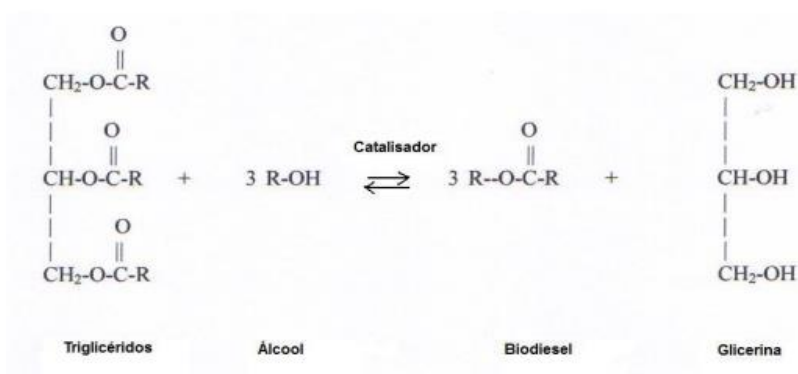


Figura 2: Reação detalhada da transesterificação
Fonte: Guimarães (2014)

2.5 OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode sofrer diferentes tipos de oxidação, como a hidrólise, oxidação enzimática, foto-oxidação e termo oxidação e auto oxidação. A auto oxidação é a mais comum. Por serem insaturados, os óleos vegetais são suscetíveis de oxidação, que se dá pelo contato com o oxigênio do ar. Esse processo independe de qualquer outro reagente externo e, portanto, é denominado auto oxidação. Trata-se de uma série de reações livres que se iniciam e se propagam após radicais livres reagirem com o metileno (CH₂), grupo que possui duplas ligações adjacentes. É por isso que a oxidação do biodiesel é proporcional a sua insaturação (KNOTHE, 2004).

A auto oxidação do biodiesel se divide em três etapas: iniciação, propagação e término. Na iniciação ocorre a eliminação do átomo de hidrogênio do carbono metílico adjacente à instauração, formando os radicais livres. Esses radicais ficam sujeitos à ação do oxigênio, se transformando em peróxidos e hidroperóxidos na etapa de propagação. Por fim, ocorre a reação entre dois radicais, que ocasiona a formação de produtos secundários mais estáveis, como álcoois, aldeídos e ácidos (RAMALHO, 2006).

Conforme Gerpen (2004), apesar de não necessitar de um iniciador externo, a intensidade da oxidação do biodiesel é diretamente relacionada a fatores como temperatura, luz e presença de outros metais na reação. O tempo gasto para que o biodiesel se oxide totalmente é denominado idade do biodiesel. Esse período possui efeitos diretamente relacionados ao funcionamento de motores, já que seu funcionamento depende das características desse tipo de biocombustível, que são alteradas pela oxidação.

Existem vários métodos de determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Os mais comuns são o B100 por Rancimat e o teste acelerado em estufa. O Rancimat é um aparelho da empresa Methrom AG e é próprio para medir a estabilidade oxidativa de compostos (MONYEM, 1998).

Cine et al. (2012) compararam a utilização desses dois testes e concluíram que o teste acelerado apresenta vantagem ao Rancimat pois utilizam temperaturas que mais se assemelham às condições de estocagem e utilização do biodiesel em motores. O teste realizado no Rancimat indica o tempo de indução, que é definido como tempo gasto para que a oxidação do biodiesel aumente bruscamente.

2.6 PROBLEMAS CAUSADOS PELA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Monyem (2001) estudou os efeitos da oxidação no biodiesel. Um desses efeitos é no seu valor de peróxido. O peróxido, quando quebrado pelo processo de oxidação forma aldeídos, cetonas e, finalmente, pequenas cadeias de ácidos. Essa quantidade de ácido formada é prejudicial ao biodiesel no que diz respeito ao seu funcionamento em motores.

A oxidação do biodiesel causa efeitos adversos na performance dos motores. Testes foram realizados com biodiesel, a base de soja, oxidado e não oxidados, a fim de quantificar esses resultados no funcionamento de um motor. Assim, observou-se que oxidação do biodiesel causou obstrução dos bicos injetores e filtro de óleo, formação de precipitados no motor e comprometimento de sua durabilidade. Todavia, o biodiesel a base de soja possui alto índice de insaturação, o que não ocorre com os demais vegetais como, por exemplo, o girassol (MONYEM, 2001).

A viscosidade do biodiesel também prejudica o funcionamento de motores, sendo uma das propriedades mais influenciadas pela oxidação. Assim, Monyem (2001) também realizou testes com combustíveis com diferentes concentrações de biodiesel (20%, 50% e 100%) e duas faixas de temperatura (25°C e 100°C). As amostras com maior percentual de biodiesel e expostas às temperaturas de 100°C apresentaram maior oxidação e, portanto, menor tempo de vida útil do biodiesel. Esse fator se torna relevante quando se leva em consideração as altas temperaturas nos motores de veículos e máquinas que utilizam o biodiesel para funcionamento.

2.7 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são substâncias que possuem a capacidade de inibir ou atrasar a oxidação, podendo ser de origem natural ou sintético. Comumente, no biodiesel, se utiliza o antioxidante sintético, tendo em vista que apresentam melhores resultados e podem ser utilizados em concentrações inferiores. Porém, cada vez mais a utilização de antioxidantes naturais tem sido estudada, tendo em vista que a sua produção é ambientalmente viável por ser proveniente de vegetais. A atuação do oxidante no biodiesel pode se dar através da remoção ou diminuição da concentração de oxigênio presente, ou pela remoção de espécies que reagem com o oxigênio. Ainda, pode ocorrer a remoção de íons metálicos e sequestro de radicais livres, que são responsáveis por iniciarem a reação (GUIMARÃES, 2011).

Dois motivos principais fizeram com que os antioxidantes naturais fossem analisados como alternativa aos antioxidantes sintéticos. O primeiro possui relação com a possível toxicidade dos antioxidantes sintéticos, ainda que sejam regulamentados e limitados quanto à sua concentração e níveis de ingestão diária. A segunda razão é econômica e ambiental: antioxidantes naturais apresentam menor custo quando são extraídos de resíduos que, inicialmente, seriam descartados (LEMOS et al., 2011).

Os antioxidantes apresentam a vantagem de causarem pouca ou nenhuma modificação nas características do composto sobre o qual são aplicados. Assim, quando aplicados em alimentos, por exemplo, não modificam o sabor. Tampouco interferem significativamente no odor e na cor. Essas vantagens concederam aos

antioxidantes, tanto sintético como naturais, ampla utilização nos setores industriais, com destaque a indústria alimentícia (TIVERON, 2010).

Segundo Ramalho (2006), os antioxidantes sintéticos mais utilizados são o BHA (butilhidroxianisol), BHT (butilhidroxiloueno), PG (galato de propila) e TBHQ (terc-butilhidroquinona), representados na Figura 3. Por serem sintéticos, esses antioxidantes podem apresentar toxicidade e por isso, no Brasil, são regulamentados pela ANVISA. Para a utilização na indústria alimentícia foram aprovados dentro de um limite seguro de ingestão diária (GODOY, 2013).

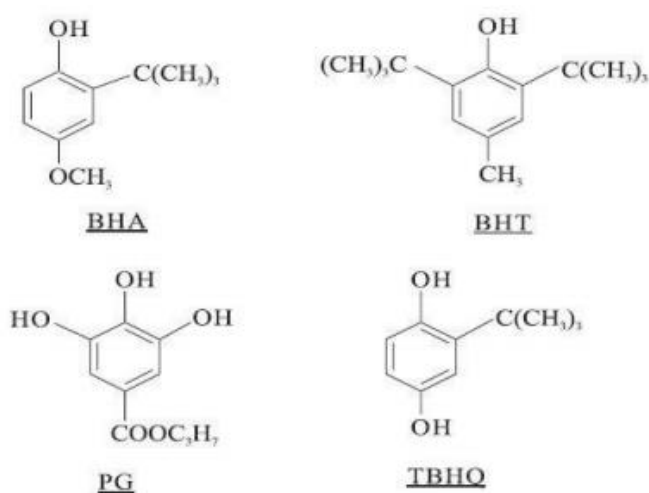


Figura 3: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, PG e TBHQ.
 Fonte: Ramalho e Jorge (2006)

De acordo com Guimarães (2011), os antioxidantes naturais estão presentes no próprio óleo vegetal do qual se origina o biodiesel, trata-se dos tocoferais, que possuem em sua cadeia quatro isômeros ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). Porém, estudos realizados indicaram que esses antioxidantes não apresentam resultado significativo na estabilidade oxidativa do biodiesel e, portanto, não são úteis para sanar o problema resultante da utilização desse biocombustível das mais diversas formas. Todavia, Silva et al (2010) testou a utilização do biodiesel de mamona como antioxidante ao biodiesel de soja e obteve resultados satisfatórios corroborados pelo índice de iodo, que indica o número de insaturações do biodiesel e, portanto, sua tendência a sofrer oxidação.

Nesse mesmo sentido, Tardem et al. (2012) testou o refino de óleo de girassol como antioxidante do biodiesel, obtendo resultados poucos significativos. Assim,

existe a possibilidade de obter óleo de girassol com melhor estabilidade oxidativa a partir de processos de produção mais favoráveis, com a utilização de óleos recém refinados, tendo em vista que sua neutralização é fator que aumenta a oxidação.

Ainda, o biodiesel produzido a partir da gordura animal não apresenta esses antioxidantes naturais. O α – Tocoferol é o antioxidante natural que predomina nos óleos vegetais, possui um peso molecular de 430,71 g/mol (GUIMARÃES,2011). A sua fórmula molecular está representada na Figura 4:

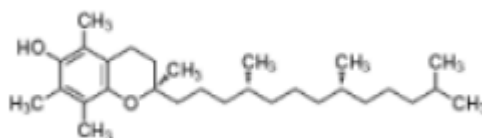


Figura 4: Estrutura do α – Tocoferol
Fonte: Guimarães (2011).

2.7.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são definidos como compostos químicos que possuem anel aromáticos contendo no mínimo um substituinte hidroxílico (SARTORE, 2012).

As plantas como frutas, vegetais e cereais possuem compostos fenólicos, que são sequestradores de radicais livres e, por isso, agem como antioxidantes. Os compostos fenólicos podem ser ácidos simples, ácidos fenólicos, antocianinas, derivados de ácidos cinâmico e flavonoides, sendo essa última classe a mais encontrada nos vegetais. O grau e posição de hidroxila determinam a capacidade desses compostos de sequestrarem radicais livres e, assim, atrasarem ou inibirem o processo de oxidação. Além disso, outros fatores influenciam na atividade de sequestro de radicais livres, como polaridade, solubilidade, potencial de redução e estabilidade do fenólico. Para a utilização do vegetal como antioxidante no biodiesel é necessário determinar o seu nível de fenólico, tendo em vista que o mesmo varia conforme a maturidade, tecido, condições de crescimento e estocagem da planta (ROSA,2014).

Os compostos com baixos pesos moleculares podem ser facilmente sintetizados pelas plantas a partir de um mecanismo denominado metabolismo secundário. Por vezes esse processo pode ser fundamental para o metabolismo vegetal (DE LUCA e ST PIERRE, 2000). Portanto, não mais se descarta a importância e especificidade desses mecanismos no funcionamento vital dos vegetais e não são, desse modo, considerados erros ou produtos resultantes das reações que ocorrem no metabolismo principal. A função dos mecanismos secundários têm sido atribuída principalmente à relação entre vegetais e outros organismos (ROCKENBACH,2008).

Os compostos fenólicos são resultantes desses metabolismos secundários e formam um grupo de diversas moléculas químicas simples e de alto grau de polímeros. Essas moléculas podem ser encontradas nos vegetais sem sua forma livre ou ligadas a açúcares e proteínas. Por isso na maioria das plantas os compostos fenólicos possuem a importância para o crescimento e reprodução. Ainda, conferem durabilidade à madeira. (BRAVO, 1998).

Conforme Taiz e Zeiger *apud* Sartore (2012), os fenóis vegetais apresentam um grupo de aproximadamente 10000 compostos, muitos solúveis apenas em água e outros insolúveis. Importante apontar para a multifuncionalidade desses compostos, principalmente os flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos e ligninas. Esse fator se dá principalmente de sua estrutura extremamente maleável.

Durante muito tempo as propriedades benéficas dos compostos fenólicos foram ignoradas, principalmente porque apresentam componentes antinutricionais e contrários ao metabolismo humano. Todavia, se reconhece, atualmente, as propriedades antioxidantes desses compostos, colocando-os em um novo panorama perante os benefícios que podem trazer à saúde humana (KAUR E KAPOOR, 2001).

A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos possui relação direta e proporcional ao número de arranjo dos grupos hidroxilas. Assim, o composto doará mais elétrons ou hidrogênios no processo de inibição da reação oxidativa quanto mais números de hidroxilas estiverem presentes (BARREIROS et al, 2006).

2.7.1.1 Flavonóides

Conforme Zuanazzi e Montanha (2003), os flavonóides formam o maior grupo de fenólicos que são encontrados nos vegetais e ocorrem principalmente em plantas superiores, pois são necessários para a coloração dos frutos e flores. Porém, estudos identificaram a sua presença em algas e fungos, mas em menor quantidade.

Trata-se de um composto com peso molecular baixo, formado por 15 átomos de carbono. Ainda, os dois anéis aromáticos presentes na estrutura são ligados por uma ponte constituída de carbonos. Algumas classes de flavonóides podem apresentar variações com relação à presença de um terceiro anel aromático. A Figura 5 representa a conFiguração de uma molécula genérica de flavonóide.

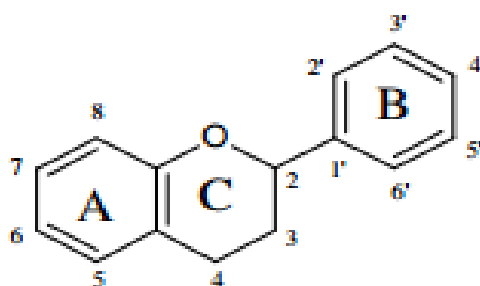


Figura 5: Estrutura genérica de uma molécula de flavonóide.

Fonte: Rockenbach (2003).

Ainda conforme ROCKENBACH (2003), a capacidade oxidante de um composto flavonóide está diretamente relacionada com o número e posição dos grupos de hidrogênio e com a presença de elétrons nos anéis. Além disso, os grupos de hidroxilas nas posições 3,4 e 5 do anel B intensifica o processo de oxidação quando flavonóide é aplicado, se comparado à aplicação dos outros compostos fenólicos.

2.7.1.2 Ácidos fenólicos

Comumente, a designação ácidos fenólicos indica compostos fenólicos que possuem em sua constituição ácidos carboxílicos como grupos funcionais. Os ácidos fenólicos se dividem em dois grupos que se diferem na sua estrutura: ácidos hidrobenzóicos e ácidos hidrocínâmicos. O primeiro tem sua estrutura básica C6-C1 e apresenta hidroxilação do carbono 4 do ácido benzóico, conforme a Figura 6. A forma mais encontrada do ácido hidroxibenzóico é o ácido gálico. Por sua vez, o ácido hidroxicinâmico apresenta estrutura C6-C3 (Figura 8b) e sua hidroxilação é no carbono 4 do ácido cinâmico. Com relação a esse grupo, o ácido caféico e ferúlico são comumente encontrados na natureza (MELO, 2010).

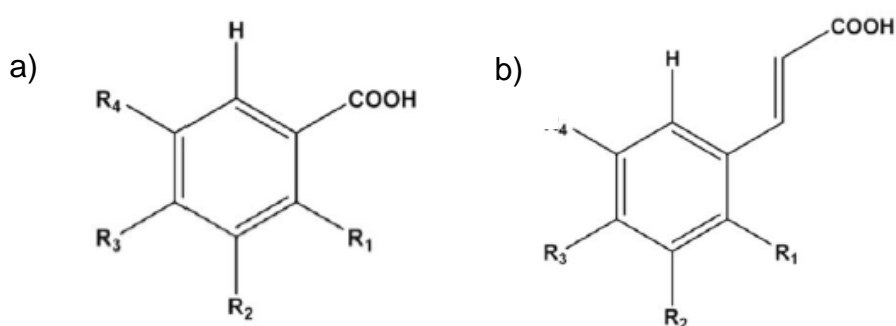


Figura 6: Estrutura molecular dos ácidos fenólicos. Ácido hidroxibenzóico (a) e ácido hidroxicinâmico (b)
Fonte: Melo (2010). Adaptado.

Os ácidos fenólicos podem, ainda, se ligar uns com os outros ou com os demais compostos, formando combinações importantes e comumente encontradas por formação natural, como o ácido caféico associado a um álcool-ácido cíclico, originando o ácido clorogênico. Essa capacidade faz com que os ácidos fenólicos, como antioxidantes, estejam em diversas formas e apresentem capacidades no retardamento ou inibição do processo oxidativo distintas (SOARES,2002).

2.7.2 O bagaço de malte e sua ação antioxidante

O bagaço de malte ou polpa de cervejeira é resultante do processo inicial da fabricação de cerveja e, portanto, é gerado o ano inteiro em grandes quantidades. No Brasil, utiliza-se o malte da cevada como matéria prima na indústria de fabricação de cerveja. Todavia, importante ressaltar que malte é um termo genérico

que designa a matéria prima que resulta da germinação de qualquer cereal, como centeio ou trigo. O malte é obtido após a colheita, limpeza e classificação da cevada em peneiras com diâmetro de passagem de 2,5 a 2,0 mm. Após esse processo, o grão fica em estado de dormência durante aproximadamente 5 semanas, quando então passa pela maltagem, processo de germinação controlada que objetiva aumentar o teor enzimático dos grãos (ROSA, 2014).

A maltagem se divide em quatro etapas: maceração, germinação, secagem e crivagem. A maceração ocorre em tanques de hidratação e é um processo que concede umidade aos grãos, hidratando-os. Essa etapa dura de 2 a 5 dias e confere aos grãos umidade de 35 a 50%, porcentagem determinante para a germinação. A germinação ocorre em tanques germinadores e tem por objetivo desenvolver enzimas e modificar o amido, tornando-o mais macio e solúvel. As condições de temperatura, umidade e aeração são controladas e o processo é interrompido tão logo o grão tenha iniciado o processo de criação de uma nova planta. A próxima etapa (secagem) ocorre em temperaturas de 20 a 100°C e visa manter o sistema enzimático do malte. Por fim, o malte é separado da radícula e do caulículo por uma operação denominada crivagem. As radículas e os caulículos são destinados a fábricas de ração (PORTO, 2011).

A capacidade do bagaço de malte como antioxidante foi analisada por Rosa (2014). Assim, na composição de ácidos graxos predominam os insaturados, sendo eles: ácidos oleico, linoleico e linolênico. Os ácidos saturados presentes são o ácido palmítico e, em quantidade quase insignificante, o ácido esteárico. Ainda, observou-se que o bagaço de malte possui compostos bioativos determinantes para a sua capacidade antioxidativa. Os compostos flavonoides, catequinas e ácido fenólico foram observados em quantidades consideráveis. A atividade antioxidativa do bagaço de malte mais favorável foi obtida pelo método DPPH (baseado na captura do radical DPPH 2,2-difenil-1-picril-hidrazil por antioxidantes), sendo proporcional a sua concentração e é indicada pela Figura 7.

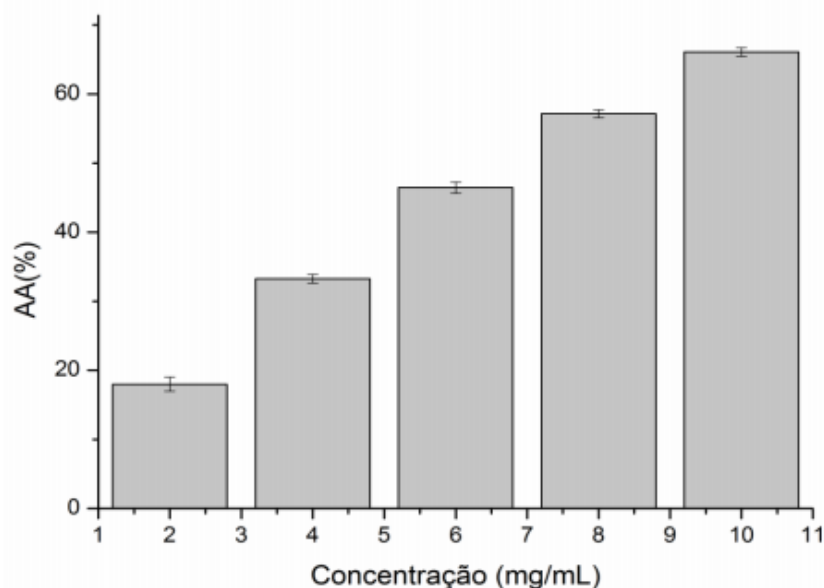


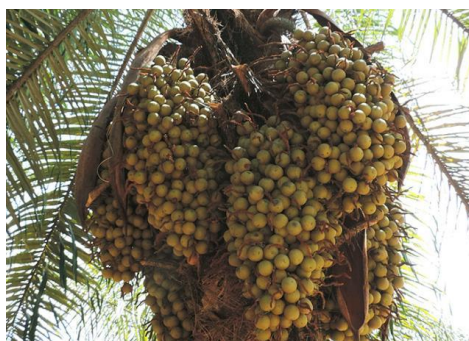
Figura 7: determinação de atividade antioxidante do bagaço de malte
Fonte: Rosa (2014)

Esses valores são corroborados pelos estudos de Freitas (2006) que encontrou valores consideráveis de compostos fenólicos pelo método DPPH ao compará-lo com o método ABTS, que utiliza o radical ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico. Assim, observou a capacidade antioxidativa do malte e sua aplicabilidade nos processos de oxidação.

2.8 A MACAÚBA E SEU POTENCIAL COMO MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL:

A macaúba (*Acromia aculeata*) é uma palmeira que pode alcançar 25 metros de altura. Esse tipo de planta pode ser encontrado em quase todo território nacional e seu fruto é de extrema importância para a fauna nativa, alimentando aves e mamíferos, principalmente roedores. Os frutos da macaúba se apresentam em cachos e produzem óleo, o qual é extraído e possibilita a produção do biodiesel. Além da produção de biodiesel, o óleo do fruto é utilizado para a produção de alimentos como sorvete, bolo, pães e de bebidas, pois é rico em vitamina A (LORENZI; NEGRELLE, 2006).

O fruto do qual o óleo é extraído é esférico, ligeiramente achatado e com diâmetro de 3 a 6 cm. A casca possui espessura de 1 a 2 mm, sendo rígida e quebradiça. Especificamente, o óleo é extraído da poupa, de cor amarelo forte. No endocarpo é possível encontrar uma ou duas amêndoas. Assim, dois tipos de óleos são obtidos: o óleo com perfil graxo saturado e o óleo da amêndoa, saturado. Os frutos são consideravelmente oleaginosos, com teor de óleo de 50-60% em base seca e 20-25% em base úmida. Em virtude dessa característica, a produtividade de frutos por hectare de macaúba pode atingir 6000 kg (PEREIRA et al.,2014).



**Figura 8: Palmeira com frutos da macaúba.
Fonte: Embrapa (2014).**

A extração do óleo de macaúba é feita por prensagem dos frutos, coletados após queda natural do cacho e, em geral, armazenados de forma imprópria. Estes fatores contribuem para a baixa qualidade do óleo comercializado no cerrado brasileiro. O óleo da polpa é rico em ácidos graxos insaturados e pelas dificuldades associadas à colheita e ao processamento sua acidez é muito elevada restringindo seu uso como alimento (NASCIMENTO et al, 2009).

De acordo com Pereira et al. (2014), as características físico químicas da matéria prima são fundamentais para determinar a possibilidade e viabilidade da produção de biodiesel. Esses valores são indicados no quadro 2. Além disso, conforme a variabilidade desses fatores, também varia o método de produção e extração. Desse modo, o índice de acidez é determinante no óleo de macaúba, indicando a transesterificação por catálise homogênea como melhor método de produção de biodiesel.

Parâmetro	Valor
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,03 ± 0,18
Índice de acidez em ácido oléico (%)	2,02 ± 0,08
Teor de umidade (%)	0,27 ± 0,05
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	40,04 ± 0,95

Quadro 2: propriedades físico químicas do óleo da polpa de macaúba
Fonte: Pereira et al., 2014

O elevado teor de óleo combinado com a alta produtividade de frutos de 15 toneladas por hectares, em média, faz com que a macaúba apresente potencial para a produção de biodiesel e conseqüente levante na economia nacional nesse setor. Assim, o estudo desse vegetal para aprimorar sua produção de óleo deve ser estimulado. A biotecnologia genética apresenta, nesse sentido, ferramentas de modificações a serem analisadas para que, se possível, aumentar a produtividade de óleo no fruto da macaúba (NOBRE et al., 2014).

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 ORIGEM E ARMAZENAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA:

O óleo da amêndoa da macaúba foi obtido comercialmente através de uma comunidade localizada em Montes Claros – MG. A Figura 9 apresenta o óleo de macaúba.



Figura 9: Óleo de macaúba.

Após a entrega, o óleo foi envolvido em papel alumínio e armazenado sob o abrigo da luz.

3.2 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA E EXTRAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

O bagaço do malte foi obtido de uma cervejaria em Medianeira-PR. Trata-se de malte de cerveja do tipo pilsen.

O resíduo da produção de cerveja foi seco em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 horas. Em seguida, foi armazenado em embalagem de polietileno a vácuo, ao abrigo da luz e a aproximadamente -20°C, até a realização dos experimentos.

3.2.1 Extração do bagaço de malte

Para a extração do bagaço de malte, pesou-se 60 g do bagaço e deixou-se repousar em 500 ml de metanol, durante dois dias. Após esse período, o metanol foi recolhido e colocou-se nova quantidade. Esse processo foi realizado por dois dias, de modo com que o metanol recolhido fosse armazenado sob abrigo da luz. Em seguida, foi realizada a evaporação do metanol em um rotoevaporador, conforme a Figura 10.



Figura 10: Evaporação do metanol

3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA

A transesterificação do óleo de amêndoa da macaúba foi realizada através da catálise ácida.

Em um balão de fundo redondo acoplado com um condensador de refluxo, foi adicionado 100 g de óleo e 20 ml de metanol. Essa mistura foi aquecida até a temperatura de 65°C. Em seguida, foi adicionado 11,5 g de ácido p-tolueno sulfônico em 35 ml de metanol. Essa quantidade de ácido adicionada representou 11,5% em relação à massa de óleo. A mistura foi adicionada ao balão que, por sua vez, foi colocado em sistema de refluxo e agitação magnética até que se atinja a reação. A mistura foi deixada em temperatura de 65 ° C e agitação magnética por 6 horas.

Posteriormente, a mistura do balão foi transferida para um funil de separação e repousada durante 24 horas para que a separação de fases ocorra. A fase menos densa (glicerina) foi escoada e a fase mais densa (biodiesel), submetido a duas lavagens com 200 ml de água destilada e aquecida a 50°C. A possível quantidade residual de água e metanol presente no biodiesel foi eliminada através do aquecimento a 65°C, por 30 minutos, em um destilador.

3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises de espectroscopia de infravermelho no biodiesel de macaúba foram realizadas em um espectrofotômetro PerkinElmer Frontier, utilizando módulo ATR. O aparelho pertence à Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram executadas em um termoanalisador da marca PerkinElmer, modelo STA 6000. Assim, acondicionou-se a amostra em um cadinho e aqueceu-se de 50 até 600 ° C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹, a taxa de aumento da temperatura foi de 30° C por minuto.

3.6. TESTE ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Adicionou-se 800 mg do extrato do bagaço de malte em 10 ml de metanol e, dessa solução, 1 ml foi adicionado à 45 g do biodiesel.

Após a dissolução, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo, que foi aquecido em chapa de aquecimento até a temperatura de 150°C. Nas juntas

do balão foram acoplados um termômetro, um condensador e um tubo borbulhador, sendo este, ainda, conectado a um sistema composto por dois lavadores de gases, um contendo sílica e outro contendo ácido sulfúrico concentrado. O lavador contendo ácido sulfúrico foi ligado a um motor de aquário que funcionava como fonte de ar a ser injetada na amostra.

Esse teste teve duração de 6 horas. Em seguida, as amostras foram analisadas.

3.7 ÍNDICE DE ACIDEZ

O teste de índice de acidez foi realizado conforme a metodologia baseada no método da American Society for Testing and Materials (ASTM D-664). Assim, a um erlenmeyer de 125 ml foi adicionado uma massa da amostra do biodiesel com antioxidante, conforme a Tabela 3, 25 ml de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (com razão volumétrica de 2:2) e 2 gotas de fenolftaleína.

Tabela 2: Massa de amostra recomendada para o índice de acidez.

Número ácido	Massa da porção de teste, 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: ASTM D664 (adaptado).

O cálculo para o índice de acidez é expresso por:

$$IA = V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,11 / m$$

Onde:

IA: índice de Acidez em mgKOH/g

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

N_{KOH} : normalidade do hidróxido de potássio

m: massa da amostra em gramas

Em seguida, foi feita a titulação da amostra com uma solução de hidróxido de potássio 0,1 molar, até que amostra adquirisse uma coloração rosa. O volume gasto da solução titulante foi anotado e um ensaio em branco realizado.

3.8 ÍNDICE DE PERÓXIDO

A metodologia para a análise do índice de peróxido foi realizada com base no método da American Oil Chemists Society, AOCS CD 8b-90, descrito por Fiebig (2003). Assim, em um erlenmeyer foi adicionado uma massa da amostra de acordo com a Tabela 4, descrita no método, e 25 ml da solução de ácido acético e 1 ml da solução saturada de iodeto de potássio.

Tabela 3: massa da amostra aplicada e precisão.

Valor de peróxido esperado (meq/kg)	Massa da amostra (g)	Precisão +- (g)
0 a 12	5.0 a 2.0	0.01
12 a 20	2.0 a 1.2	0.01
20 a 30	1.2 a 0.8	0.01
30 a 50	0.8 a 0.5	0.001
50 a 90	0.5 a 0.3	0.001

Fonte: FIEBIG (2003). (Adaptado)

O cálculo para o índice de peróxido foi realizado pela equação:

$$IP = [(V_a - V_b) \cdot C \cdot f \cdot 100] \div m$$

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

Posteriormente, a amostra permaneceu ao abrigo de luz por 10 minutos e adicionou-se: 75 ml de água destilada e 2 ml de solução de amido 1%. O iodo liberado na amostra foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio com concentração de 0,1 M. Isso fez com que a coloração azul desaparecesse. Desse modo, o volume gasto foi anotado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA

As análises de índice de peróxido e acidez foram realizadas para a caracterização do óleo de macaúba antes da transesterificação. Os valores dos índices de acidez e peróxido no biodiesel de macaúba são apresentados na Tabela 5.

Tabela 4: Índice de acidez e peróxido do óleo de macaúba.

Análise	Valor do Índice
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	7,56
Índice de Peróxido (meg Kg ⁻¹)	4,56

O índice de acidez encontrado no óleo de macaúba é superior ao determinado por alguns outros autores. Melo (2012) encontrou um índice de acidez de 4,16 mg KOH.g⁻¹. Enquanto Melo (2010) obteve um índice de acidez ainda menor, de 0,82 mg KOH.g⁻¹.

Porém, alguns autores encontraram índices de acidez extremamente altos no óleo de macaúba. Silveira (2007) encontrou no óleo da polpa um índice de acidez de 94,11 mg KOH.g⁻¹. Valor considerável também foi encontrado por Almeida (2007) de 59,9 mg KOH.g⁻¹.

Com relação ao índice de peróxido do óleo de macaúba, o valor obtido, de 4,56 mg KOH.g⁻¹ é superior à de alguns autores, como de Almeida (2007). Porém, Silveira (2014) encontrou no óleo da polpa de macaúba um índice de 24,8.

Diversos fatores podem influenciar no aumento do índice de acidez e peróxido do óleo de macaúba, como tempo de armazenamento, local e método de colheita e amadurecimento do fruto. Esses fatores podem explicar as diferenças dos índices de acidez e peróxido encontrados na literatura. Assim, o óleo utilizado no presente

trabalho se encontrava armazenado por tempo considerável, o que pode ter aumentado o índice de acidez e peróxido.

4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA

A reação de transesterificação do biodiesel durou 6 horas, sendo a temperatura, nesse processo, controlada.

Após transesterificação do óleo de macaúba, o biodiesel continuou com coloração semelhante ao óleo, mas diminuiu a viscosidade. A Figura 11 apresenta o biodiesel produzido.



Figura 11: Biodiesel de macaúba.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO BIODIESEL

A análise termogravimétrica objetiva analisar o comportamento térmico do biodiesel após a transesterificação. Desse modo, é possível determinar a taxa de conversão de ésteres no biodiesel, pois 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 12.

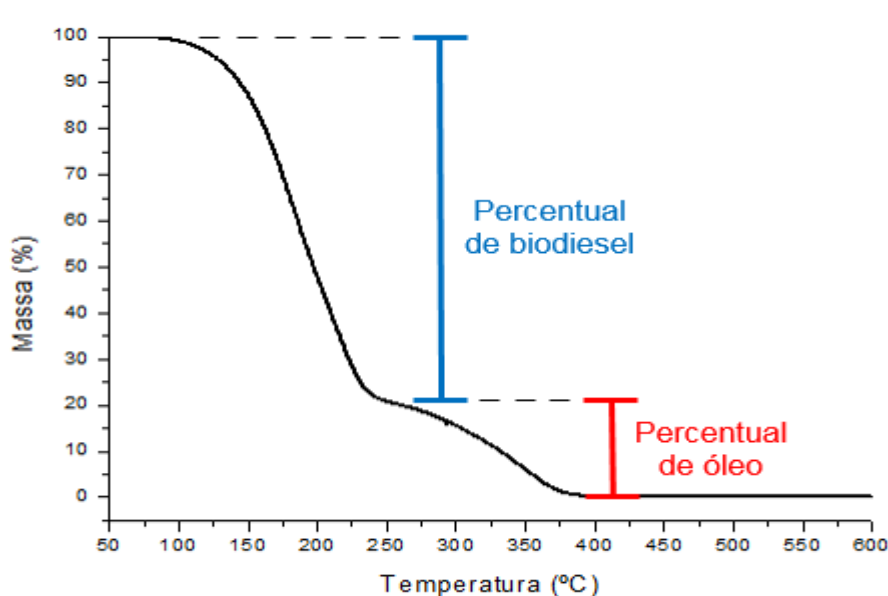


Figura 12: Termograma hipotético para ilustração da metodologia empregada para a determinação do percentual de conversão do biodiesel produzido.

Fonte: Gato (2015)

O biodiesel é mais volátil que o óleo de amêndoa da macaúba, desta forma, é possível relacionar o óleo que não foi convertido em ésteres metílicos, determinando o teor de éster por meio da perda de massa verificada no primeiro e no segundo evento.

O perfil termogravimétrico do biodiesel de macaúba é representado pela Figura 13.

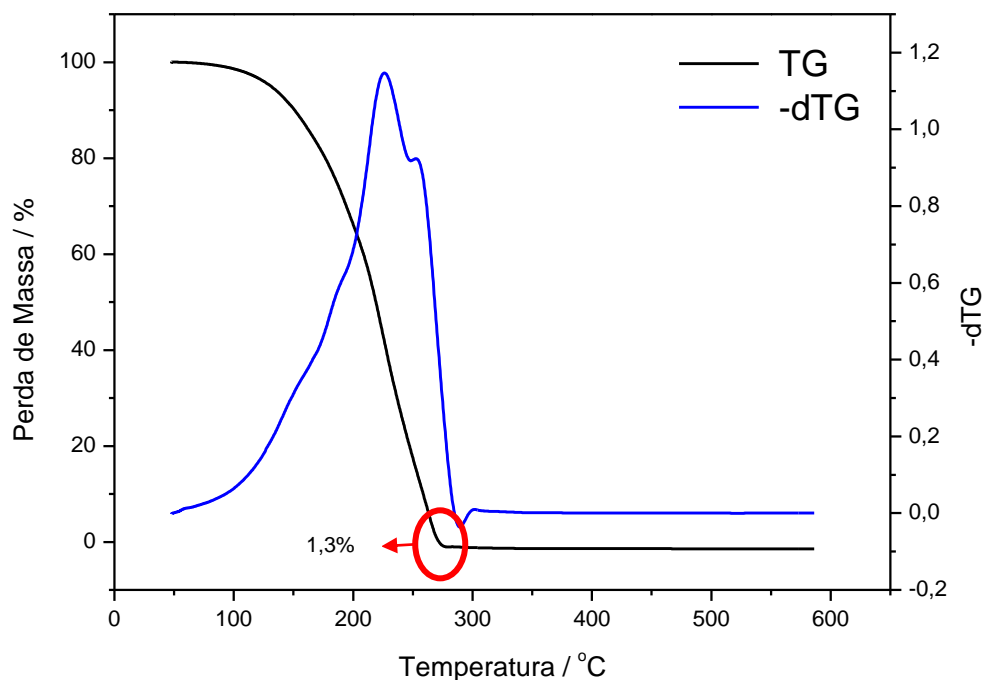


Figura 13: Termograma da curva de TG do biodiesel de macaúba após a segunda transesterificação.

O termograma indica que a transesterificação do óleo de macaúba foi eficiente, com teor de 98,7 %. Desse modo, atende ao padrão requisitado pela legislação brasileira, ANP, de 96,5%. A porção que não foi convertida equivale a 1,3%.

Portanto, o óleo de macaúba se apresenta como potencial matéria prima para produção de biodiesel, e a catálise ácida para a transesterificação se revela eficiente.

4.4 TESTE ACELERADO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO BODIESEL DE MACAÚBA

A degradação térmica do biodiesel se deu com a utilização de ácido sulfúrico. O esquema de degradação térmica é representado pela Figura 14. Assim, a

temperatura foi controlada, objetivando que todas as amostras degradassem sob as mesmas condições de temperatura.

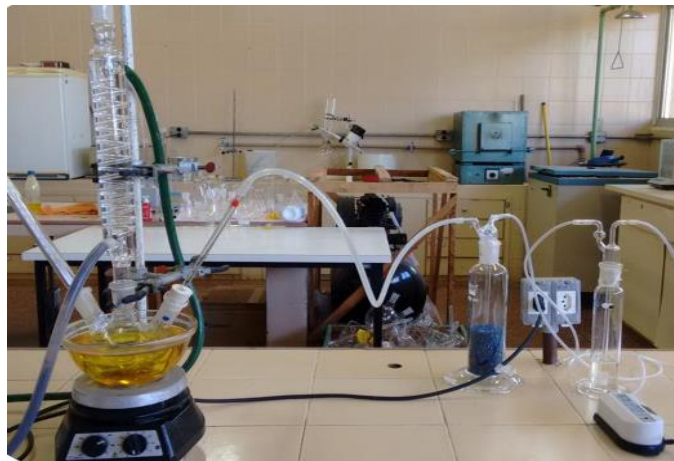


Figura 14: Esquema da degradação térmica do biodiesel com frasco contendo sílica, ácido sulfúrico concentrado e injeção de ar a partir de uma bomba de aquário.

4.5 ANÁLISE DE ESPECTROSCÓPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO BIODIESEL DE MACAÚBA

As análises de espectroscopia de infravermelho objetivaram analisar as bandas presentes e a diferença nos espectros do biodiesel antes e após o processo de degradação térmica, sendo que após a degradação foram analisados o biodiesel com e sem o extrato do bagaço de malte como antioxidante.

Conceição et al. (2007) 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. A Figura 15 representa a diminuição da densidade nas bandas.

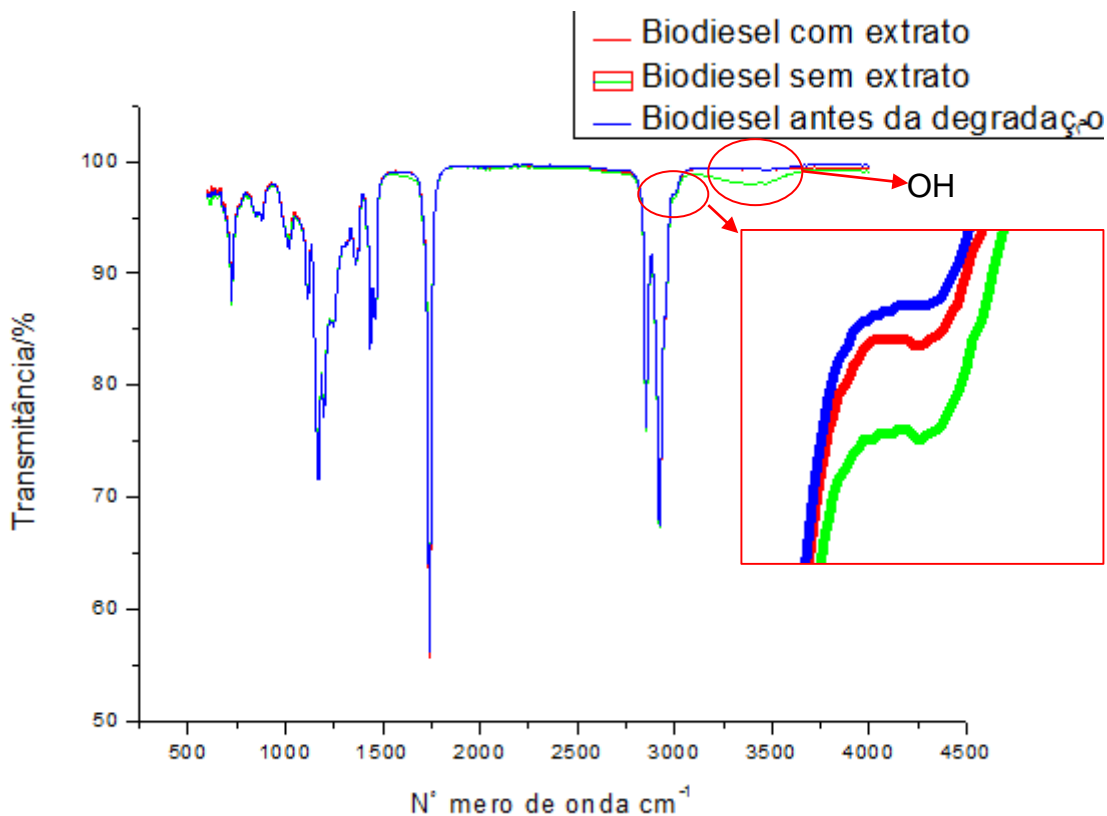


Figura 15: Espectro do biodiesel de macaúba antes e após a degradação térmica, com a presença e sem o extrato como antioxidante.

Observou-se, também, a presença de hidroxila no biodiesel degradado sem o extrato de bagaço de malte. A região curva que indica a presença da hidroxila é mais acentuada nesse biodiesel e sugere quantidade de metanol residual na amostra que foi degradada sem o extrato.

4.6 ÍNDICE DE ACIDEZ

O teste de índice de acidez no biodiesel foi realizado no biodiesel sem sofrer o processo de degradação, degradado sem o antioxidante e degradado com a aplicação do extrato do bagaço de malte como antioxidante.

Anotou-se o valor de titulante utilizado quando ocorreu a mudança de cor na amostra, conforme a Figura 16. Todas as amostras apresentaram resposta positiva

ao teste, sendo que o maior volume de titulante utilizado (13 ml) foi para o biodiesel após a degradação térmica, sem antioxidante, resultando no maior índice de acidez. Em sentido oposto, o menor volume de titulante (4 ml) utilizado foi para o biodiesel antes da degradação térmica, logo após a reação de transesterificação. Não foi gasto volume significativo de titulante para os testes em branco.



Figura 16: Coloração adquirida pela amostra durante o teste de índice de acidez.

Os valores médios das triplicatas dos índices de acidez do biodiesel antes da degradação térmica e após a degradação com e sem o extrato do bagaço de malte são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5: Índice de acidez.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g)
Biodiesel não degradado	4,63
Biodiesel degradado sem antioxidante	13,87
Biodiesel degradado com antioxidante	5,04

Após a transesterificação do óleo de macaúba, o índice de acidez diminuiu de 7,56 mgKOH/g para 4,63 mgKOH/g. Esse decréscimo no índice de acidez também foi percebido por Gonçalves (2009) ao analisar o biodiesel do óleo de Pinhão.

Observa-se que o IA do biodiesel antes do processo de degradação, de 4,63 mgKOH/g já se encontra acima do limite estabelecido pela ANP, de 0,5 mg KOH/g, indicando que esse biodiesel possui altas concentrações de ácidos graxos e, portanto, já se encontra oxidado.

Deve-se considerar também que a catálise realizada em meio ácido pode ser desfavorável ao índice de acidez, pois mesmo após a lavagem algum resíduo do catalisador pode permanecer, aumentando o IA. Nesse sentido, tem-se como necessária uma etapa de neutralização.

Rodrigues (2007) encontrou no óleo de macaúba um índice de acidez de 0,14 mg KOH/g, enquanto Melo (2012) encontrou os valores de 0,33 mg KOH/g e 0,19 mg KOH/g, para o biodiesel metílico e etílico do óleo de amêndoa de macaúba respectivamente.

Comparando esses valores da literatura com o índice de acidez encontrado no biodiesel de macaúba, se confirma o alto índice de acidez encontrado no biodiesel de macaúba produzido para a realização desse trabalho, logo após a reação de transesterificação.

Porém, Silveira (2014) encontrou o índice de acidez de 13,20 mg KOH/g, após duas reações de transesterificação, no biodiesel produzido a partir do óleo de macaúba.

Além da influência da catálise ácida, outros fatores podem aumentar o índice de acidez, como tempo e temperatura do armazenamento do óleo e do biodiesel, ou até mesmo a origem da matéria prima.

De acordo com Nascimento (2013), o condicionamento impróprio dos frutos pode justificar que a alta acidez do óleo está relacionada a fatores como: o contato direto com micro-organismos, a elevada umidade da polpa e ação das enzimas endógenas durante o armazenamento que promovem e/ou aceleram a hidrólise dos triglicerídeos, aumentando o índice de acidez.

Após a transesterificação, o índice de acidez do biodiesel do óleo de macaúba aumentou consideravelmente, quase triplicando de valor. Isso porque durante esse processo ocorre a formação de ácidos graxos, através da hidrólise dos triacilgliceróis.

Gato (2014) encontrou um índice de acidez de 27,43 mg KOH/g no óleo de macaúba após a degradação térmica sem a aplicação de qualquer antioxidante,

valor que representa um aumento extremo do índice de acidez se comparado com o valor de 1,37 mg KOH/g antes da degradação térmica.

Após a aplicação do extrato de bagaço de malte como antioxidante, o índice de acidez diminuiu, indicando um caráter antioxidante do extrato quando aplicado no biodiesel. A atividade antioxidante do bagaço de malte é corroborada por Almeida (2012), que realizou os testes DPPH e ABTS.

O índice de acidez após a degradação do biodiesel com a utilização do extrato do bagaço de malte como antioxidante, de 5,04 mgKOH/g, foi próximo ao índice de acidez do biodiesel antes do início do processo de degradação térmica. Apesar da diminuição do índice de acidez pelo extrato de bagaço de malte, a ANP não foi atendida nesse parâmetro.

A atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pode ter sido favorecida também pelo método de extração. Quando extraído pelo método de Soxhlet, que ocorre em altas temperaturas, o extrato pode sofrer degradação de seus compostos que apresentem atividade antioxidante (BENELLI, 2010).

Gato (2014) ao comparar o índice de acidez após aplicação do extrato de bagaço de uva como antioxidante no biodiesel de macaúba, obteve melhores resultados quando realizou a extração por ultrassom (7,93 mg KOH/g) do que por Soxhlet (15,38 mg KOH/g), indicando que a alta temperatura da extração por Soxhlet pode inibir a atividade antioxidante e, portanto, aumentar o índice de acidez.

4.6.1 Análise da estabilidade oxidativa a partir do índice de acidez

Um elevado índice de acidez indica que o óleo ou biodiesel analisado se encontra degradado ou em processo de degradação. Isso porque os ácidos graxos (com longas cadeias de insaturação) constituem os glicerídios, compostos presentes nos óleos e gorduras. Desse modo, uma quantidade elevada de ácidos livres indica um alto grau de oxidação (PEIXOTO *et al*, 1998).

A variação do índice de acidez no presente trabalho indica que a oxidação do biodiesel de macaúba, quando degradado na presença do extrato do bagaço de malte, foi retardada, mas não inibida.

Assim, a eficiência de um antioxidante pode ser determinada comparando-se o valor do índice de acidez antes da degradação térmica com o valor após a degradação na presença do oxidante. Quanto mais próximos esses valores estiverem, maior a eficiência do composto natural como antioxidante.

O índice de acidez no biodiesel não degradado foi de 4,63 mg KOH/g, e após a degradação com o extrato do bagaço de malte, passou a ser de 5,04 mg KOH/g. Percebe-se que esses valores estão próximos, indicando a atividade antioxidante.

Ainda, nota-se a diferença entre o valor do índice de acidez do biodiesel degradado com (4,63 mg KOH/g) e sem (13,87 mg KOH/g) o extrato do bagaço de malte. Assim, a atividade oxidante no teste acelerado de degradação térmica sem o extrato foi mais elevada.

Importante considerar que o processo de degradação térmica realizado induz a oxidação do biodiesel de modo mais intenso e rápido do que ocorreria em condições comuns de armazenamento. Desse modo, aplicação do extrato do bagaço de malte pode ser mais eficiente em condições comuns, considerando a oxidação em altas temperaturas, mas dentro da realidade de indústrias, laboratórios e outros locais de armazenamento.

4.7 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O teste de índice de peróxido foi realizado em triplicada com o biodiesel antes da degradação e após a degradação térmica com e sem o extrato de malte.

O volume gasto de titulante foi anotado quando ocorreu a mudança de cor na amostra e no branco, conforme demonstra a Figura 17. Assim, o maior volume (4,8 ml) de titulante gasto em todos os testes se deu no biodiesel degradado sem o extrato do bagaço de malte. A titulação com menor volume (1,8 ml) se deu no índice realizado com as amostras do biodiesel degradado após aplicação do extrato do bagaço de malte.



Figura 17: Mudança de cor na amostra durante o teste de índice de peróxido.

Os ensaios em branco apresentaram valores significativos, que influenciaram nos resultados dos índices. O volume de titulante considerável gasto nos ensaios em branco demonstra que a reação ocorrida em razão desse volume se deve às soluções empregadas nos testes, e não ao biodiesel. Desse modo, esse valor foi descontado no cálculo dos índices de peróxido.

A Tabela 7 representa os índices de peróxido do biodiesel não degradado, após a degradação térmica com e sem o extrato do bagaço de malte.

Tabela 6: índice de peróxido

Amostra	Índice de Peróxido (meq kg⁻¹)
Biodiesel não degradado	1,91
Biodiesel degradado sem antioxidante	9,3
Biodiesel degradado com antioxidante	3,33

O índice de peróxido de 1,91 meq kg⁻¹, logo após a reação de transesterificação e antes da degradação térmica pode ser comparado à resultados encontrados na literatura, mas não há valor mínimo definido para o biodiesel na ANP. Tem-se, porém, o valor definido pela ANVISA (2005) na Resolução n 270 de 22 de setembro de 2005, de 10 meq kg⁻¹, consideravelmente superior ao índice encontrado no presente trabalho.

Melo (2012), todavia, obteve valores inferiores à 1,91 meq kg⁻¹, de 0,24 meq kg⁻¹ e 0,37 meq kg⁻¹ para o biodiesel metílico e etílico da amêndoa da Macaúba respectivamente. Enquanto Gato (2015) encontrou o valor de 1,92 meq kg⁻¹ após a segunda transesterificação. Rodrigues (2014) encontrou o índice de iodo de 0,525 meqkg⁻¹ para o biodiesel de macaúba, sendo esse valor bem inferior ao índice encontrado nesse trabalho.

Analogamente ao índice de acidez, o IP também é influenciado pelas características e condições de armazenamento do óleo de macaúba. O tempo de armazenamento também é um fator determinante para o aumento do índice de peróxido. Assim, quanto mais tempo o óleo fica armazenado em maiores temperaturas, maior será o IP encontrado.

Gato (2014) após duas reações de transesterificação do óleo de macaúba, obteve um índice de peróxido de 1,92 meq kg⁻¹. Esse valor se encontra mais próximo ao encontrado no presente trabalho, indicando as mesmas condições a características de óleo.

Após a degradação térmica, o índice de peróxido aumentou consideravelmente, para o valor de 9,3 meq kg⁻¹. Porém, trabalhos semelhantes encontram aumento mais significativo no índice de peróxido após a degradação térmica do biodiesel de macaúba. Gato (2015) obteve um índice de peróxido de 100,97 meq kg⁻¹ após o processo de degradação térmica sem a presença do antioxidante.

A variação do índice de peróxido após a degradação térmica do biodiesel depende da temperatura em que foi realizado o processo. Assim, maiores temperaturas tendem a aumentar o índice de peróxido.

Quando aplicado o extrato do bagaço de malte como antioxidante e após o processo de degradação térmica, obteve-se no presente trabalho uma diminuição no índice de peróxido, de 9,3 meq kg⁻¹ para 3,33 meq kg⁻¹. O valor obtido após aplicação do antioxidante natural se encontra próximo ao índice de peróxido do

biodiesel não degradado, o que indica um provável retardamento no processo oxidativo.

4.7.1 Análise da estabilidade oxidativa a partir do índice de peróxido

Semelhantemente ao que foi explanado sobre o índice de acidez, a temperatura no processo de degradação térmica realizado nesse trabalho é extremamente superior à temperatura em condições comuns de armazenamento do biodiesel de macaúba. Desse modo, o extrato de bagaço de malte, se aplicado em condições normais de temperatura e armazenamento, provavelmente oferecia melhores resultados para o índice de peróxido. Todavia, deve-se considerar que a degradação térmica ocorreu por um período de 6 horas, sendo que o tempo de armazenamento do biodiesel em condições reais normalmente é maior.

Nesse contexto, Almeida (2007) realizou o teste de índice de peróxido no biodiesel produzido a partir do óleo de milho antes e após o armazenamento durante 15 meses, em temperatura ambiente. Assim, obteve um aumento de 15,30 meq kg⁻¹ para 89,92 meq kg⁻¹. No mesmo trabalho, durante a degradação térmica por período de 1 hora, o índice de peróxido variou de 15,30 meq kg⁻¹ para 90,05 meq kg⁻¹, valor próximo ao índice encontrado após o armazenamento durante 15 meses.

Apesar da diminuição do índice de peróxido, não há como verificar se a aplicação do extrato do bagaço de malte como antioxidante fez com que o biodiesel de macaúba atendesse à qualquer padrão legal, tendo em vista a obscuridade de qualquer norma nesse sentido. Porém, conforme ressalta Almeida (2007), o índice de peróxido é um importante parâmetro, no sentido que reflete a qualidade do biodiesel.

Todavia, como os peróxidos são formando na primeira etapa do processo de oxidação do composto, o aumento desse índice indica um grau elevado de degradação do biodiesel.

Assim, a diferença dos índices de peróxido antes da degradação, após a degradação sem o extrato e com o extrato do bagaço de malte, indicam que esse antioxidante natural retardou o processo de oxidação do biodiesel de macaúba.

5 CONCLUSÃO

A partir da Análise de Espectroscopia foi possível determinar, através da diferença na intensidade das bandas próximo a 3007 cm^{-1} , indicando maior degradação térmica do biodiesel sem a presença do antioxidante.

Ao se analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel de macaúba após a aplicação do extrato do bagaço de malte pelos métodos de índice de acidez e índice de peróxido, observa-se que o processo de degradação foi menos intenso após a aplicação desse antioxidante natural.

O índice de acidez variou em 8,85 %, de 4,63 mg KOH/g para 5,04 mg KOH/g, após a aplicação do extrato do bagaço de malte, sendo que após a degradação sem esse composto, a variação foi extremamente maior, de 4,63 mg KOH/g para 13,87 mg KOH/g, ou 199,56%.

Essas variações indicam a atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte ao inibir a formação de ácidos graxos durante a degradação térmica do biodiesel de macaúba.

Nesse mesmo sentido, o índice peróxido obtido após a degradação térmica com a aplicação do extrato do bagaço de malte aumentou em 74,34 %, enquanto na degradação térmica sem a presença do antioxidante esse aumento foi de 385 %.

Portanto, as diferenças de variações dos índices de peróxido entre a degradação térmica com e sem o extrato do bagaço de malte, indicam pela atividade antioxidante desse composto natural.

Os índices de acidez e peróxido são condizentes com a análise de espectroscopia, pois o biodiesel degradado com o extrato apresentou menores valores de índice de acidez e peróxido do que o biodiesel degradado sem o extrato. Porém, esses valores foram superiores ao do biodiesel não degradado, indicando que o extrato retardou o processo oxidativo, mas não teve 100% de eficiência.

Outros estudos podem ser necessários para se determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel após a aplicação do extrato do bagaço de malte, principalmente por métodos mais específicos, como o Rancimat, e em diferentes concentrações de antioxidante.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, Maria H. O. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição diferentes concentrações de bht pelo método rancimat e pdsc.** Universidade Federal do Rio Grande no Norte. IV Congresso brasileiro de mamona. João Pessoa-PB, 2011. Disponível em <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/855086/1/BID28.pdf>> Acesso em: 20 de maio de 2016.

ALMEIDA, Aline. R. **Compostos bioativos do bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana.** Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos. 73 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba-PR, 2014. Disponível em <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta%20ALINE%20ROSA.pdf>> Acesso em 22 de maio de 2016.

ALMEIDA, Antônio. A. F. de. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas.** Dissertação de Mestrado em Química. 76 f. Universidade Federal da Paraíba, Centro de ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química. João Pessoa- PR, 2007. Disponível em <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Americo_Falcone.pdf> Acesso em 20 de março de 2016.

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>>. Acesso em 20 de março de 2016.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY METHOD. **Peroxide value.** 1998 Disponível em:<<http://www.researchgate.net/publications/PublicPostFileLoader.html?id=5062ad03e4f0761d61000034&key=d912f5062ad03874f7>>.

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). Acesso em 20 de março de 2016.

ANP, Resolução nº7 de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União.

BARREIROS, André L. B. S.; DAVID, Jorge M.; DAVID, Juceni P.. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Quím. Nova**, São Paulo v. 29, n. 1, p. 113-123, Fevereiro de 2006. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422006000100021&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 5 de maio de 2016.

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.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BRASIL, Lei 11097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em 13 de maio de 2016.

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>.

CINI, João Rafael de Moraes et al . Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Quím. Nova**, São Paulo v. 36, n. 1, p 79-84, 2013 Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422013000100015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 21 de maio de 2016.

DEL RE, P.V; JORGE, N. Especiarias como antioxidantes naturais: aplicações em alimentos e implicação na saúde. **Rev. bras. plantas med.**, Botucatu , v. 14, n. 2, p. 389-399, 2012 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-05722012000200021&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 5 de junho de 2016.

DE LUCA, V.; ST PIERRE, B. The cell and developmental biology of alkaloid biosynthesis. **Trend Plant Science**, v. 5, p. 168-173, 2000.

DIAS, Guilherme Leite da Silva. **Um desafio novo: o biodiesel**. Estud. Av, São Paulo ,2007 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142007000100014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 6 de junho de 2016.

EMBRAPA, Macaúba é matéria prima promissora para o biodiesel. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauaba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel>>. Acesso em 20 de maio de 2016.

FERES, Paulo. F. D. **Os biocombustíveis na matriz energética alemã: possibilidades de cooperação com o Brasil**. Brasília: FUNAG, 2010.

FERRARI, O.A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, vol. 28, n.1 2005.

FIEBIG, Hans. B. **Peroxide value determination**. <http://aocs.files.cms-plus.com/inform/2003/10/peroxide.pdf>. Inform. Vol.14. 2003. Disponível em: <<http://aocs.files.cms-plus.com/inform/2003/10/peroxide.pdf>> Acesso em: 20 de março de 2015.

FREITAS, Gisele. L. **Potencial antioxidante e compostos fenólicos na cerveja, chopp, cevada (*hordeum vulgare* L.) e no bagaço de brasagem**. Dissertação de mestrado em Ciência dos Alimentos. 68 f. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC. 2006. Disponível em <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88407>> Acesso em 3 de junho de 2016.

GATO, Fernanda. S. **Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de biodiesel de macaúba (*acrocomia aculeata*)**. Dissertação de mestrado em tecnologias ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira-PR. 2015.

GODOY, Adriana. **Monitoramento dos produtos de oxidação do biodiesel por espectrometria de massas ambiente com ionização sonic-spray (EASI-MS)**. Dissertação de mestrado em Química Analítica. 109 f. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2013. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000908453>>. Acesso em 7 de junho de 2016.

GONÇALVES, A. . L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel**. Em: Anais do III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, DF. 2009.

GUIMARÃES, Isabel M. **Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel**. 2011. Tese de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 43 f. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2011. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/66393/1/000149546.pdf>>. Acesso em 20 de maio de 2016.

HODGE, B.K. **Sistemas e aplicações de energia alternativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

IEA. **World Outlook Energy**. International Energy Agency, 2013.

KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 703-725, 2001.

KNOTHE, et al. **The biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS press, 2004.

LEMOS, Alana Rocha et al . Atividade antioxidante e correlação com fenólicos totais em genótipos de Urucum (Bixa orellana L.).**Inst. Adolfo Lutz**. São Paulo, v. 70, n. 1, 2011 . Disponível em <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0073-98552011000100010&lng=pt&nrm=iso>. acesso em 6 de junho de 2016.

LORENZI, G.M.A.C., NEGRELLE, R.R.B. Acrocomia aculeate (Jacq) Lodd. Ex Mart.: aspectos ecológicos, usos e potencialidades. **Visão Acadêmica**, v.7, n.1, 2006

MANAHAN, Stanley. E. **Química Ambiental**. 9.ed Porto Alegre: Bookman, 2013.

MELO, Marco A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro**. Tese de mestrado em Química. 95 f. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PR, 2009. Disponível em <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Marco_Aurelio_Melo.pdf>. Acesso em 22 de maio de 2016.

MELO, Priscila. S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. Tese de mestrado em ciências. 101 f. Universidade de São Paulo. Piracicaba- SP, 2010.

METROHM. **Biodiesel Rancimat**. Disponível em: <<http://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/estabilidade-oxidativa/biodiesel-rancimat/>> . Acesso em 2 de dezembro de 2016.

MONYEM, Abdul. **The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions**. Digital Repository: Iowa State University, 1998.

NOBRE, Aparecida. C. et al. Macaúba: palmeira de extração sustentável para biocombustível. **Colloquium Agrariae**, v. 10, n.2, Jul-Dez. 2014. Disponível em <

<http://revistas.unoeste.br/revistas/ojs/index.php/ca/article/view/934/1210>>. Acesso em 4 de junho de 2016.

OLIVEIRA, Alane Cabral de et al. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 29 de maio de 2016.

PEREIRA, M. et al. **Óleo de macaúba como alternativa para produção de biodiesel utilizando irradiação com micro-ondas**. COBEQ 2014. XX Congresso de Engenharia Química. Florianópolis-SC. 2014. Disponível em <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1240-20303-173333.pdf>> Acesso em 7 de junho de 2016.

PEIXOTO et. al. **Avaliação dos índices de identidade e qualidade do azeite de oliva - proposta para atualização da legislação brasileira**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 18, n. 4, p. 444-452, Oct. 1998. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611998000400017&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 13 de outubro de 2016.

PORTO, Paula. D. **Tecnologia de fabricação de malte: uma revisão**. Monografia em Engenharia de Alimentos. 58 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2011. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/56455/000857950.pdf?sequence=1>> Acesso em 3 de junho de 2016.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, Julho 2006. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422006000400023&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 6 de junho de 2016.

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.

RIBEIRO, Livia M.O. **Estudo do processo de produção de biodiesel de óleo de coco catalisado enzimaticamente**. Tese de mestrado. 58 f. Universidade Federal de Alagoas. Maceió-AL, 2010. Disponível em <<http://www.ctec.ufal.br/posgraduacao/ppgeq/dissertações>>. Acesso em: 21 de maio de 2016.

ROCHA, Marina Souza et al . Caracterização físico-química e atividade antioxidante (in vitro) de frutos do cerrado Piauiense. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal , v. 35, n. 4, p.933-941, Dec. 2013. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452013000400003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 12 de maio de 2016.

ROCKENBACH, Ismael.I. **Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante do bagaço da vinificação de uvas tintas**. Tese de mestrado em Ciências dos Alimentos. 116 f. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2008.

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.

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-PR, 2015.

SARTORI, Caroline. J. **Avaliação dos teores de compostos fenólicos de cascas de angico vermelho**. Tese de mestrado. 95 f. Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG. 2012.

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

SILVA et al. **Influencia do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja**. Universidade Federal do Rio Grande no Norte. IV Congresso brasileiro de mamona. João Pessoa-PB, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17763>>. Acesso em: 20 de maio de 2016.

SILVA, Iara P. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono**. Tese de mestrado em Química. 45 f. Universidade Federal do Rio Grande

do Sul. Porto Alegre-RS. Disponível em <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/17483?locale=pt_BR>. Acesso em 21 de maio de 2016.

SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acromia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico.** Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

SOARES, Sergio Eduardo. **Ácidos fenólicos como antioxidantes.** Rev. Nutr., Campinas , v. 15, n. 1, p. 71-81, Jan. 2002 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S141552732002000100008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 4 de maio de 2015.

TARDEM, Vanessa S. et al. **Efeitos do refino de óleo de girassol na estabilidade oxidativa do biodiesel.** 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. Bahia, 2012.

TEIXEIRA, Milena C.; TAOUIL, Desyeli S. **Biodiesel: uma energia alternativa e verde.** Vértices. Campos dos Goytacazes-RJ, 2010. Disponível em <<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/view/1809-2667.20100019/607>> Acesso em 20 de maio de 2016.

TIVERO, Ana Paula. **Atividade oxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil.** Dissertação de mestrado em ciência de tecnologia em alimentos. 79 f. Universidade de São Paulo. Piracicaba- SP, 2010. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-20102010-101541/pt-br.php>>. Acesso em 6 de junho de 2016.