

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA – NÍVEL DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTIOXIDANTE DE PRODUTOS NATURAIS
NO BIODIESEL B100 (*GLYCINE MAX*).**

RICARDO SONSIM DE OLIVEIRA

**TOLEDO – PR – BRASIL
Novembro de 2012**

RICARDO SONSIM DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTIOXIDANTE DE PRODUTOS NATURAIS
NO BIODIESEL B100 (*GLYCINE MAX*).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues.

**TOLEDO – PR – BRASIL
Novembro de 2012**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

O48r Oliveira, Ricardo Sonsim de
Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel
B100 (Glycine max) / Ricardo Sonsim de Oliveira. -- Toledo, PR :
[s. n.], 2012.
xi ; 60 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual
do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação “Stricto sensu” em
Bioenergia, 2012.
Inclui Bibliografia

1. Bioenergia – Dissertações 2. Biodiesel de soja 3.
Biocombustível 4. Aditivos antioxidante 5. Estabilidade oxidativa 6.
Saburá (Antioxidante natural) 7. Energia – Fontes alternativas I.
Silva, Edson Antonio da, Orient. II. Rodrigues, Paulo Rogério Pinto,
Orient. III. T

CDD 20. ed. 662.6

**À minha esposa Bárbara Zanini pela paciência, colaboração e dedicação, e aos meus filhos queridos João Ricardo e Eduarda...
Aos meus pais, Marlene e Rafael, que me incentivaram desde muito cedo nos estudos...**

Dedico

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a DEUS, pela oportunidade de poder viver, sem ele não poderíamos realizar nada nessa vida.
- ✓ À Faculdade Assis Gurgacz – FAG, pelo espaço cedido para o desenvolvimento da minha pesquisa.
- ✓ Agradeço ao meu orientador, Dr. *Edson Antonio da Silva*, por acreditar neste trabalho e ter a paciência de me ajudar a desenvolver. Agradeço pelo incentivo, pela sua orientação, pela dedicação e pela amizade.
- ✓ Agradeço ao meu co-orientador, Dr. *Paulo Rogério Pinto Rodrigues*, um grande incentivador da ciência e da pesquisa, amigo e professor, uma das primeiras pessoas que me fez ter a certeza de que a química era o curso certo para minha vida.
- ✓ Ao professor que respira a pesquisa e a ciência meu amigo e orientador do estágio docente, Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.
- ✓ Ao amigo Cornélio Primieri, que não mediu esforços para ajudar no desenvolvimento deste trabalho, pela dedicação e amizade.
- ✓ Ao amigo André Lazarin Gallina que sempre ajudou passando conhecimento.
- ✓ À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, pela sua infraestrutura e pelo apoio recebido.
- ✓ A todos os professores pela dedicação e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	viii
RESUMO.....	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 BIODIESEL	4
3.1.1 Introdução	5
3.1.2 Produção do Biodiesel	6
3.1.3 Matérias Primas	8
3.1.4 Controle de Qualidade do Biodiesel.....	11
3.1.5 Processo de Oxidação do Biodiesel.....	14
3.1.6 Análise da Oxidação do Biodiesel.....	17
3.1.7 Antioxidantes.....	21
3.1.7.1 Substâncias e Extratos Naturais com Potenciais Antioxidantes	22
3.1.7.2 Uso de Antioxidantes Sintéticos no Biodiesel	23
3.1.7.3 Uso de Antioxidantes Naturais (não sintéticos) no Biodiesel	25
3.1.7.4 Origem e Identificação dos Produtos Naturais Antioxidantes	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 PREPARO DO BIODIESEL.....	31
4.2.1 Caracterização do Biodiesel.....	32
4.2.1.1 Massa Específica	33
4.2.1.2 Cor Visual e Aspecto.....	33
4.3 PREPARO DOS EXTRATOS.....	33
4.4 PREPARO DO BIODIESEL PARA ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NO RANCIMAT .	34
4.5 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NO RANCIMAT.....	35

4.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	35
4.7 AVALIAÇÃO DA ORIGEM DO SABURÁ COM POTENCIAIS ANTIOXIDANTES	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	38
5.2 EFEITOS DOS ANTIOXIDANTES NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	39
5.2.1 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES EXTRATOS E SUBSTÂNCIAS NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	39
5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NO PERÍODO DE INDUÇÃO..	43
5.3.1 AVALIAÇÃO DA ORIGEM DO SABURÁ E SEU POTENCIAL ANTIOXIDANTE	48
6 CONCLUSÕES	52
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
REFERÊNCIAS	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de culturas oleaginosas do Brasil.	11
Tabela 2 – Especificações do Biodiesel e Métodos.	12
Tabela 3 – Biodiesel aditivado nas concentrações de testes.	34
Tabela 4 – Tempo de indução para o biodiesel da soja.	36
Tabela 5 – Densidade do biodiesel e a referência.	38
Tabela 6 – Tempo de indução para o biodiesel da soja.	39
Tabela 7 – Estabilidade oxidativa em Rancimat a 100 °C.	40
Tabela 8 – Tempo de indução do TBHQ em diferentes concentrações.	43
Tabela 9 – Tempo de indução do Saburá (Noroeste) em diferentes concentrações.	45
Tabela 10 – Tempo de indução do Saburá (Oeste) em diferentes concentrações.	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação.....	7
Figura 2 – Reação de transesterificação básica do óleo vegetal.	8
Figura 3 – Estrutura molecular do ácido linoléico.....	9
Figura 4 – Estrutura molecular do ácido linolênico.....	9
Figura 5 – Molécula de triacilglicerol (TAG).....	13
Figura 6 – Mecanismo completo da autoxidação de um composto olefínico onde o hidrogênio (H) apresenta-se ligado a um carbono alílico.	15
Figura 7 – Etapa de iniciação da autoxidação de um éster do ácido linoléico.	16
Figura 8 – Mecanismo de reação entre o oxigênio singleto no biodiesel formando produtos que podem iniciar a autoxidação.....	16
Figura 9 – Reação de Diels Alder.....	17
Figura 10 – Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).	18
Figura 11 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.	18
Figura 12 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.	19
Figura 13 – Esquema do funcionamento Rancimat 873.....	20
Figura 14 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários sintéticos.....	21
Figura 15 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários naturais.	22
Figura 16 – Antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos.....	24
Figura 17 – Ácidos fenólicos geralmente encontrados em produtos apícolas.....	27
Figura 18 – Numeração de um flavonóide.	28
Figura 19 – Fluxograma da produção de biodiesel.	32
Figura 20 – Período de indução do Biodiesel puro e aditivado 1000ppm.	41
Figura 21 – Período de indução do Biodiesel puro e aditivado 5000ppm.	42
Figura 22 – Gráfico comparativo do período de indução de diferentes compostos...	43
Figura 23– Biodiesel da soja + TBHQ em diferentes concentrações.	45
Figura 24 – Biodiesel B100 + Saburá (Noroeste) em diferentes concentrações.	46
Figura 25– Biodiesel B100 + Saburá (Oeste) em diferentes concentrações.	48
Figura 26 – Gráfico Comparativo do Saburá (Oeste), (Noroeste) e TBHQ.	49
Figure 27 – Gráfico do período de indução a 0,5% ou 5000ppm.	50
Figura 28 – Gráfico retirado diretamente do Software do aparelho RANCIMAT.	51

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society Testing and Materials.
AC	Ácido Caféico.
AG	Ácido graxo.
AGL	Ácido graxo livre.
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombústivel.
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	2,6-di-terc-butil tolueno.
BSC	Ácido Caféico.
Cal/mol	Caloria por mol.
C	Carbono.
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura).
Candeia	Óleo de Candeia.
CE	Comissão de Estudos.
CEDETEC	Centro de Desenvolvimento e Difusão de Tecnologias.
cm ²	Centímetro quadrado (unidade de área).
cSt	Centi Stokes.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E. Alecrim	Extrato Etanólico de Alecrim.
E. Erva mate	Extrato Etanólico de Erva Mate.
E. Hortelã	Extrato Etanólico de Hortelã.
EMATER	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural.
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
EPE	Empresa de Pesquisa Energética.
ER	Energias Renováveis
EUA	Estados Unidos da América do Norte.
FAG	Faculdade Assis Gurgacz.
GE	General Electric Company.
GEE	Gases do Efeito Estufa.
H	Hidrogênio.

IAPAR	Instituto Agronômico do Paraná.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
KOH	Hidróxido de Potássio.
L	Litro (unidade de volume).
m	Metro (unidade de comprimento).
MEB	Matriz Energética Brasileira.
mg	Miligrama (unidade de massa).
ml	Mililitro (unidade de volume).
m/m	Massa/massa.
mmHg	Milímetro de Mercúrio.
MME	Ministério de Minas e Energia.
MS	Mato Grosso do Sul.
NaOH	Hidróxido de Sódio.
NBR	Norma Brasileira.
O	Oxigênio.
OECD	Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico.
OIE	Oferta Interna de Energia.
PG	Propil galato
PI	Período de indução
ppm	Parte por milhão.
RPM	Rotações por minuto.
R	Radical.
TAG	Triacilglicerol.
TBHQ	Terc-butil hidroquinona.
TEP	Tonelada equivalente de petróleo.
UV	Ultravioleta.

RESUMO

OLIVEIRA, Ricardo. S, M.sc., Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Novembro de 2012. **Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (*Glycine max*).**

Um dos fatores que causam preocupação aos produtores e revendedores do biodiesel é a fácil degradação desse composto, uma vez que pode ter um tempo de vida útil muito pequeno, devido sua baixa estabilidade à oxidação. Dessa forma a presente pesquisa teve como objetivo geral testar compostos não sintéticos como antioxidantes no biodiesel B100, obtido a partir do óleo da soja. Como objetivo específico a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel B100 com diversos tipos de extratos alcoólicos e substâncias *in natura* que pudessem apresentar possíveis potenciais de antioxidação, dentre elas: Hortelã, Alecrim, Erva Mate, Candeia e o Saburá. Algumas das substâncias foram testadas *in natura* e outras foram realizadas extrações alcoólicas. A metodologia utilizada foi a do equipamento denominado Rancimat, equipamento este que simula os dois principais parâmetros que afetam a estabilidade a oxidação do biodiesel, que são a ação das temperaturas elevadas e a presença de oxigênio, o que apresenta como resultado um período de indução em função do tempo em horas. Testes preliminares foram realizados em duas concentrações 1000ppm (0,1%) e 5000ppm (0,5%) na busca por um composto antioxidante, após as adituações e testes no rancimat, tiveram resultados significativos somente o extrato de Hortelã (3,90h) e o Saburá *in natura* (13,87h). Comparados ao biodiesel puro (2,56h) o extrato de Hortelã e o Saburá a 5000ppm (0,5%) de concentração tiveram os maiores potenciais contra a oxidação, mas somente o Saburá atendeu as especificações das normas técnicas da ANP em relação ao período de indução. Após os testes preliminares foram realizados ensaios de oxidação do biodiesel com o Rancimat para avaliar o efeito da concentração dos antioxidantes do Saburá (natural) de duas diferentes regiões e o antioxidante sintético TBHQ em cinco concentrações diferentes (0,10%,0,25%,0,50%,1,00% e 2,00%).O efeito da concentração para o antioxidante natural (Saburá) da região Oeste e Noroeste do Paraná e o antioxidante sintético (TBHQ) foram semelhantes, ocorrendo um crescimento no potencial antioxidante até 5000ppm, com o aumento da concentração a partir desta quantidade a capacidade antioxidante destes compostos foram se perdendo passando a atuar como catalisadores na oxidação. Verificou-se a influência da procedência do Saburá no potencial antioxidante onde o Saburá da região Noroeste do Paraná apresentou um período de indução de (13,87h) na melhor concentração mensurada, já o Saburá da região Oeste do Paraná apresentou um período de indução de (7,38h), ambos atenderam a norma da ANP. Os resultados da pesquisa demonstraram que a amostra de melhor estabilidade a oxidação a 110°C foi obtida a partir do antioxidante Saburá da região Noroeste do Paraná (proveniente do pólen coletado pelas abelhas Jataí (*Tetragonista angustula*) com uma concentração de 0,5% (5000ppm) (13,87h). O pior caso foi a do extrato alcoólico de erva mate com uma concentração de 0,1% (1000ppm) (1,38h). Dessa forma, conclui-se que o Saburá pode ser considerado um antioxidante segundo ANP, pela norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

Palavras-chave: Aditivos, saburá, biocombustível, inibidores.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Ricardo. S, M.Sc., University of Western Paraná, November 2012. **Evaluation of antioxidant activity of natural products on B100 biodiesel (Glycine max).**

One of the factors that cause concern to producers and retailers of biodiesel is the easy degradation of this compound, since it can have a lifetime of very small due to its low oxidation stability. Thus the present study aimed to test non-synthetic compounds as antioxidants in B100 biodiesel obtained from soybean oil. Specific objectives were to evaluate the oxidative stability of biodiesel B100 with different types of alcoholic extracts and substances *in nature* that could indicate possible potential antioxidation, including: Peppermint, Rosemary, Yerba Mate, and Candeia Sabura. Some of the substances were tested *in nature* and other alcoholic extractions were performed. The methodology used was called Rancimat equipment, a device which simulates the two main parameters that affect the oxidation stability of biodiesel, which is the action of high temperatures and the presence of oxygen, which has resulted in an induction period due the time in hours. Preliminary tests were performed at two concentrations 1000ppm (0.1%) and 5000 ppm (0.5%) in the search for an antioxidant compound, and after the tests in aditvações rancimat had significant results only extract Mint (3.9 h) Sabura and fresh (13.87 h). Compared to pure biodiesel (2.56 h) and mint extract Sabura 0.5% concentration had the greatest potential against oxidation, but only Sabura met the specifications of the technical standards of ANP over the induction period. After preliminary testing assays were performed with the oxidation of biodiesel Rancimat to evaluate the effect of antioxidant concentration of the Sabura (natural) from two different regions and the synthetic antioxidant TBHQ at five different concentrations (0.10%, 0.25%, 0.50%, 1.00% and 2.00%). effect of concentration for the natural antioxidant (Sabura) of the western and northwestern Paraná and synthetic (TBHQ) were similar, indicating a growth in the antioxidant potential to 5000ppm and the concentration from this amount the antioxidant capacity of these compounds were being lost starting to act as oxidation catalysts. There was the influence of the origin of the antioxidant potential Sabura where Sabura the Northwest of Paraná filed an induction period (13 64h) the best concentration measured since the Sabura the western Paraná showed an induction period of (7.38 h), both attended the norm of ANP. The survey results showed that the sample improved stability to oxidation at 110 ° C was obtained from the antioxidant Sabura the Northwest of Paraná (from the pollen collected by bees Jataí (*Tetragonista angustula*) with a concentration of 0.5% (5000ppm) (13.64 h). the worst case was the alcoholic extract mate with a concentration of 0.1% (1000ppm) (1.38 h). Thus, it is concluded that the Sabura can be considered an antioxidant second ANP, the official standard for determining the oxidative stability in accelerated test (EN 14112, 2003).

Keywords: Additives, Saburá, biofuel, inhibitors.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de biocombustíveis vem se tornando muito comum e sua importância vem ganhando reconhecimento seja no setor ambiental apoiado pelo governo federal, como no setor econômico pelos benefícios que esse produto pode trazer a população.

O Brasil possui clima tropical e subtropical além de uma extensa área territorial de solo fértil e agricultável, o que favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de óleo vegetal, o qual é obtido a partir das chamadas plantas oleaginosas (BIODIESEL BR, 2011).

Existe uma grande discussão sobre a utilização destas terras agricultáveis para a produção de grãos, sendo que boa parte destes grãos são destinados para a produção de biocombustíveis (EMBRAPA, 2011).

Com o biodiesel, é possível evitar o que ocorreu com o etanol em relação à concentração em uma cultura ou fonte específica – a monocultura da cana-de-açúcar. A diversificação é uma vantagem e, ao mesmo tempo, um desafio que permite a descentralização da produção de biodiesel, integrando, em sua cadeia produtiva, diferentes categorias de agricultores e de agentes econômicos nas diversas regiões brasileiras. O desafio relaciona-se à necessidade de se selecionar um número limitado de fontes que apresentem maiores vantagens e melhores perspectivas, direcionando-lhes a devida atenção em termos de desenvolvimento tecnológico, pesquisas e logística de produção e distribuição (RODRIGUES, 2006).

O biodiesel é um combustível que pode ser gerado a partir da reação de transesterificação de um óleo, que ocorrerá somente na presença de um catalisador e de um álcool.

Alguns processos são responsáveis pela oxidação dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel. A estabilidade oxidativa, não depende apenas da composição química do biodiesel, depende também das condições as quais o produto foi submetido durante o processamento, do meio e maneira de estocagem. O grau de oxidação do biodiesel durante o período de armazenamento irá influenciar no potencial do combustível e esse não terá homogeneidade na queima, o que trará um atraso de ignição para os motores de ciclo diesel (SANTOS *et al.*, 2010).

Os antioxidantes são substâncias que impedem ou retardam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados pela ação da temperatura gerando oxidação de óleos e gorduras, impedindo a etapa inicial da auto-oxidação, a formação de radicais livres, removendo-os do meio. Com isso, retardam a deterioração por rancificação. Isto se deve à propriedade dos antioxidantes especialmente os derivados fenólicos de estabilizar o radical livre, por deslocalização eletrônica no anel aromático (efeito de ressonância) e assim impedir a propagação de reações radicalares oxidativas no meio (RIOS, 2004).

Vários estudos do uso de antioxidantes sintéticos já foram realizados no biodiesel, no entanto, o uso de antioxidantes naturais são mais escassos. Um estudo recente de Karavalakis e Stournas (2010) avaliou a eficiência dos antioxidantes sintéticos PG (propil galato), PA (pirogallol), TBHQ (terc-butil-hidroquinona), BHT (butil-hidroxi-tolueno) e BHA (butil-hidroxi-anisol).

Desta forma se faz necessário o desenvolvimento de trabalhos científicos que possam trazer melhorias no comportamento dos biocombustíveis perante os principais agentes de degradação, tais como a umidade, oxigênio e temperatura.

Levando em consideração a importância da adição de antioxidantes para garantir a qualidade do biocombustível e a escassez de informações na literatura sobre o uso de antioxidantes naturais e biológicos, este trabalho busca uma análise comparativa, do biocombustível obtido a partir do óleo da soja (*Glycine Max*) com a adição de diferentes tipos de compostos naturais com o mesmo biocombustível, aplicados antioxidantes sintéticos conhecidos, o butil-hidroxitolueno (BHT) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), como referência.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel B 100 obtido a partir do óleo da soja (*Glycine max*), testando antioxidantes naturais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Testar os antioxidantes naturais (não sintéticos): hortelã, erva-mate, alecrim, candeia e o saburá com extratos etanólicos e outros *in natura* como aditivo no biodiesel da soja (*Glycine max*).
2. Avaliação do efeito da concentração dos antioxidantes naturais e sintéticos no biodiesel.
3. Esclarecer o funcionamento que determina a estabilidade oxidativa em teste acelerado utilizando o método Rancimat.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIODIESEL

A alta demanda energética e os problemas ambientais levam a necessidade de incremento no uso de fontes de energias renováveis, sem limite de duração, e que podem trazer menor impacto ao meio ambiente. O biodiesel aparece como uma das alternativas para substituir o óleo diesel minimizando as dependências de importações de petróleo e reduzindo a poluição através da diminuição das emissões de gases poluentes (GERIS, *et al.*, 2007).

O biodiesel se anexa na matriz energética brasileira como um aditivo, segundo o marco regulatório (Lei nº 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005), cuja evolução vai, a contar da criação desta lei, até a obrigatoriedade do uso do B5 (adição de 5% de biodiesel ao diesel), a partir de 2013 (CHRISTOFF, 2006).

Combustível biodegradável produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais, assim é o Biodiesel. Existem vários processos para produção do biodiesel, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. Pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções. Quando o combustível provém da mistura do óleo diesel e o biodiesel, recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel, sendo B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20%, até chegar ao B100, que é o biodiesel puro (SILVA e FREITAS, 2008).

O custo de produção do biodiesel permanece sendo um grande empecilho na sua produção. Zhang et al. (2003) mencionam um custo de produção do biodiesel de aproximadamente US\$0,05 por litro, enquanto o óleo diesel derivado do petróleo apresenta um custo de US\$0,036 por litro. Em busca de alternativas viáveis, diferentes espécies vegetais estão sendo estudadas para extração de óleo, como a microalga *Chlorella protothecoides* que, quando se desenvolve heterotroficamente, apresenta alto conteúdo lipídico (55%) nas células e elevada produção de biomassa em um período de tempo menor que o das culturas oleaginosas tradicionais (MIAO e WU, 2006).

O valor de produção é muito variável, pois esta dependente do tipo de matéria prima e ao processo utilizado, além do local onde é produzido. A maior

demanda pode estimular a produção de oleaginosas, aumentando a escala de produção e oferta grãos, o que pode resultar em diminuição do custo. No entanto, pode crescer a competição entre a produção de alimentos e a produção de combustível, resultando em maior valor dos grãos causando uma elevação no custo de produção deste biocombustível (ZHANG et al., 2003).

3.1.1 Introdução

Uma necessidade das indústrias é poder contar com matérias-primas abundantes, de baixo custo e composição química apropriada que permitam atender os parâmetros de qualidade do biodiesel em termos físico-químicos. Estes parâmetros estão muito bem definidos, o que admite ao químico prever se uma determinada matéria-prima é apropriada ou não para a produção de um biodiesel que aprove os parâmetros de qualidade desejados, baseando-se na sua composição química (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Desta forma, conhecer a composição química profundamente do óleo ou gordura, seja qual for a sua origem, é muito mais importante do que simplesmente realizar a transesterificação em escala de laboratório como tem acontecido na literatura (BRASIL, 2006a). Isto porque a qualidade (características físicas e químicas) do biodiesel obtido é função direta da composição química do óleo ou gordura usado como material de partida (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Os principais constituintes do óleo da soja são os ácidos graxos insaturados, especificamente os ácidos oléico, linoléico e linolênico. De acordo com a literatura, o teor de compostos insaturados, está inteiramente correlacionado com os processos oxidativos associado ao biodiesel. Fato este, que tem chamado a atenção de vários pesquisadores, na tentativa de melhorar a qualidade do biodiesel, objetivando o aumento do tempo de estocagem sem que haja uma redução da qualidade (JAIN; SHARMA, 2010).

Determinadas substâncias podem e devem ser removidas ainda do óleo antes da transesterificação como, por exemplo, ácidos graxos livres, água, fosfolípidios, ceras. Água e AGL são prejudiciais à reação de transesterificação sob a maior parte das condições reacionais e processos conhecidos (enzimáticos, alcalinos, ácidos, sejam homo ou heterogêneos). Portanto, a remoção dessas

substâncias é muito importante antes da transesterificação (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Segundo Oliveira (2003), as propriedades físicas e químicas de um óleo vegetal, está relacionada principalmente com o tamanho da cadeia carbônica e o seu grau de insaturação.

A respeito das questões técnicas, de modo geral, o biodiesel, enquanto produto tem as seguintes características: é potencialmente livre de enxofre e aromáticos, possui viscosidade e ponto de fulgor superiores ao óleo diesel convencional, apresenta excelente lubrificidade, é completamente miscível no óleo diesel, possui nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas e é considerado como fonte não emissora de GEE (CHRISTOFF, 2006).

O regulamento Técnico ANP N^o 1/2008 aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP esse regulamento em seu primeiro artigo define que o biodiesel deve ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, no dia 1^o de Janeiro de 2010 já os demais artigos apresentam aspectos econômicos e de toda caracterização físico-química com suas especificidades para que o biodiesel possa ser utilizado em motores.

3.1.2 Produção do Biodiesel

O método de produção do biodiesel, mais utilizado pela indústria brasileira, é o de transesterificação cujo fluxograma é apresentado na (Figura 1), que consiste na reação química de triglicerídeos com alcoóis (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando na mudança do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. A glicerina ou glicerol é um subproduto da reação, e deve ser purificada antes da venda, devido às impurezas, para se aumentar a eficiência econômica do processo (PLÁ, 2002). A produção brasileira de biodiesel deve utilizar o etanol ao invés de metanol no processo, por ser produzido em abundância e com baixo custo (BRASIL, 2006a). Um dos métodos mais utilizados na produção do biodiesel é a transesterificação básica (alcalina) do óleo vegetal ou animal, processo mostrado na (Figura 2).

Após a reação total de transesterificação é feita a decantação do biodiesel, este deve ser lavado, a fim de retirar, por arraste, os resíduos de glicerol e álcool neutralizando também restos de catalisador. Quando se usa somente água quente, os resíduos são eliminados por arraste, porém não ocorre a neutralização. A lavagem com soluções ácidas ou básicas é um mecanismo de neutralização do biodiesel, assim a catalise está diretamente ligada com o tipo de lavagem, por exemplo, a lavagem ácida para uma catálise alcalina e uma lavagem básica para uma catálise ácida (RODRIGUES, 2007).

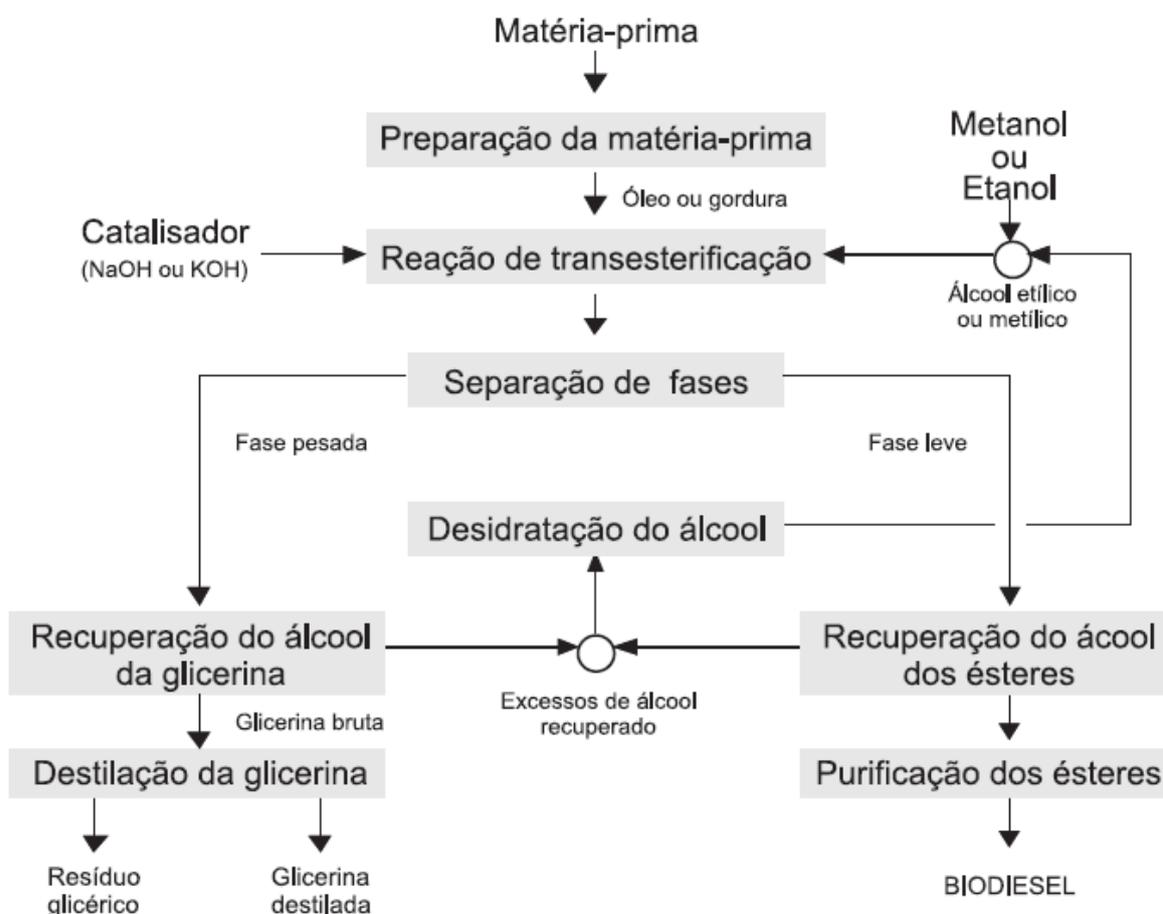


Figura 1 – Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação.
Fonte: BRASIL, 2006a.

A transesterificação é influenciada por vários fatores, como o álcool a ser escolhido e o tipo catálise (ácida, alcalina ou enzimática), bem como o tamanho da cadeia, fatores estes que implicam diretamente no rendimento da reação.

A escolha do álcool a ser utilizado é de grande importância no processo de obtenção do biodiesel, pois este está diretamente ligado a eficiência da transesterificação. Os alcoóis de cadeia carbônica curta se mostram mais eficientes

que os de cadeia longa, devido a fatores estéricos. Além dessa preocupação, o álcool deve ser anidro, pois a presença mínima de água na reação é responsável pelo processo de saponificação, diminuindo a eficiência da reação, isto para uma catalise básica (FANGRULI e MILFORD, 1999).

O mecanismo da reação de transesterificação ocorre por meio de um ataque do álcool (nucleófilo) ao carbono da carboxila do éster (eletrófilo), originando um álcool pesado (glicerina ou glicerol) e o respectivo éster, este depende do tamanho da cadeia original do óleo (triglicerol) (GERHARD *et al.*, 2006).

Através do mecanismo da reação de transesterificação que consiste no ataque do nucleófilo (álcool) na carbonila do (óleo), quanto maior a cadeia, menor será o rendimento. A eficiência de transesterificação diminui quando se compara um álcool primário, secundário e terciário, respectivamente. Estas características diminuem o caráter nucleófilo do álcool. (MA *et al.*, 1998)

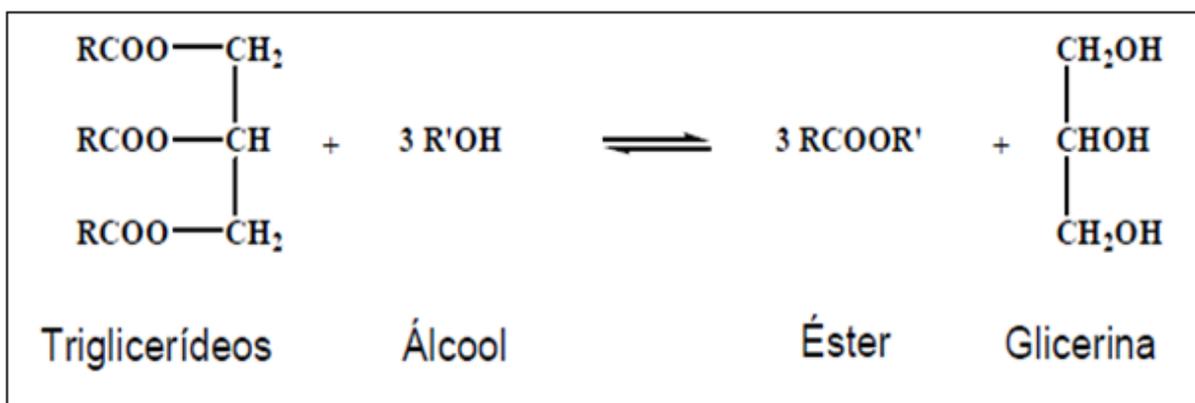


Figura 2 – Reação de transesterificação básica do óleo vegetal.

3.1.3 Matérias Primas

Os óleos vegetais e seus derivados são utilizados como alimentos, cosméticos, tintas, vernizes e lubrificantes, e são experimentados desde os primórdios da história humana. Sua utilização teve início com o linho e algodão no antigo Egito, passando pela extração de óleo de azeitona pelos gregos e romanos. Até o século XVI, a produção de óleo se limitava a indústria caseira e era considerada uma atividade secundária da agricultura (THOMAS, 2003).

Os materiais lipídicos dos vegetais são formados principalmente por triglicerídeos (ésteres de glicerol esterificado com ácidos graxos), cuja concentração

é usualmente superior a 97% nos óleos vegetais. Existe um amplo número de componentes menores presentes nos óleos brutos, os quais são predominantemente os mesmos, embora em quantidades diferentes (RITTNER, 2001).

Quimicamente os triacilgliceróis são ésteres de glicerol contendo três ácidos graxos (Figura 5). Cada um destes ácidos graxos pode conter diferentes números de átomos de carbono, bem como diferente número de insaturações (duplas ligações). A maior parte dos ácidos graxos de ocorrência natural possui números pares de carbono e são de cadeia linear. Os maiores componentes de óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis (TAGs), chamados também de triglicerídeos. Quimicamente, os TAGs são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol, ou seja, 1,2,3-propanotriol. O glicerol é muitas vezes chamado de glicerina (ARAÚJO, 2004).

O óleo de soja é um dos mais suscetíveis à oxidação, isso devido ao seu maior grau de insaturação, caracterizado pelo alto teor de ácido linoléico (Figura 3) e pelo teor elevado de ácido linolênico (Figura 4).

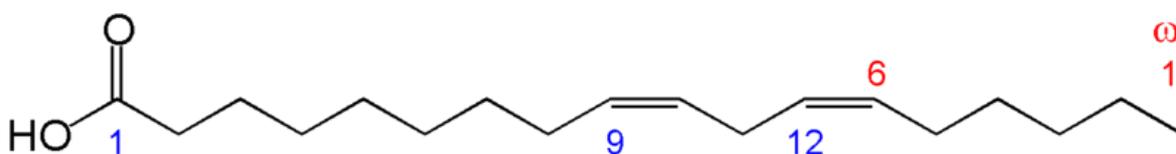


Figura 3 – Estrutura molecular do ácido linoléico.
Fonte: DAMASCENO, 2011 adaptado.

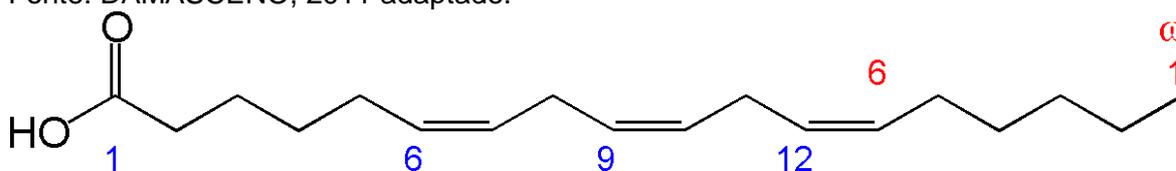


Figura 4 – Estrutura molecular do ácido linolênico.
Fonte: DAMASCENO, 2011 adaptado.

A composição química e a qualidade do biodiesel e dos óleos vegetais são afetadas pela rancificação, que é responsável pela degradação dos mesmos.

É comumente aceito que as matérias-primas aproveitadas para a produção do biodiesel podem conter qualquer óleo vegetal disponível (refinados, semi-refinados, degomados, crus e até alguns não comestíveis), óleos produzidos por micróbios e óleos de frituras usados, inclusive gorduras natural ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleos de peixes. Porém, é

essencial relacionar a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria-prima, pois estas refletirão não só nas propriedades físico-químicas do biocombustível, mas poderão prejudicar a queima no motor, a formação de depósitos no sistema de injeção e ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

De modo geral, afirma-se que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal. No Brasil, já foram concluídas pesquisas com os óleos virgens de macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tingui e pupunha. Porém, nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque não são todos os óleos vegetais que apresentam propriedades ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel. Portanto, a utilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica (RAMOS, 2003).

As técnicas agrícolas tomadas no cultivo das espécies produtoras de óleo são determinantes das eficiências econômica e energética do processo de obtenção de biodiesel. Devido à variedade climática e à grande extensão territorial, nove culturas são indicadas para a extração de biodiesel no país (SILVA e FREITAS, 2008).

A Tabela 1 classifica as espécies consideradas potenciais pelo Ministério da Ciência e Tecnologia e a potencialidade produtiva de cada uma. As espécies com maior potencial produtivo são o dendê e o côco, que têm o benefício de serem culturas perenes e com colheita contínua durante o ano. Isso diminui o gasto energético e financeiro para a produção dessas espécies e evita a sazonalidade do abastecimento de matéria-prima, um bônus imenso em relação aos cultivos anuais. Nos Estados da Região Central e Sul do país, as culturas anuais são as mais indicadas (BRASIL, 2006a).

Tabela 1 – Características de culturas oleaginosas do Brasil.

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de colheita por ano	Rendimento (t óleo ha ⁻¹)
Dendê	Amêndoa	22	12	3 – 6
Côco	Fruto	55 – 60	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,9
Canola	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45 – 50	3	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40 – 43	3	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18	3	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15	3	0,1 – 0,2

Fonte: BRASIL, 2006a.

A produção do biodiesel no Brasil tem como principal matéria prima o óleo de soja, quase que em sua totalidade, e isso é justificado por ser a soja uma *commodity* (produtos produzidos em larga escala e por vários produtores). O Brasil produziu cerca de 68,7 milhões de toneladas desta oleaginosa na safra 2010/2011, em relação ao óleo, a produção está projetada em 6,6 milhões de toneladas, com consumo interno de 5,25 milhões e exportação de 1,5 milhões de toneladas na safra 2010/2011. Já no ciclo 2011/2012, a estimativa é de produção de 6,65 milhões, exportação de 1,4 milhão e consumo interno de 5,3 milhões (CONAB, 2011).

3.1.4 Controle de Qualidade do Biodiesel

A determinação das características do biodiesel é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). A determinação das características físico-químicas do biodiesel pode ser verificada de acordo com cada norma e especificidade apresentada na Tabela 2.

Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN 14214, nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D, enquanto no Brasil o mesmo é feito através da resolução ANP 07/2008.

No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-fixados pela Portaria N°255 da ANP, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM).

Tabela 2 – Especificações do Biodiesel e Métodos.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105(10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: ANP, 2008.

Independente do tipo da rota tecnológica, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é indispensável que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. Das características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (ANP, 2008).

Distintos ácidos graxos podem estar ligados a cadeia do glicerol nos óleos que são matéria prima na produção do biodiesel. Os diferentes tipos de ácidos graxos que estão contidos nos TAGs revelam o perfil de ácidos graxos, o que irá repercutir na qualidade da produção do biodiesel (Figura 5). Como cada ácido graxo possui propriedades químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as características dos lipídios de onde se originam (KNOTHE, 2001).

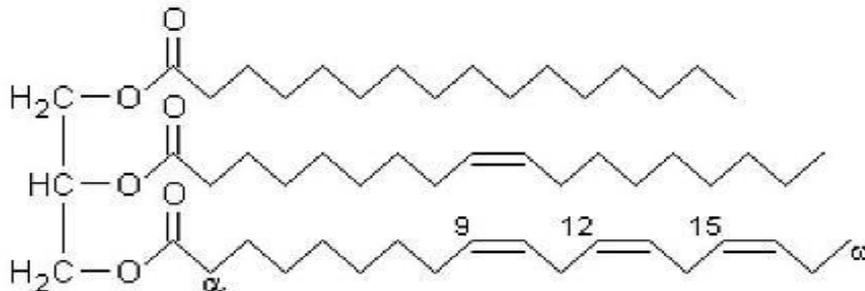


Figura 5 – Molécula de triacilglicerol (TAG).
Fonte: Gunstone, 2007.

Dentre os parâmetros, apresentados na Tabela 2, alguns aspectos têm merecido críticas da comunidade científica por não apresentarem aplicação direta ao biodiesel, como o índice de corrosividade ao cobre e a curva de destilação. Por essa razão, a especificação definida pela portaria é ainda provisória e poderá ser modificada em função de novas argumentações e dados experimentais gerados pela comunidade científica (RAMOS, 2003).

Um aspecto extremamente importante da Portaria N°255 da ANP está catalogado com as limitações que oferece para a aplicação de todos os óleos

vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante explicar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro (B100), ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo.

De outra maneira, se a concepção do programa nacional é a de proporcionar o uso de misturas dos tipos de B2 a B20, limitando o uso de B100 apenas a situações especiais (como na geração de energia elétrica em grupo-geradores) (ANP, 2008). Por acaso fosse adequada à adaptação das especificações com vistas a uma maior inserção das diferentes oleaginosas que compõem o conjunto de alternativas regionais de nosso território. Essa adequação estaria, portanto, restrita apenas ao uso do biodiesel em misturas, valendo-se do fator de diluição que a razão volumétrica definida pela mistura proporciona (RAMOS, 2003). Vale lembrar que a adição de um biodiesel de qualidade ao diesel, até um limite de 20% (B20), não modifica drasticamente as suas propriedades e não o desqualifica perante a Portaria Nº. 310 da ANP, cujo conteúdo institui as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional.

Do mesmo jeito como foram definidos alguns aspectos agronômicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo, à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolipídios presentes no óleo de soja, ao teor de ácidos graxos poli-insaturados, ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e ao valor agregado dos coprodutos, como hormônios vegetais, vitaminas, antioxidantes, proteína e fibras de alto valor comercial (RAMOS, 2003).

3.1.5 Processo de Oxidação do Biodiesel

Na oxidação do biodiesel são gerados vários compostos como aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos, polímeros, que modificam as propriedades do combustível afetando assim o funcionamento do motor. Deste modo a estabilidade oxidativa deve ser entendida como um parâmetro essencial no controle da propriedade do biodiesel (DANTAS *et al.*, 2011).

A oxidação lipídica de qualquer natureza (biodiesel) é favorecida pela temperatura, presença de luz, metais e outros iniciadores da oxidação. O processo oxidativo é dividido em três etapas na ausência da combustão: auto-oxidação, foto-oxidação e oxidação térmica (JAIN; SHARMA, 2010).

A *auto-oxidação* é uma reação em cadeia, cujos iniciadores são radicais livres e envolve o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$). Os estágios para esta etapa são iniciação, propagação e terminação, Figura 6.

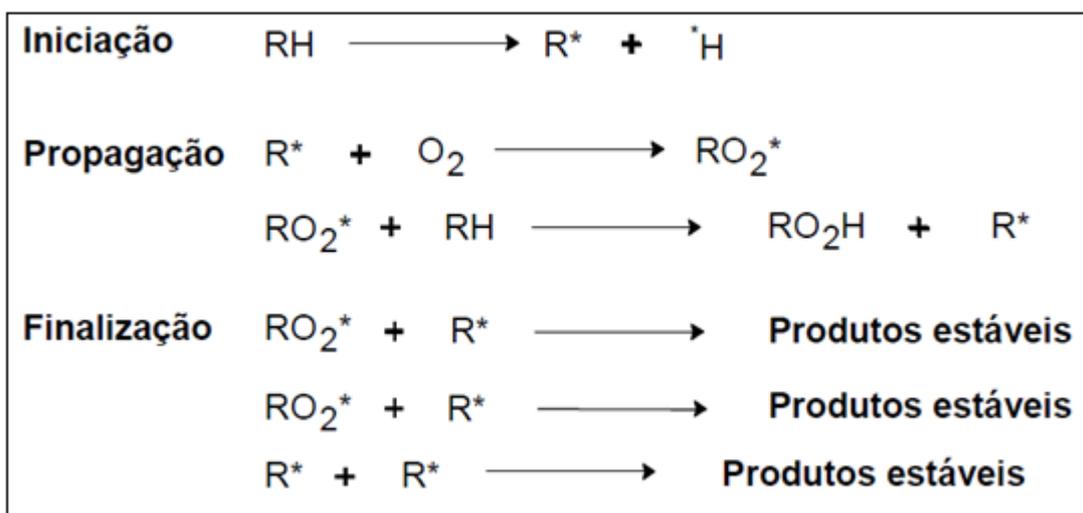


Figura 6 – Mecanismo completo da autooxidação de um composto olefínico onde o hidrogênio (H) apresenta-se ligado a um carbono alílico.
Fonte: Gunstone, 2007.

Os radicais livres são formados pela remoção do hidrogênio do carbono alílico na molécula do éster como apresentado na Figura 7, em condições favorecidas por luz ou calor e são os iniciadores da reação de auto-oxidação. A abstração do hidrogênio da espécie não radicalar é descrita no mecanismo clássico da propagação. Os radicais peróxidos, inicialmente formados transferem elétrons desemparelhados para moléculas de ésteres adjacentes, através da abstração do hidrogênio de uma posição alílica ou um hidroperóxido, o processo se repete indefinidamente, até que a cadeia seja interceptada (DAMASCENO, 2011).

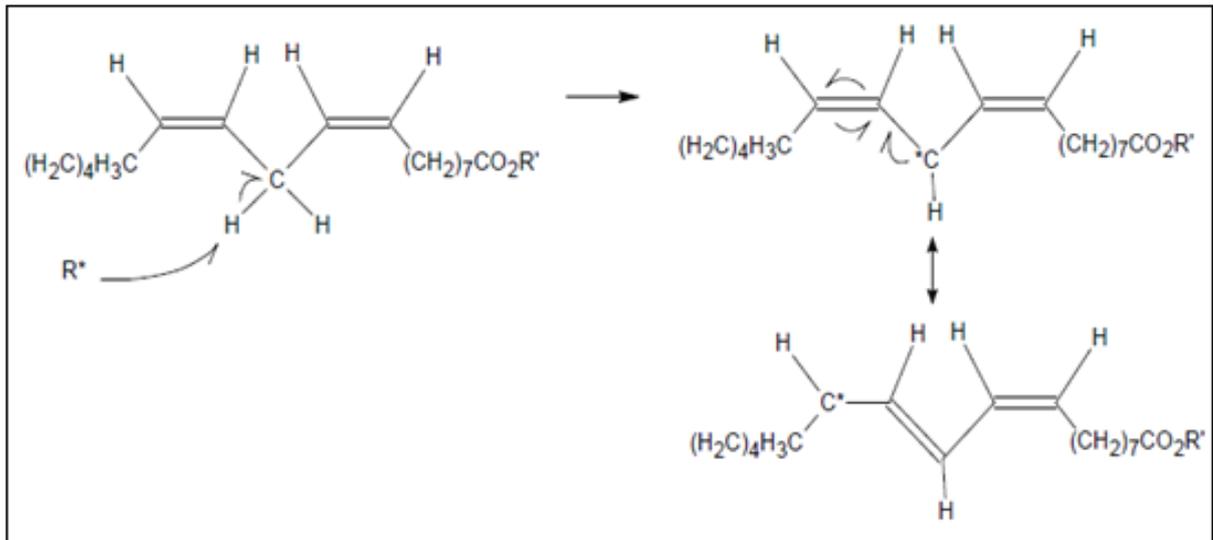


Figura 7 – Etapa de iniciação da autoxidação de um éster do ácido linoléico.
Fonte: Solomons, 1996.

O início da etapa de iniciação ainda não é totalmente conhecido, porém as más condições de estocagem e a presença de hidroperóxidos são consideradas as principais responsáveis pelo desenvolvimento destas reações.

Foto-oxidação é um processo causado pela presença da luz e de oxigênio promovendo a oxidação de ácidos graxos insaturados. De acordo com Ramalho e Jorge (2006) o mecanismo é promovido necessariamente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto (3O_2), gerando o estado singleto que é mais reativo. A reação com o oxigênio singleto é mais rápida que a reação com oxigênio no estado fundamental, e a sua reação com moléculas lipídicas formam hidroperóxidos com deslocamento da insaturação e mudança de configuração, de *Z* para *E* como apresentado no mecanismo da (Figura 8).

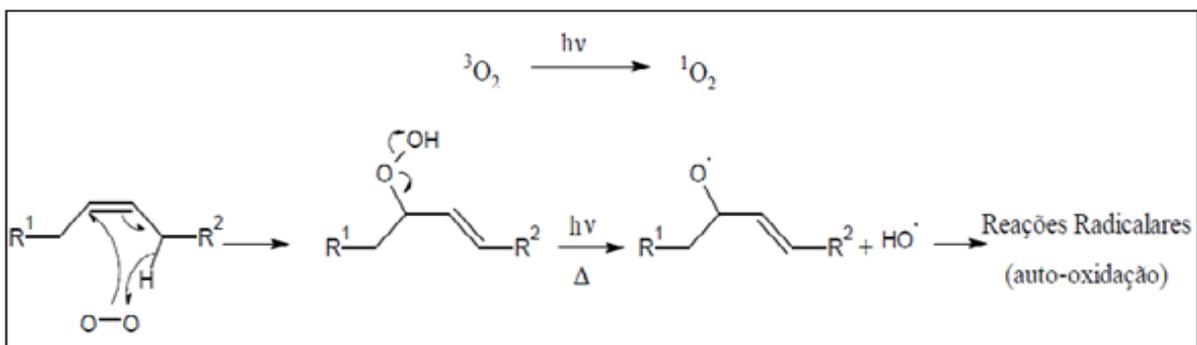


Figura 8 – Mecanismo de reação entre o oxigênio singleto no biodiesel formando produtos que podem iniciar a autoxidação.
Fonte: Damasceno, 2011.

Oxidação-térmica é a taxa de oxidação verificada pelo aumento da massa do óleo ou gordura devido à exposição a altas temperaturas. Em temperaturas muito elevadas as estruturas poli-insaturadas de lipídeos sofrem isomerização, para estruturas conjugadas mais estáveis. Uma vez iniciada a isomerização, o grupo de dieno conjugado a partir de uma cadeia de ácido graxo pode reagir com um único grupo de olefina, através de outra cadeia de ácido graxo formando anel ciclohexeno.

Esta reação é denominada de reação de Diels Alder e os produtos formados são chamados de dímeros como apresentados na (Figura 9).

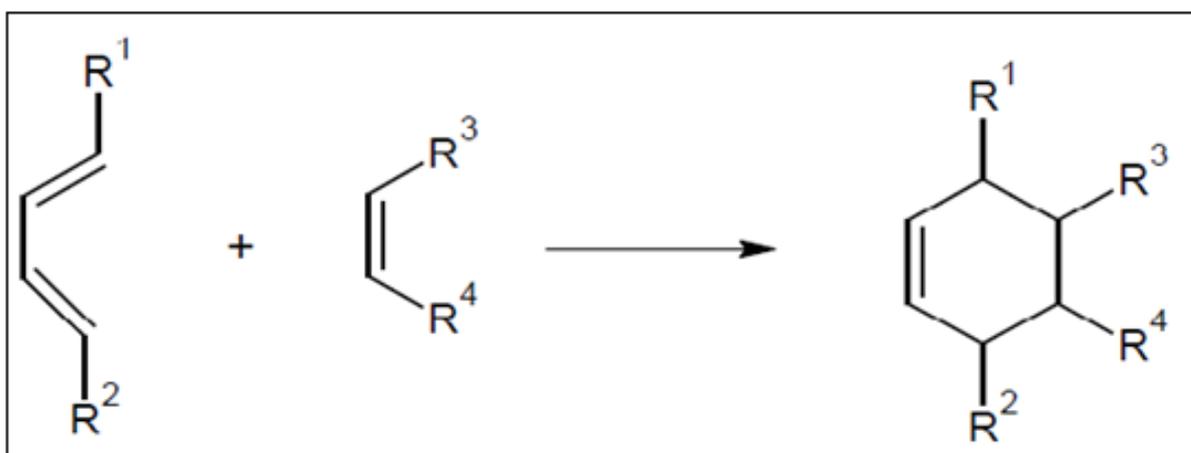


Figura 9 – Reação de Diels Alder.
Fonte: Jain e Sharma, 2010.

O biodiesel está suscetível a qualquer tipo de oxidação, uma vez que este possui composição lipídica, portanto é importante conhecer seus mecanismos, seja na auto-oxidação, foto-oxidação ou oxidação térmica.

3.1.6 Análise da Oxidação do Biodiesel

Entre as diversas técnicas e métodos para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel os mais utilizados e que apresentam melhores resultados são o método Rancimat, petroOXY e o PDSC.

Entre os métodos referidos para investigação da estabilidade oxidativa, o método rancimat é adotado pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP). O método rancimat, utilizado nesta pesquisa, baseia-se na determinação automática, do tempo decorrido para alteração da taxa máxima de oxidação, medida através do aumento da condutividade da água deionizada EN-

14112. O tempo de indução é determinado pelo ponto de inflexão da curva de condutividade determinado pelo software do aparelho apresentado na (Figura 10) (JAIN; SHARMA, 2010).



Figura 10 – Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).

O princípio de funcionamento do equipamento RANCIMAT 873, consiste em avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel e de óleos ou gorduras vegetais, através da elevação de temperaturas e exposição ao um fluxo de ar (oxigênio). Desta forma ocorre a chamada auto-oxidação em poucas horas, ao invés de semanas/meses (Figura 11).

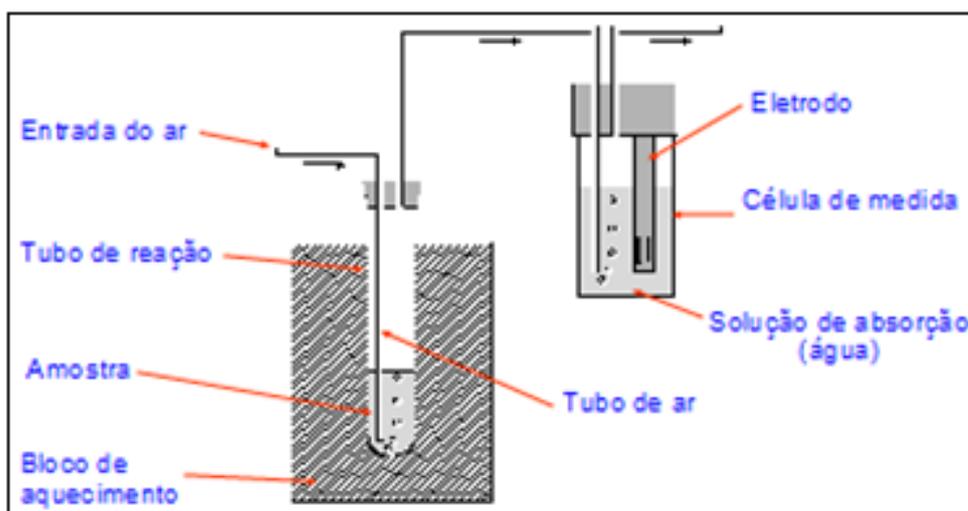


Figura 11 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).

As amostras presente nos tubos de reação, quando recebem o oxigênio (proveniente do ar insuflado na amostra), a uma velocidade de 10L. h^{-1} , iniciam o processo de oxidação, formando ácidos orgânicos de baixo peso molecular, e estes ácidos então deixam a amostra e são enviados para a célula de medida, a qual varia a condutividade (Figura 12).

O período de indução (em horas) é apresentado em um gráfico no computador, através de um software específico do equipamento. Quanto maior for este período de indução, maior será a estabilidade à oxidação da amostra.

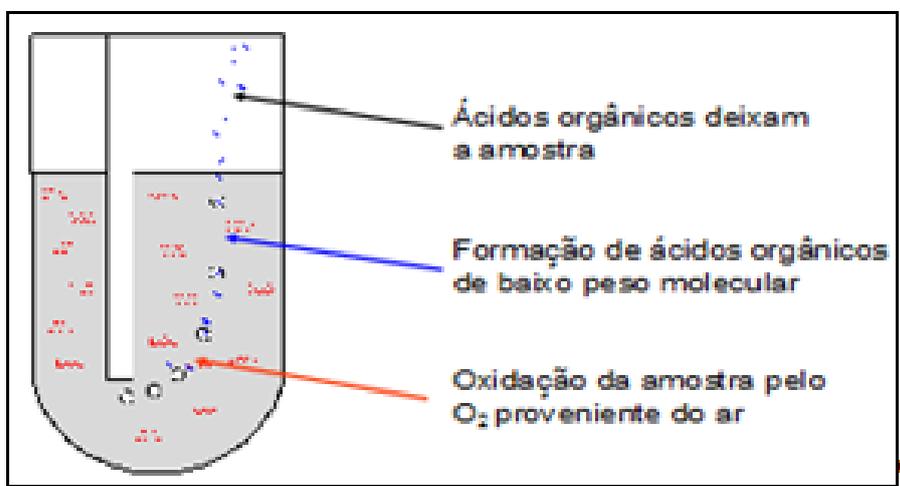


Figura 12 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).

No momento em que o processo de oxidação vai ocorrendo de forma mais lenta, a condutividade não varia significativamente, assim que a oxidação ocorre a condutividade aumenta rapidamente, até o ponto de inflexão (Figura 13) é o tempo no qual o biodiesel ficou estável até que ocorresse o processo de oxidação (MAIA *et al.*, 2011).

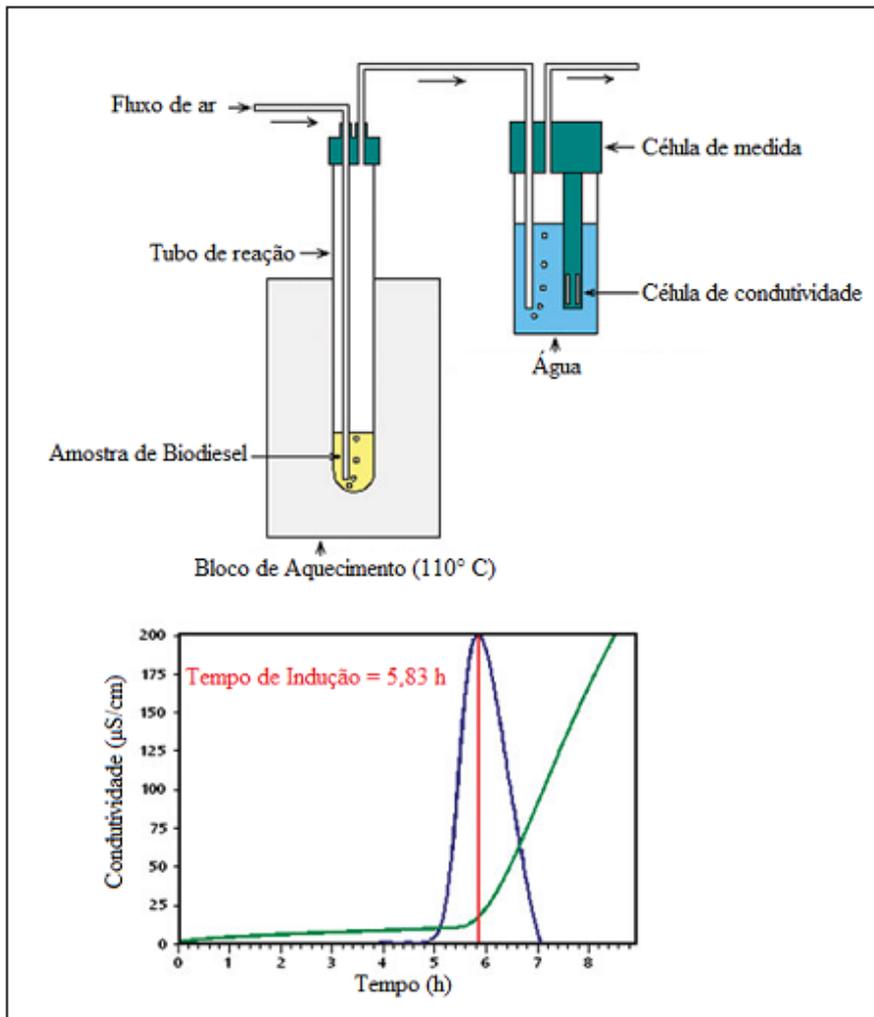


Figura 13 – Esquema do funcionamento Rancimat 873 (Metrohm).
 Fonte: Gallina *et al.*, 2011.

Segundo Jain e Sharma 2010 outros métodos têm sido reportados na literatura para avaliar a resistência à oxidação. Entre eles, o método petroOXY tem recebido grande ênfase em trabalhos relatados por pesquisadores. O método experimental mede a estabilidade à oxidação, com base no período de indução (PI).

Nessa técnica o PI é o tempo entre o início da análise e a detecção da redução específica da pressão, a qual indica que foi superada a resistência à oxidação. No método petroOXY o tempo de análise é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual foi submetida no procedimento (CANDEIA, 2008).

Além das técnicas de determinação aceleradas já citadas, outra análise de importância para determinação da resistência à oxidação é a técnica P-DSC. Similar a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), porém sob alta pressão,

essa técnica, pode ser determinada como uma técnica que mede as temperaturas e fluxo de calor associados aos eventos de transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Estas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, como: oxidação, estabilidade térmica, cinética das reações, e outras, envolvendo processos endotérmicos e exotérmicos. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.1.7 Antioxidantes

Os antioxidantes são classificados em naturais ou sintéticos dependendo de sua origem, mas também podem ser classificados de acordo com a etapa do processo de oxidação sobre o qual atuam, podendo ser primários ou secundários.

São denominados antioxidantes primários os aditivos que atuam na inibição da propagação da autooxidação através da estabilização de radicais alquila e de peróxi-radicaís, já os antioxidantes secundários são os que atuam na etapa de iniciação, desempenhando assim um mecanismo de antioxidação diferente, eles correspondem a agentes quelantes como os ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido cítrico e fosfórico.

De acordo com Domingos (2005), na classe dos antioxidantes primários há uma diferenciação quanto ao mecanismo de atuação dos aditivos naturais e sintéticos. Nos antioxidantes sintéticos como (TBHQ, BHT entre outros) o mecanismo ocorre por meio da doação de um hidrogênio que pode ser facilmente removido devido sua estrutura química molecular originando um radical estabilizado por ressonância como mostra a Figura 14. Nos antioxidantes primários naturais como os tocoferóis e beta-carotenos, o mecanismo é feito pela combinação do antioxidante com os referidos radicais alquilas e peróxi-radicaís como mostra apresentados na Figura 15.



Figura 14 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários sintéticos.
Fonte: Domingos, 2005.

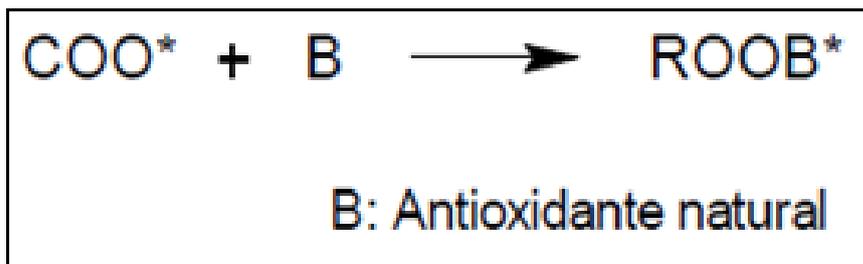


Figura 15 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários naturais.
Fonte: Domingos, 2005.

Apesar de muitas referências a cerca de antioxidantes naturais e sintéticos sobre a estabilidade de óleos e gorduras para fins alimentícios, ainda existe poucos estudos sobre estes compostos para fins energéticos e automotivos (biodiesel), principalmente os de origem natural.

3.1.7.1 Substâncias e Extratos Naturais com Potenciais Antioxidantes

Dentre os antioxidantes naturais mais empregados, podem ser citados os tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia. O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é largamente aplicado para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A legislação brasileira permite a adição de 300mg/kg de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidante. Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais e atualmente são fabricados por síntese (RAMALHO e JORGE, 2006).

Através dos estudos realizados por Rodrigues (2009) com a erva-mate (*Ilex paraguariensis*), foi verificado que as folhas desta planta apresentam em sua composição uma quantidade considerável de ácidos caféicos e clorogênicos, os quais seriam capazes de quelar metais e seqüestrar radicais livres reduzindo significativamente os níveis de danos oxidativos ao DNA.

Segundo um estudo realizado por Feldmann *et. al* (2008), foram avaliados os potenciais antioxidantes de diferentes plantas entre elas a erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e a hortelã (*Mentha spicata*), que após processadas apresentaram os melhores resultados, pois ambas as espécies contêm elevado teor de compostos fenólicos.

De acordo com Almeida-Doria e Regitano-D'Arce (2000), sobre a ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim e orégano em óleo da soja submetido à termoxidação, foram desenvolvidos ensaios para investigação de atividade antioxidante de extratos etanólicos dessas especiarias comparados com os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHA + BHT. Os resultados apontaram que os compostos empregados retardaram a oxidação do óleo, entretanto, os extratos naturais não atingiram a eficiência do TBHQ, mas foram tão efetivos quanto à mistura BHA + BHT.

Diante de diversos compostos naturais, um que também chama a atenção é o óleo de candeia, por apresentar um composto denominado alpha-bisabolol, o qual pode apresentar potencial antioxidante (GALDINO, 2003).

O pólen apícola coletado pela *abelha Apis mellifera* é um acumulado de pólen de flores de diferentes fontes vegetais, os quais são colhidos pelas abelhas e misturados com néctar e secreções das glândulas hipofaríngeas, estudos têm demonstrado que a ação biológica do pólen como a atividade antibactericida, antifúngica, anti-inflamatória e anticariogênica é devida à presença de compostos fenólicos, tais como flavonóides, ácidos fenólicos e diterpenos fenólicos, que dentre outras propriedades biológicas possuem ação antioxidante (CARPES, 2008).

3.1.7.2 Uso de Antioxidantes Sintéticos no Biodiesel

Os principais antioxidantes sintéticos e mais conhecidos são os polifenóis. De acordo com Flemming (2011), os principais inibidores da oxidação utilizados na indústria de alimentos e no biodiesel são o butil-hidroxi-anisol (BHA), 2,6-di-terc-butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) Figura 16. A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre regenerando a molécula lipídica radicalizada interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres, fazendo com que os antioxidantes se transformem em radicais livres. Estes radicais se estabilizam sem promover ou propagar as reações de oxidação, pois apresentam estabilidade por possuir caráter aromático. O BHA é um antioxidante de maior potencial em gorduras animais do que em óleos vegetais. Como a maior parte dos antioxidantes fenólicos, sua ação é limitada em óleos insaturados de vegetais ou sementes sendo pouco estável frente a elevadas temperaturas.

Em 1797 Berthollet foi o primeiro a registrar o retardamento das reações oxidativas por certos compostos e posteriormente esclarecidos por Davy, em 1817 (RAMALHO & JORGE, 2006).

Segundo Ramalho e Jorge (2006), o uso de antioxidantes na indústria de alimentos, bem como os seus mecanismos funcionais, foi amplamente estudado. Há várias maneiras de prevenir ou reduzir a velocidade do processo oxidativo em lipídios conforme Gunstone (2007). Certamente uma delas é evitar o contato com a atmosfera e outra é manter o lipídio afastado de agentes pró-oxidantes, de temperaturas elevadas ou da presença de luz. Uma vez que estas soluções não são sempre possíveis, a utilização de antioxidantes se faz necessária.

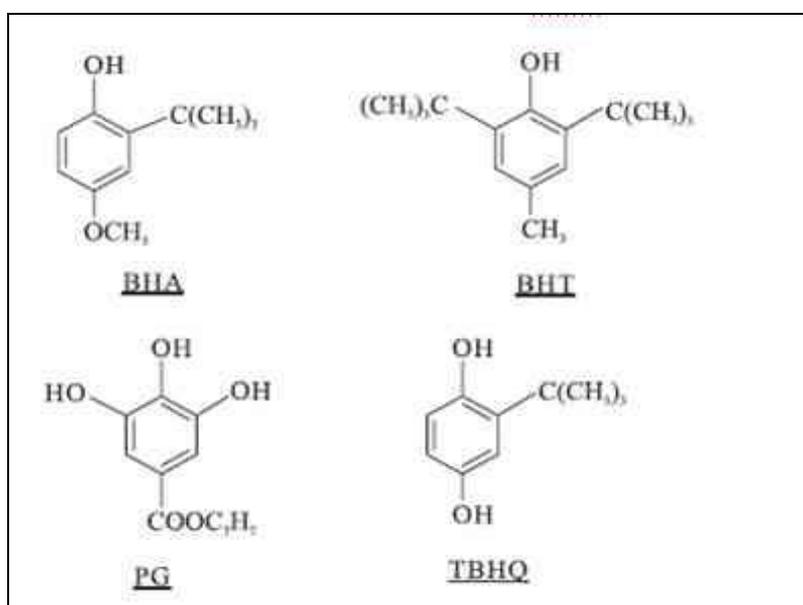


Figura 16 – Antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos.
Fonte: Flemming, 2011.

O TBHQ (Figura 16) é utilizado principalmente como antioxidante para óleos e tem como vantagem não se complexar com íons de cobre e ferro, como o galato que é outro antioxidante sintético. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT (Figura 16). É um dos melhores antioxidante para óleos, porque é resistente ao calor, inclusive de fritura, proporcionando uma excelente estabilidade para os produtos em que é utilizado (FLEMMING, 2011).

A principal característica dos antioxidantes está na estrutura fenólica, pois o fenol serve de doador de prótons e impede a formação do radical livre inicial. Deste

modo o radical não será capaz de propagar a reação, retardando o processo oxidativo (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

A eficiência dos inibidores fenólicos depende da estabilização, ou ressonância, dos radicais fenoxil, o que é determinado pelos grupos presentes no anel aromático e também pelo comprimento deste (OLIVEIRA, 2003).

O grupo alquila terciário presente no BHT e BHA confere maior estabilidade ao radical fenoxil, mas, em face do impedimento molecular causado pela cadeia lateral, torna-se difícil para estes antioxidantes reagirem com os radicais peroxil. Por esta razão, são considerados antioxidantes fracos e devem ser utilizados em mistura com outros inibidores para se obter o efeito sinérgico (ARAÚJO, 2010).

Ramalho e colaboradores (2006) concluíram em seu trabalho que o antioxidante TBHQ para os óleos vegetais, foi de maior potencial antioxidante, inclusive sob altas temperaturas.

3.1.7.3 Uso de Antioxidantes Naturais (não sintéticos) no Biodiesel

Os antioxidantes naturais são moléculas presentes nos alimentos, em pequenas quantidades, capazes de reduzir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos (ANTIOXIDANTES NATURAIS, 2011).

Frutas, vegetais, cereais e especiarias têm despertado muito o interesse de pesquisadores já que apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante, dentre os quais se destacam os compostos fenólicos, carotenóides, tocoferóis e ácido ascórbico (JORGE; MALACRIDA, 2008).

No estudo de Calixto (2011), investigou-se o efeito antioxidante de extratos naturais das cascas do limão siciliano e da romã e dos talos e folhas da erva *camellia sinensis* (chá-verde) na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Verificou-se que todos os extratos apresentaram efeito antioxidante, aumentando os períodos de indução do biodiesel etílico de soja nos três ensaios de oxidação acelerada realizados, PetroOxy, Rancimat e PDSC. O extrato etanólico de chá verde apresentou-se como o mais eficaz entre os demais, conseguindo potencializar o período de indução do biodiesel de soja ao valor mínimo especificado (6h), apontando a utilização destes extratos como aditivos antioxidantes promissores para correção da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

No trabalho de Rodrigues Filho (2010) aplicou-se substâncias fenólicas (cardanol e eugenol) extraídas do líquido da castanha de caju e do cravo da Índia e o composto 3,5-di-*t*butil- 4- hidroxitolueno (BHT) também fenólico, para testes antioxidantes do biodiesel de algodão. Alterações estruturais (hidrogenação) nos compostos cardanol e eugenol foram feitas, na intenção de eliminar sítios de oxidação (insaturações) e também elevar a temperatura inicial de decomposição. Nos testes, os resultados encontrados apontaram que com a hidrogenação houve um aumento na temperatura inicial de decomposição de 95,1°C no caso do cardanol e de 15°C no caso do eugenol. A atividade antioxidante do BHT, cardanol e eugenol hidrogenados foi verificada no combate ao processo oxidativo do biodiesel de algodão. Os resultados dos testes do PI utilizando as técnicas aceleradas de oxidação como a colorimetria exploratória diferencial- pressurizada (PDSC), Rancimat e PetroOxy foi eugenol hidrogenado > cardanol hidrogenado > BHT. O estudo cinético do processo oxidativo das amostras aditivadas confirmou a ordem de ação descrita anteriormente.

Segundo o estudo de Damasceno (2011) na determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja (BSJ) e do biodiesel aditivado com os antioxidantes, ácido caféico (BSC), ácido ferúlico (BSF) e *tert*-butil-hidroquinona (BST) durante o período de armazenamento. Na determinação do período de indução (PI) pelo método rancimat os três antioxidantes foram eficientes em retardar o processo oxidativo no tempo inicial do armazenamento, mas o mais eficiente foi o ácido caféico.

Segundo Carps (2008), o pólen apícola contém quantidade significativa de substâncias polifenólicas principalmente da classe dos flavonóides (Figura 17). Estes compostos apresentam ação antioxidante favorecida pela estrutura química, por apresentarem hidrogênios nos grupos hidroxilas adjacentes e as ligações duplas dos anéis benzênicos, as hidroxilas podem estar em diferentes posições do anel (Figura 18).

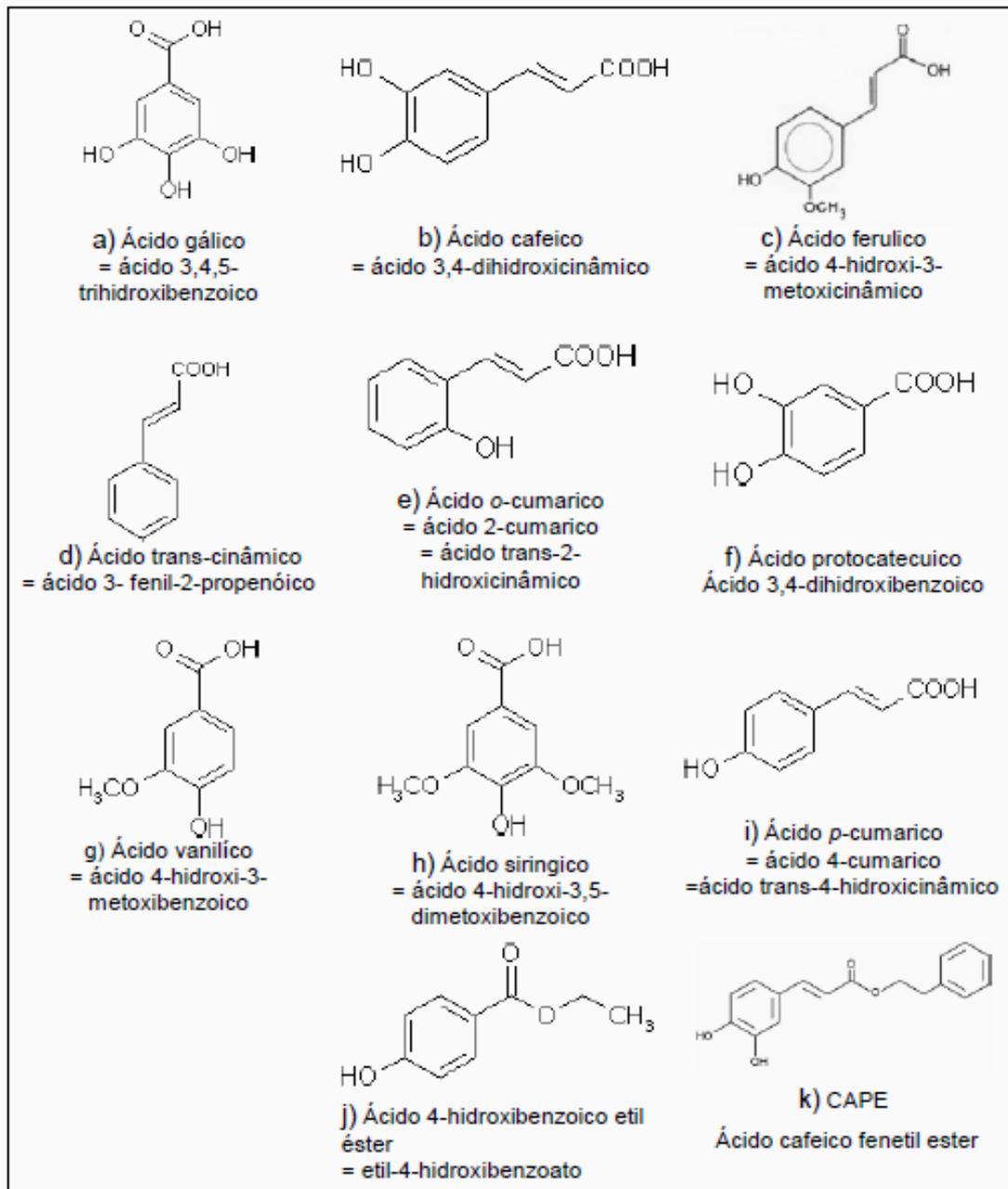


Figura 17 – Ácidos fenólicos geralmente encontrados em produtos apícolas.
Fonte: Serra Bonvehí *et al.*, 2001.

Os compostos oxidantes nos alimentos podem ocorrer naturalmente ou serem introduzidos durante o processamento para o consumo. Por outro lado, os alimentos, principalmente as frutas, verduras e legumes, também contêm agentes antioxidantes, tais como as vitaminas C, E, A, clorofilina, flavonóides, carotenóides, curcumina e outros que são capazes de restringir a propagação das reações em cadeia e as lesões induzidas pelos radicais livres. Os tocoferóis estão contidos de

forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese (WARNER *et al.*, 2003).

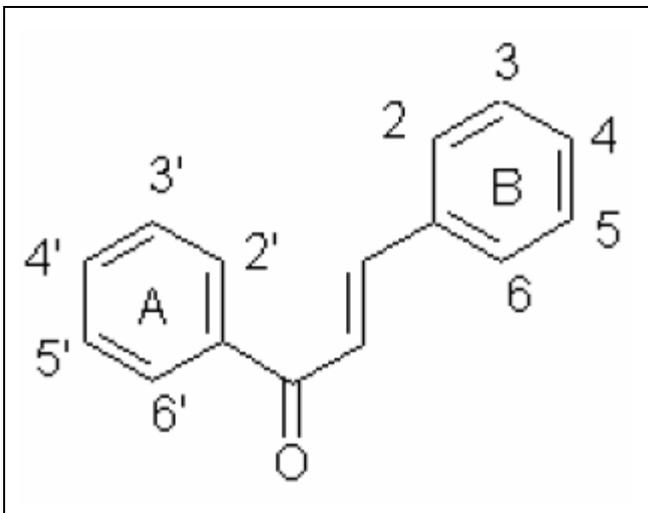


Figura 18 – Numeração de um flavonóide.
Fonte: Cook e Samman, 1996.

Na literatura existem poucos trabalhos relacionados ao uso de antioxidantes naturais na conservação do biodiesel metílico de soja. Assim surge a necessidade de mais estudos relacionados ao uso de antioxidantes naturais que possam ter desempenho igual ou maior quando comparados com os sintéticos na conservação de biodiesel.

Com base na revisão bibliográfica verificou-se que existem alguns estudos comprovando que alguns extratos naturais principalmente de folhas têm demonstrado efeito antioxidante na oxidação do biodiesel. No entanto, existem várias substâncias e extratos naturais que apresentam em sua composição compostos fenólicos ou tocoferóis, tais como: extrato etanólico de erva-mate, hortelã, óleo de candeia, extrato etanólico de alecrim e o saburá (pólen apícola coletado pela abelha *Tetragonista angustula*) que podem apresentar ação antioxidante no biodiesel.

3.1.7.4 Origem e Identificação dos Produtos Naturais Antioxidantes

Chá verde, chá preto, plantas medicinais, vitaminas, temperos e hortaliças têm sido extensivamente estudados quanto às propriedades antioxidantes frente a uma variedade de espécies reativas (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) faz parte de um dos sistemas agro florestais mais antigos e característicos da região sul do Brasil (MEDRADO, 2004).

As folhas e os galhos finos da erva-mate, com o processo da industrialização, tornam-se matérias-primas para o preparo do chimarrão, tererê, chás mate solúvel e bebidas prontas para consumo. Utilizando o seu extrato é possível fabricar detergentes e corantes para uso especialmente em hospitais (VALDUGA, 1995), cosméticos, uso medicinal e produtos de higiene (MACCARI JUNIOR & MAZUCOWSKI, 2000).

A composição química da erva-mate é influenciada pelas condições agronômicas de plantio, bem como pelas condições de extração de suas folhas. A análise cromatográfica dos extratos nos trabalhos de Jacques (2005), permitiu identificar cerca de 50 compostos qualitativamente e 6 quantitativamente, destacando-se a cafeína, fitol, ácido palmítico, ácido esteárico, esqualeno e vitamina E (tocoferol).

A espécie *Rosmarinus officinalis* L., conhecida popularmente como alecrim, é originária da Região Mediterrânea e cultivada em quase todos os países de clima temperado de Portugal à Austrália. A planta possui porte subarborescente lenhoso, ereto e pouco ramificado de até 1,5m de altura. Folhas são lineares, coriáceas e muito aromáticas, medindo 1,5 a 4 cm de comprimento por 1 a 3mm de espessura. Flores azuladas-claras, pequenas e de aromas forte e muito agradável (LORENZI & MATOS, 2006).

Podem ser utilizadas as folhas e as flores. As folhas são usadas no preparo de xaropes, infusão, tintura, pó e óleo essencial e em fitoterapia. Os extratos de alecrim são utilizados na indústria alimentícia por suas propriedades antioxidantes de seus diterpenos e conservantes. (ARUOMA *et al.* 1996).

A droga extraída de unidades floridas e dessecadas contém entre 10 e 25 ml/kg de um óleo essencial, cujos constituintes principais são o alcanfor, 1-8 cineol, alfa-pineno, borneol e canfeno em proporções variáveis dependendo da origem e do estado vegetativo. Os compostos fenólicos se encontram representados por flavonóides (esteróides do luteol, diosmetol) e flavonas metoxiladas em C-6 e/ou C-7 e por ácidos fenólicos, sobretudo derivados cafeicos: ácido cafeico, ácido clorogênico e rosmarínico. O alecrim caracteriza-se, também, pela presença de diterpenos tricíclicos: ácido carnosólico; carnosol (majoritários); rosmanol;

epi-rosmanol; isorosmanol; rosmarinidifenol; rosmariniquinona; rosmadiol; etc.; assim como pelos triterpenos (ácido ursólico e oleanólico) e amirinas. (BRUNETON, 2001).

O gênero *Hyptis*, possui cerca de 300 espécies aromáticas e são, freqüentemente, usadas para o tratamento de infecções gastrointestinais, câimbras e tratamento de infecções de pele. A composição do óleo essencial de Hortelã (*Hyptis marruboides*) foram os monoterpenóides isoméricos α -tuiona e β -tuiona. Também foram identificados a presença de sesquiterpenos oxigenados (cedrol e cariofileno) e não oxigenado (α -copaeno, cariofileno, germacreno D e cadaleno (BOTREL *et al.*, 2007).

Nos extratos das folhas de Candeia (*Eremanthus erythropappus*) foram identificados cumarinas e, principalmente, flavonoides como as principais classes antioxidantes. E com análise por CG identificaram-se substâncias tais como β -amirenil, acetato de α -amirenil, friedelina, β -cariofileno, aristoleno e óxido de cariofileno (SOARES & FABRI, 2011).

Sua madeira apresenta um grande potencial econômico, não somente pelo uso tradicional, mas também por possuir óleos essenciais, o qual o principal constituinte é o α -bisabolol, tendo já descritos as propriedades antiflogística, antibacteriana, antimicótica e dermatológica. Popularmente é utilizada como cicatrizante, no combate às infecções e no tratamento de úlceras pépticas (SOARES & FABRI, 2011).

Com a crescente utilização das plantas, aumenta também o interesse científico a fim de se avaliar o valor econômico, o risco e a toxicidade. Assim, no próximo capítulo serão apresentados os recursos utilizados e a forma como procedeu-se o presente estudo experimental.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o Biodiesel B100, produzido a partir do óleo da soja, e nele adicionado vários extratos etanólicos de possíveis antioxidantes como: erva mate, alecrim, hortelã, candeia (*in natura*) e também o pólen capturado pelas abelhas Jataí *in natura* (Saburá).

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste estudo foram o óleo da soja da marca Coamo adquirido no comércio para produção do biodiesel B100, o metanol e etanol anidro (99,9%) provenientes da Tedia do Brasil e o hidróxido de potássio (Vetec). As folhas de erva-mate, hortelã e alecrim foram coletadas na região oeste do Paraná unitizadas no preparo dos extratos etanólicos. Já o óleo de candeia foi obtido no comércio extraído por processo de arraste vapor. O Saburá foi obtido no momento da retirada do mel da caixa das abelhas, cedido pelo agricultor, a partir da coleta realizada pelas abelhas jataí (*Tetragonista angustula*) em duas regiões diferentes do Paraná, a região Noroeste distrito de Porto Camargo no município de Icaraíma, Latitude 23^o 21' 00" Sul e Longitude 53^o 43' 00" Oeste, e na região Oeste no município de Cascavel, Latitude 24^o 57' 21" Sul e Longitude 53^o 27' 19" Oeste.

Os aditivos sintéticos utilizados nos sistemas antioxidantes apresentados neste trabalho, com a finalidade da comprovação da extensão de vida útil do biodiesel, foram adquiridos no mercado nacional, sendo eles o BHT e o TBHQ 99% da marca EMBRANOX fabricado por DANISCO.

4.2 PREPARO DO BIODIESEL

Na obtenção do biodiesel, o óleo da soja foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 80^oC, e em outro recipiente semelhante, dissolveu-se o catalisador (hidróxido de potássio) em uma quantidade de aproximadamente 3% m/m da quantidade de óleo, em metanol anidro (álcool P.A) com uma quantidade de 30% v/v da quantidade de óleo utilizado, elevando a temperatura do sistema a 40 ^oC. Transferiu-se a mistura álcool + catalisador para o recipiente contendo óleo,

mantendo o sistema a uma temperatura de aproximadamente 50 °C sob agitação magnética durante 60 minutos. O processo utilizado na síntese do biodiesel é apresentado na (Figura 19).

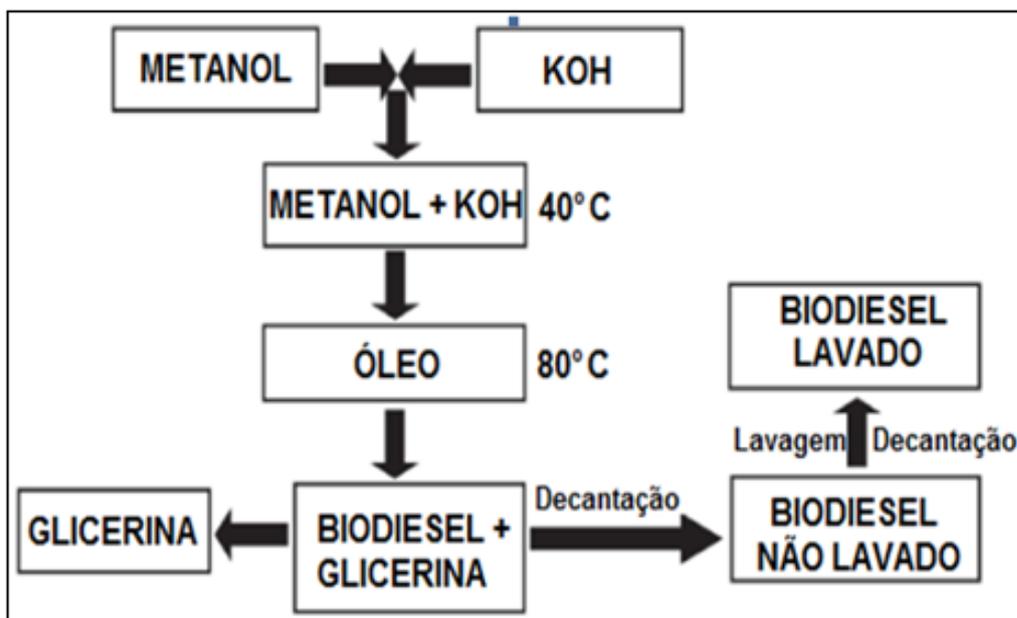


Figura 19 – Fluxograma da produção de biodiesel.
Fonte: Gallina *et al.*, 2010.

Após o término da reação, transferiu-se a solução para um funil de decantação por um tempo de aproximadamente 24h. Ocorrido à decantação, realizou-se o processo de separação do óleo transesterificado Biodiesel (fase superior) e do glicerol ou glicerina (fase inferior).

O biodiesel (fase superior) é então lavado com uma solução de concentração 0,01 mol. L⁻¹ de ácido acético por três vezes e separado por decantação, a fase aquosa (inferior) é eliminada e a fase orgânica (superior) é armazenada, esta fase representa o biodiesel lavado e neutralizado (GALLINA *et al.*, 2010).

4.2.1 Caracterização do Biodiesel

Como parte da caracterização do biodiesel foi determinada a massa específica (densidade) do biodiesel e feito o teste de cor visual e aspecto.

4.2.1.1 Massa Específica

Na determinação da massa específica a 20 °C foi utilizado um densímetro da marca Incoterm, haste graduada que varia entre 0,800 a 0,900 g.cm⁻³. Mede-se a temperatura do sistema e o valor estabelecido pelo densímetro, após deve-se corrigir a temperatura para obter a massa específica a 20 °C, este método é nomeado como ASTM – D1298 e NBR – 7148 (ANP, 2009).

O ensaio foi realizado por meio da imersão de um densímetro (com a faixa de densidade de interesse) de vidro, em uma proveta de 500 mL, contendo a amostra do combustível. O valor encontrado é referente à temperatura do ensaio, porém este deve ser corrigido para a temperatura de 20 °C, com o auxílio de uma tabela de conversão, obtendo assim, a densidade do combustível à 20 °C (ANP, 2009).

4.2.1.2 Cor Visual e Aspecto

As determinações da cor visual e aspecto das amostras foram feitas em um recipiente transparente contra a luz observando cuidadosamente: a presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto (ANP, 2009).

4.3 PREPARO DOS EXTRATOS

Os extratos etanólicos foram preparados da seguinte forma: as folhas de hortelã, erva-mate e alecrim foram previamente secas em estufa digital para secagem Inox, 30L a uma temperatura de 50°C, temperatura escolhida de maneira a se evitar degradação de possíveis compostos com atividade antioxidante. Após o processo de secagem, as folhas foram trituradas para aumentar sua área de contato com o solvente, para este fim, empregou-se um cadinho e um bastão de porcelana efetuando a moagem manualmente. Em seguida, adicionou-se álcool etílico anidro em uma proporção de 1:20 massa/volume para que fossem obtidos bons rendimentos. A solução alcoólica foi deixada em repouso por um período de 24h, então, filtrada e armazenada sob refrigeração em frascos de cor âmbar. Tais

medidas foram adotadas para se evitar a oxidação do extrato devido à ação da luz e da temperatura.

A coleta do pólen apícola (Saburá) foi feita no final da tarde, retirado da caixa onde ficam as abelhas *Tetragonista angustula*, separado e transferido *in natura* para um recipiente de vidro com tampa de pressão, em seguida, armazenado na geladeira, onde permaneceu em uma temperatura de 2 a 4 °C para melhor conservação de suas características.

4.4 PREPARO DO BIODIESEL PARA ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NO RANCIMAT

Do biodiesel produzido, 50g foram transferidos para um béquer colocado em um agitador magnético, modelo IKA RH Basic KT/C, com aquecedor a 50 °C, em seguida adicionado uma massa conhecida dos extratos ou substâncias *in natura* citados na seção 4.3 desta pesquisa, previamente pesados em balança analítica de precisão, modelo Marte. Os antioxidantes específicos acrescentados de acordo com as concentrações recomendadas. Após 20 minutos de agitação o biodiesel aditivado era retirado do agitador e deixado em repouso à temperatura ambiente, em seguida era armazenado em frascos âmbar em concentrações específicas conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração dos extratos e substâncias avaliadas na oxidação do Biodiesel.

Amostras de Biodiesel com seus respectivos Aditivos	Concentração do Aditivo (%) m/m	Concentração do Aditivo (ppm)
	Porcentagem	Partes Por Milhão
Controle Puro	-	-
Candeia	0,1	1000
Candeia	0,5	5000
Extrato de Hortelã	0,1	1000
Extrato de Hortelã	0,5	5000
Extrato de Alecrim	0,1	1000
Extrato de Alecrim	0,5	5000
Extrato de Erva Mate	0,1	1000
Extrato de Erva Mate	0,5	5000
Saburá	0,1	1000
Saburá	0,5	5000
BHT	0,1	1000
BHT	0,5	5000

As amostras para os testes preliminares na identificação de um antioxidante do biodiesel foram todas aditivadas em uma proporção de 0,05g/50g antioxidante/biodiesel e 0,250g/50g antioxidante/biodiesel, isso corresponde respectivamente a 0,1% (1000 ppm) e 0,5% (5000 ppm) de concentração como é possível verificar na Tabela 3.

4.5 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NO RANCIMAT

Foi utilizado o RANCIMAT para a medida da estabilidade oxidativa dos biocombustíveis e possíveis efeitos dos antioxidantes testados. O teste consistiu em determinar a oxidação das amostras com e sem a presença de substâncias antioxidantes. A ANP estabelece uma temperatura de 110°C e taxa de insuflação de ar de 10L/h que será utilizado como previsto na seção 3.1.4. A oxidação é induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante. Os produtos voláteis da reação, os quais estejam difundidos no ar, serão coletados em água destilada e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta. A estabilidade à oxidação será medida segundo a norma EN 14112, utilizando amostras de 3 g de biodiesel, as quais foram analisadas sob aquecimento com temperatura de 110 °C e fluxo de ar constante de 10 L h⁻¹. No Rancimat, o fluxo de ar passa através da amostra, sendo borbuhlado posteriormente em um frasco contendo água deionizada ou destilada. O fluxo de ar arrasta os ácidos carboxílicos voláteis (produtos de oxidação), que se solubilizam e aumentam a condutividade da água. A resposta obtida é uma curva de condutividade elétrica *versus* o tempo, na qual se traçando duas tangentes que se interceptam num ponto, correspondente, na escala do tempo, ao período de indução ou estabilidade à oxidação

4.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Depois de selecionado o melhor antioxidante realizado no teste do Rancimat nas concentrações especificadas na Tabela 3, foi feito a avaliação do efeito da concentração do melhor aditivo comparando com o TBHQ que segundo a literatura

Flemming (2011) é o melhor antioxidante sintético para as matérias lipídicas de origem vegetal. Os níveis de concentração utilizados na avaliação do efeito da concentração são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Amostras para os testes do efeito da concentração dos antioxidantes selecionados e do TBHQ.

AMOSTRA (m/m)	TBHQ (g)	BIODIESEL B 100	PORCENTAGEM (%)	CONCENTRAÇÃO (ppm)
1	0,000	50	0,00	0000
2	0,050	50	0,10	1000
3	0,125	50	0,25	2500
4	0,250	50	0,50	5000
5	0,500	50	1,00	10000
6	1,000	50	2,00	20000

Os ensaios referentes à estabilidade da oxidação realizados com o equipamento Rancimat 873, para a mensuração do valor da melhor concentração do antioxidante TBHQ e do melhor antioxidante natural testado foram feitos em triplicatas.

4.7 AVALIAÇÃO DA ORIGEM DO SABURÁ COM POTENCIAIS ANTIOXIDANTES

O Saburá utilizado na primeira etapa da pesquisa foi coletado na região Noroeste do Paraná, no distrito de Porto Camargo no Município de Icaraíma, Latitude 23^o 21' 00" Sul e Longitude 53^o 43' 00" Oeste, suas concentrações e os períodos de indução verificados no Rancimat a 110^oC seguindo a norma EN 14112 de 2003. Pelo fato de o Saburá ser um complexo polínico devido às composições poliflorais, foi feito a coleta desse mesmo composto de uma região diferente da região Noroeste do Paraná para efeito de comparação do seu potencial antioxidante. A região escolhida foi a Oeste do Paraná, no município de Cascavel, Latitude 24^o 57' 21" Sul e Longitude 53^o 27' 19" Oeste, com suas concentrações e os períodos de indução verificados no rancimat a 110^oC e comparados com o TBHQ seguindo a norma EN 14112 (2003).

Utilizando o mesmo procedimento de coleta e a mesma espécie de abelhas Jataí (*Tetragonista angustula*), foram realizados testes de oxidação pelo método do aparelho RANCIMAT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Neste estudo o biodiesel foi preparado a partir do óleo da soja seguindo a metodologia descrita na seção 4.2, o biodiesel antes da lavagem apresentava um potencial hidrogeniônico (pH) em torno de 8,0, porém para a realização das aditivações e posterior ensaios, o biodiesel foi lavado com uma solução de ácido acético de concentração 0,01 mol. L⁻¹. Após a lavagem o pH do biodiesel foi neutralizado (pH=7), dessa forma, atende as especificações exigidas pela ANP prevista na norma ASTM D 1125, cujo valor previsto é pH=7±1. A lavagem do biodiesel permite a separação da fase aquosa e a fase orgânica (biodiesel). A condutividade nessa fase (orgânica) se torna nula, o máximo permitido são 350µS.m⁻¹, isso mostra que nesse processo se elimina espécies condutoras.

Os resultados dos ensaios de cor e aspecto mostraram uma coloração amarela clara, aspecto límpido e isento de impurezas para o biodiesel puro e com a adição dos respectivos extratos etanólicos, já no biodiesel aditivado com o saburá, quanto maior a concentração, mais escuro alaranjado se tornava a solução.

O saburá em concentrações superiores a 5% ou 5000ppm torna-se parcialmente solúvel, aparecendo corpo de fundo (precipitado) não atendendo as especificações do biodiesel, porém, em concentrações menores torna-se viável o uso desse composto como um antioxidante como mostra a figura 24.

O valor da massa específica esta apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade do biodiesel e a referência.

AMOSTRA	REFERÊNCIA (Kg.m ⁻³)	M. ESPECÍFICA (Kg.m ⁻³)
Biodiesel Comercial	850 - 900	873,2 ± 0,5
Biodiesel B100	850 - 900	878,4 ± 0,5

O valor da massa específica apresentado na tabela 5 indica que, o biodiesel utilizado para os testes de oxidação acelerada atende as especificações da ANP.

5.2 EFEITOS DOS ANTIOXIDANTES NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Para se aumentar o tempo de vida útil dos óleos, gorduras e do biodiesel, pode-se adicionar certos tipos de inibidores da oxidação chamados também de aditivos antioxidantes. Estes antioxidantes reagem preferencialmente com os produtos de oxidação oriundos da degradação das matérias graxas e do biodiesel, formando produtos mais estáveis e interrompendo a reação em cadeia.

5.2.1 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES EXTRATOS E SUBSTÂNCIAS NA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

A variação da temperatura causa mudança no período de indução, geralmente com um aumento de 10° C o tempo de indução cai em torno da metade como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Tempo de indução para o biodiesel da soja.

Temperatura °C	Tempo de Indução (h)
90	14,93
100	9,01
110	3,48
120	1,67

Fonte: Gallina *et al.*, 2011.

O ensaio de estabilidade à oxidação exigida pela ANP deve ser realizado na temperatura de 110° C como descrita na seção 3.1.4.

A pesquisa foi dividida em duas etapas: na primeira etapa a busca por um composto antioxidante. Para isso, foram preparadas 6 amostras de biodiesel, e estas aditivadas primeiramente nas concentrações de 0,1% (1000ppm) e 0,5% (5000ppm). Para verificação de possíveis antioxidantes foram testadas em duplicata no Rancimat e calculado sua variância, conforme dados apresentados na Tabela 7.

As amostras de biodiesel puras e aditivadas foram submetidas ao ensaio previsto na norma EN 14112 e estão representadas na Tabela 7, onde se pode observar que o biodiesel puro e os extratos etanólicos não atenderam as especificações da ANP, devido ao baixo potencial da capacidade antioxidante, isso também foi verificado com o BHT (antioxidante sintético), uma vez que o valor do

tempo de indução a 110° para o biodiesel puro e aditivado deveria ter um valor mínimo para o tempo de indução de 6h (EN 14112, 2003).

Tabela 7 – Estabilidade oxidativa em Rancimat a 110 °C.

Amostras de Biodiesel com seus respectivos Aditivos	Concentração do Aditivo (%) m/m	Concentração do Aditivo (ppm)	Período de Indução(h)
	Porcentagem	Partes Por Milhão	110 °C
Controle Puro	-	-	2,56 ± 0,06
Candeia	0,1	1000	1,64 ± 0,08
Candeia	0,5	5000	1,71 ± 0,07
Extrato de Hortelã	0,1	1000	2,71 ± 0,09
Extrato de Hortelã	0,5	5000	3,90 ± 0,06
Extrato de Alecrim	0,1	1000	1,94 ± 0,09
Extrato de Alecrim	0,5	5000	2,25 ± 0,05
Extrato de Erva Mate	0,1	1000	1,38 ± 0,09
Extrato de Erva Mate	0,5	5000	2,16 ± 0,06
Saburá	0,1	1000	11,28 ± 0,09
Saburá	0,5	5000	13,87 ± 0,06
BHT	0,1	1000	3,10 ± 0,08
BHT	0,5	5000	4,32 ± 0,09

O fato do período de indução do BHT não atender a especificação da ANP (Tabela 6) nas amostras desta pesquisa, também foi constatado por Ferrari e Souza (2009), aplicando o mesmo antioxidante no biodiesel de girassol a 5% (5000ppm), o período de indução foi de 3,00h, já com o TBHQ foi de 6,50h atendendo a norma EN 14112, 2003.

Diante de todas as amostras aditivadas e testadas na primeira etapa desta pesquisa, apenas uma atendeu a especificação da ANP como antioxidante, o Saburá (pólen apícola coletado pelas abelhas Jataí *Tetragonista angustula*). A figura 20 mostra a média do período de indução em função do tipo de amostra a 0,1% ou 1000ppm.

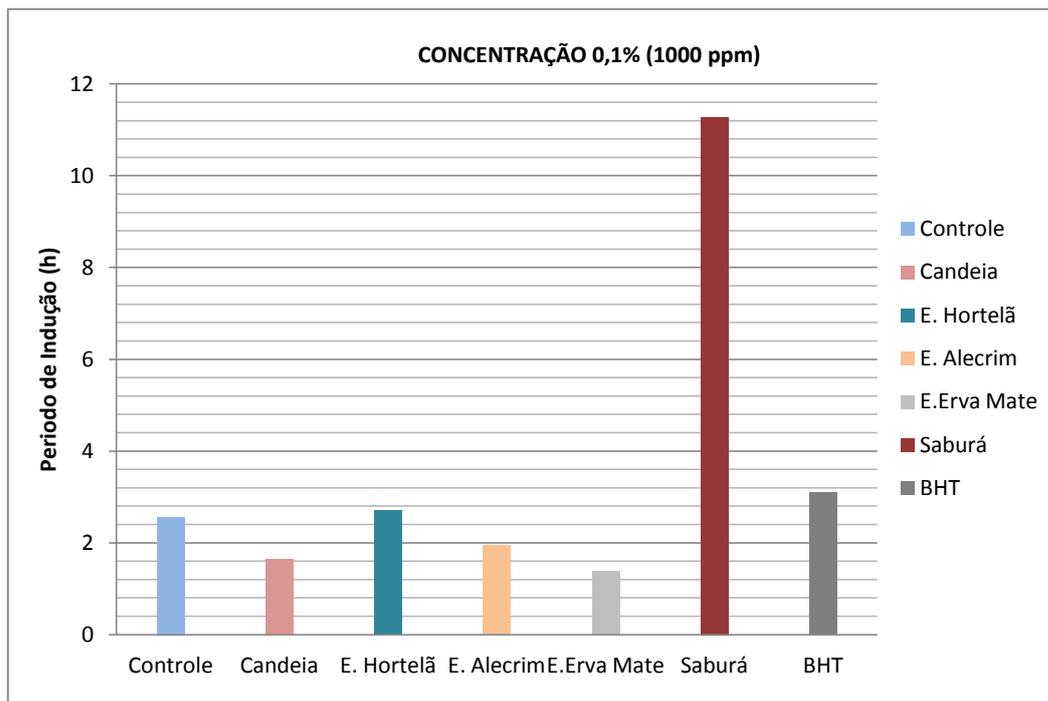


Figura 20 – Período de indução do Biodiesel puro e aditivado 1000ppm.

Os ensaios referentes à estabilidade da oxidação realizados com o equipamento Rancimat 873, foram feitos em duplicata e calculado sua variância.

Quando as amostras foram aditivadas e preparadas com uma concentração de 0,1% ou 1000ppm com diferentes tipos de antioxidantes, o maior período de indução foi de $11,28 \pm 0,09$, obtido com a mistura do pólen apícola (Saburá) ao biodiesel B100 e o menor período de indução foi de $1,38 \pm 0,09$ do extrato de erva mate que acelerou a oxidação, ou seja, foi um oxidante semelhante a outros mostrados na Figura 20.

O controle que é o biodiesel puro teve um período de oxidação maior que a mistura com candeia, alecrim e erva mate, já a hortelã teve uma pequena ação antioxidante mais que não atende a ANP.

A Figura 21 mostra a média do período de indução em função do tipo de amostra na concentração de 0,5% ou 5000ppm.

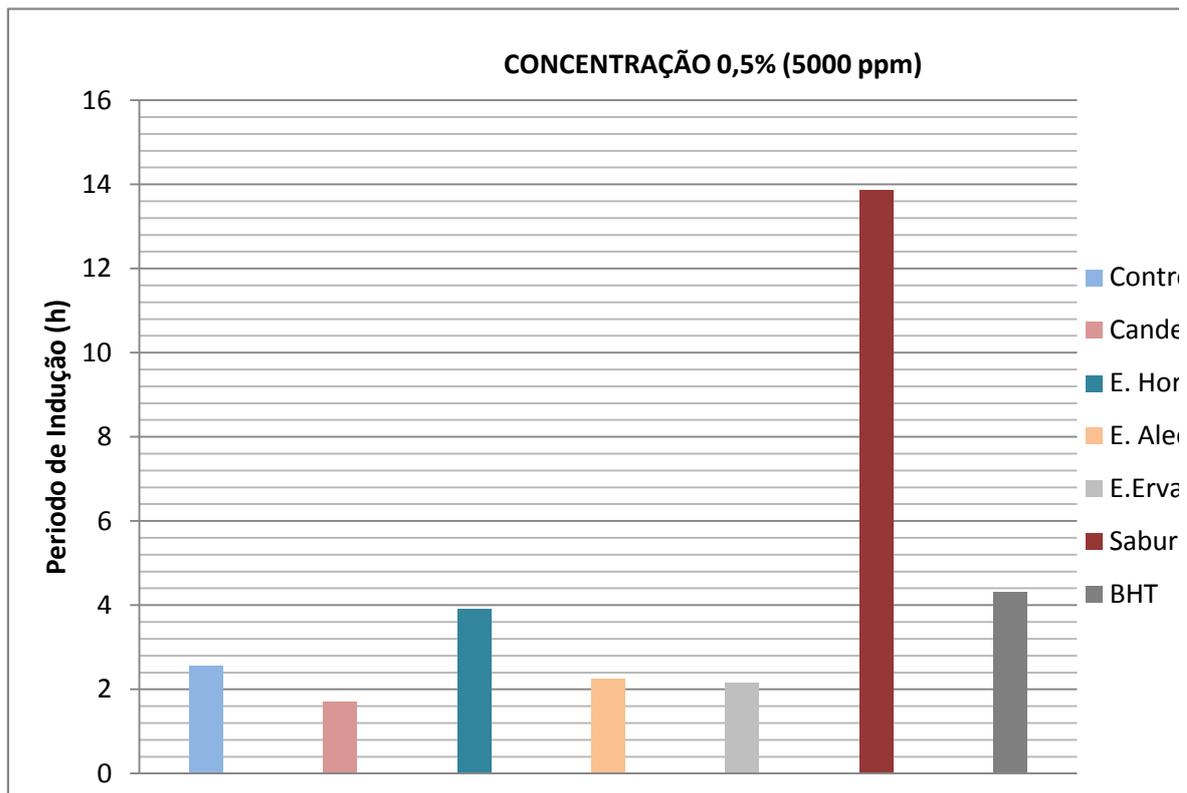


Figura 21 – Período de indução do Biodiesel puro e aditivado 5000ppm.

Quando as amostras foram aditivadas e preparadas com uma concentração de 0,5% ou 5000ppm com diferentes tipos de antioxidantes, o maior período de indução foi de $13,87h \pm 0,06$, obtido com a mistura do pólen apícola (Saburá) ao biodiesel B100 e o menor período de indução foi de $1,71 \pm 0,07$, do óleo de candeia possivelmente por ser extraído comercialmente por arraste vapor.

Os ensaios realizados em diferentes concentrações sugerem que todas as amostras melhoraram seu potencial antioxidante com o aumento da concentração conforme mostrado na figura 25. A hortelã também apresentou um período de indução que representa um antioxidante, porém o valor não é satisfatório, pois não atende a norma da ANP.

A Figura 22 mostra a média comparativa do período de indução em função do tipo da amostra a 0,1% ou 1000ppm e 0,5% ou 5000ppm.

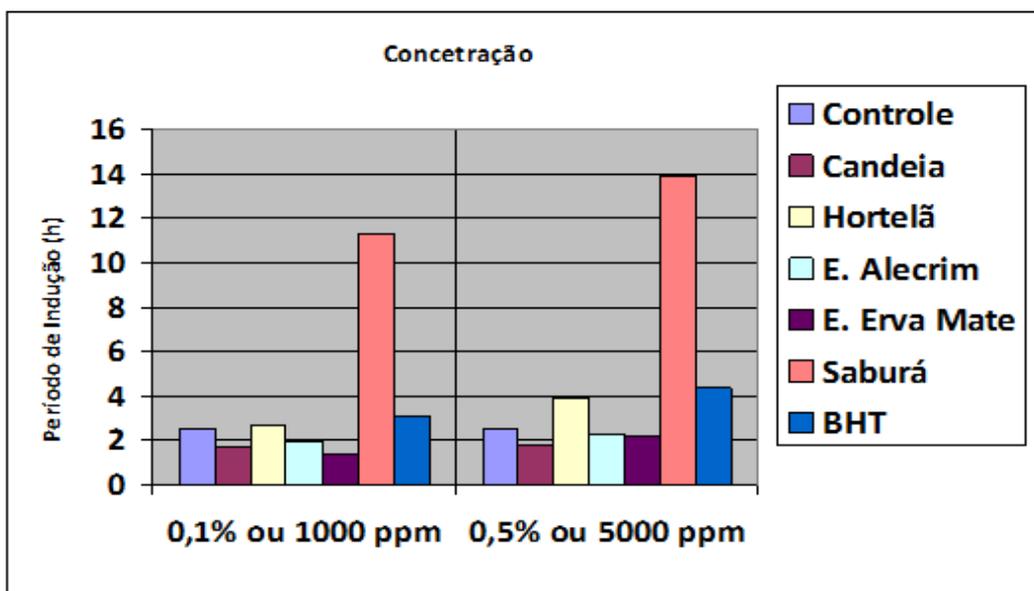


Figura 22 – Gráfico comparativo do período de indução de diferentes compostos.

5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NO PERÍODO DE INDUÇÃO

Numa segunda etapa foi avaliado o efeito da concentração do antioxidante encontrado (Saburá) com PI $13,87h \pm 0,06$ e do antioxidante TBHQ.

A literatura mostra diversos estudos relacionados ao uso do TBHQ em biodiesel de soja. Estes estudos indicam que o TBHQ possui a maior capacidade em retardar o processo oxidativo em relação aos demais antioxidantes sintéticos BHT BHA ou PG (DAMASCENO, 2011).

Na Tabela 8, são apresentados os valores utilizados na produção das amostras com o TBHQ, suas concentrações e o período de indução verificado no rancimat a $110^{\circ}C$ seguindo a norma EN 14112 (2003).

Tabela 8 – Tempo de indução do TBHQ em diferentes concentrações.

AMOSTRA (m/m)	TBHQ (g)	BIODIESEL B 100 (g)	PORCENTAGEM (%)	[] (ppm)	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
1	0,000	50	0,00	0000	$2,53 \pm 0,04$
2	0,050	50	0,10	1000	$3,37 \pm 0,07$
3	0,125	50	0,25	2500	$4,02 \pm 0,08$
4	0,250	50	0,50	5000	$6,73 \pm 0,05$
5	0,500	50	1,00	10000	$0,91 \pm 0,09$
6	1,000	50	2,00	20000	$0,47 \pm 0,10$

Nos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que a amostra 4 apresentou um período de indução superior aos das outras amostras, e que é a única que atende a norma da ANP. As concentrações abaixo de 5000ppm também apresentaram ação antioxidante, pois aumentaram o período de indução em relação ao controle, mas não o necessário para serem utilizadas como aditivos no biodiesel.

A ANP determina na norma EM 14112 um período de indução para o biodiesel de 6h e que deve ser feito a 110 °C, mas não determina uma concentração específica ou um tipo de antioxidante específico para esse biocombustível. Todavia a busca por uma concentração de melhor potencial antioxidante também foi um dos objetivos desta pesquisa. A utilização do TBHQ como antioxidante sintético comparativo teve como parâmetro outros trabalhos que revelam ser o melhor e mais eficiente antioxidante sintético comercial para óleos.

Estudos indicam que o TBHQ possui a maior capacidade em retardar o processo oxidativo em relação aos demais antioxidantes sintéticos BHT BHA ou PG (DAMASCENO, 2011).

O valor do período de indução da amostra de concentração 0,5% apresenta um valor semelhante ao mesmo composto (TBHQ) aplicado no biodiesel de girassol por Ferrari e Souza (2009), esse período foi de 6,5h no biodiesel de girassol e neste trabalho foi de 6,73h \pm 0,05no biodiesel da soja.

No gráfico da avaliação da estabilidade oxidativa (RANCIMAT), nota-se que a concentração também altera o período de indução, e para o TBHQ em concentrações superiores a 5000ppm não trazem resultados satisfatórios (Figura 23), isso se deve possivelmente a o efeito pró-oxidante com o aumento da concentração. Assim, a concentração 0,5% ou 5000ppm demonstrou o maior período de indução. Estudos de Obadiah *et al* (2012) da estabilidade oxidativa do TBHQ e outros antioxidantes sintéticos, demonstraram comportamento linear nas concentrações de 500 a 3000ppm, o que apresentou semelhança com os valores do presente trabalho até a concentração de 5000ppm, a literatura não apresenta valores de concentração maiores que esse para efeito comparativo.

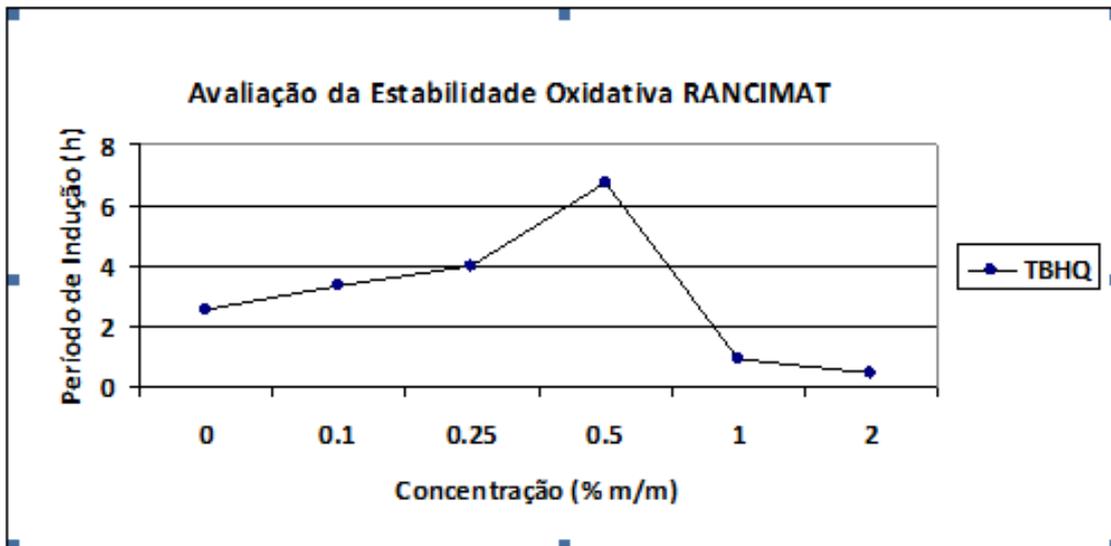


Figura 23– Biodiesel da soja + TBHQ em diferentes concentrações.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores utilizados na produção das amostras com o Saburá coletado na região Noroeste do Paraná, no distrito Porto Camargo do município de Icaraíma, suas concentrações e os períodos de indução verificados no Rancimat a 110^oC seguindo a norma EN 14112 de 2003.

Tabela 9 – Tempo de indução do Saburá (Noroeste) em diferentes concentrações.

AMOSTRA (m/m)	SABURÁ (g)	BIODIESEL B 100 (g)	PORCENTAGEM (%)	[] (ppm)	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
1	0,000	50	0,00	0000	2,53 ± 0,07
2	0,050	50	0,10	1000	3,82 ± 0,06
3	0,125	50	0,25	2500	4,11 ± 0,09
4	0,250	50	0,50	5000	13,64 ± 0,06
5	0,500	50	1,00	10000	0,96 ± 0,09
6	1,000	50	2,00	20000	0,53 ± 0,10

Nos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que a amostra 4 apresentou um período de indução superior ao das outras amostras, e que é a única que atende a norma da ANP. As concentrações abaixo de 5000ppm também apresentaram ação antioxidante, pois aumentaram o período de indução, mas não o necessário para serem utilizadas como aditivos no biodiesel.

Levando em consideração os testes preliminares que foram realizados comparando os compostos naturais com o controle B100 PI = 2,56h ± 0,06 sem

aditivos e o BHT antioxidante sintético $PI = 3,10 \pm 0,08$ a (1000ppm) e $4,32 \pm 0,09$ a (5000ppm) com o TBHQ antioxidante sintético $3,37 \pm 0,07$ (1000ppm) e $6,73 \pm 0,05$ (5000ppm), pode-se afirmar que o TBHQ realmente é mais eficiente que o BHT, porém o Saburá apresentou um valor superior aos dois antioxidantes sintéticos.

Pode-se observar que o resultado do período de indução obtido pelo Saburá na concentração de 0,5% foi superior ao antioxidante sintético TBHQ, isso mostra que esse composto pode ser considerado um antioxidante do biodiesel pela norma da ANP, EN 14112 (2003).

O gráfico da Figura 24 mostra que a concentração também altera o período de indução das amostras aditivadas como Saburá e que em concentrações superiores a 5000ppm não traz resultado satisfatório. Isso pode ser atribuído a um efeito misto onde a partir dessa concentração o Saburá passa a ser catalisador da oxidação ou pró-oxidante com o aumento da concentração. Os ensaios referentes à estabilidade da oxidação realizados com o equipamento Rancimat 873, para a mensuração do valor da melhor concentração do antioxidante TBHQ e do pólen apícola Saburá foram feitos em triplicatas.

Quando as amostras foram aditivadas e preparadas com diferentes concentrações, a que apresentou o maior período de indução foi de $13,64 \pm 0,06$, obtido com a mistura do pólen apícola (Saburá) ao biodiesel B100 na concentração de 0,5% ou 5000ppm, e o menor período de indução foi de $0,53 \pm 0,10$ na mistura de concentração 2% ou 20000ppm.

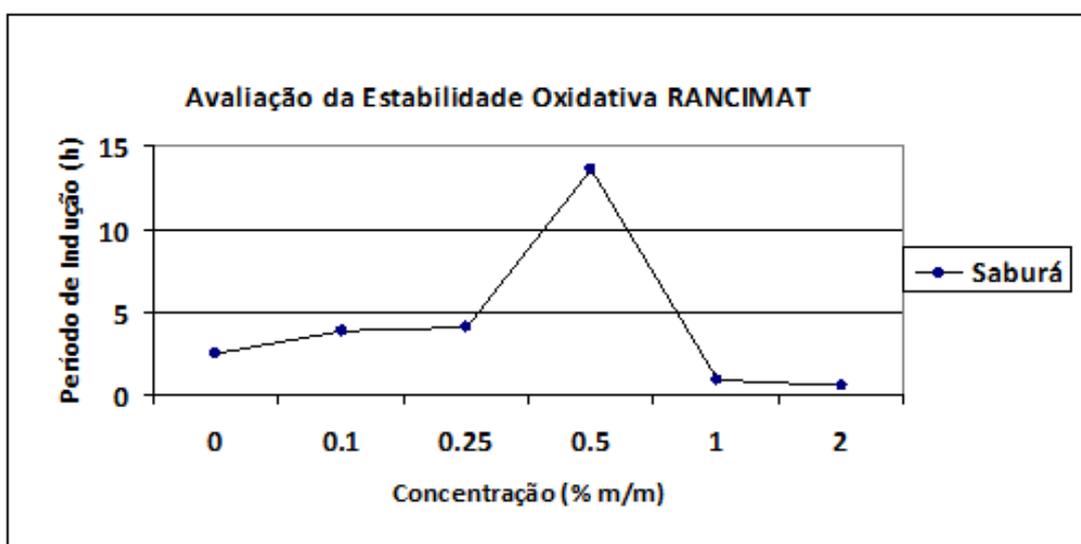


Figura 24 – Biodiesel B100 + Saburá (Noroeste) em diferentes concentrações.

A composição do saburá depende da origem floral do pólen, das condições de crescimento da planta do tipo de solo e da origem geográfica.

Na revisão da literatura não foram encontrados estudos que tratam da composição química e estrutural do responsável antioxidante desse complexo químico coletado pelas abelhas Jataí (*Tetragonista angustula*) e nem a aplicação deste no biodiesel.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores utilizados na produção das amostras com o Saburá, coletado na região Oeste do Paraná com suas concentrações e os períodos de indução verificados no rancimat a 110 °C seguindo a norma EN 14112 (2003).

Tabela 10 – Tempo de indução do Saburá (Oeste) em diferentes concentrações.

AMOSTRA (m/m)	SABURÁ (g)	BIODIESEL B 100 (g)	PORCENTAGEM (%)	[] (ppm)	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
1	0,000	50	0,00	0000	2,53 ± 0,05
2	0,050	50	0,10	1000	2,82 ± 0,04
3	0,125	50	0,25	2500	3,11 ± 0,08
4	0,250	50	0,50	5000	7,38 ± 0,06
5	0,500	50	1,00	10000	0,86 ± 0,09
6	1,000	50	2,00	20000	0,39 ± 0,11

Quando as amostras foram aditivadas e preparadas com diferentes concentrações, a que apresentou o maior período de indução foi de 7,38 ± 0,06, obtido com a mistura do pólen apícola (Saburá) ao biodiesel B100 na concentração de 0,5% ou 5000ppm, e o menor período de indução foi de 0,39 ± 0,11 na mistura de concentração 2% ou 20000ppm.

O gráfico da Figura 25 mostra que a concentração também altera o período de indução e que para o Saburá da região oeste do Paraná em concentrações superiores e inferiores a 5000ppm não traz resultado satisfatório, mas que nesta concentração também atende as especificações da ANP como o da região noroeste.

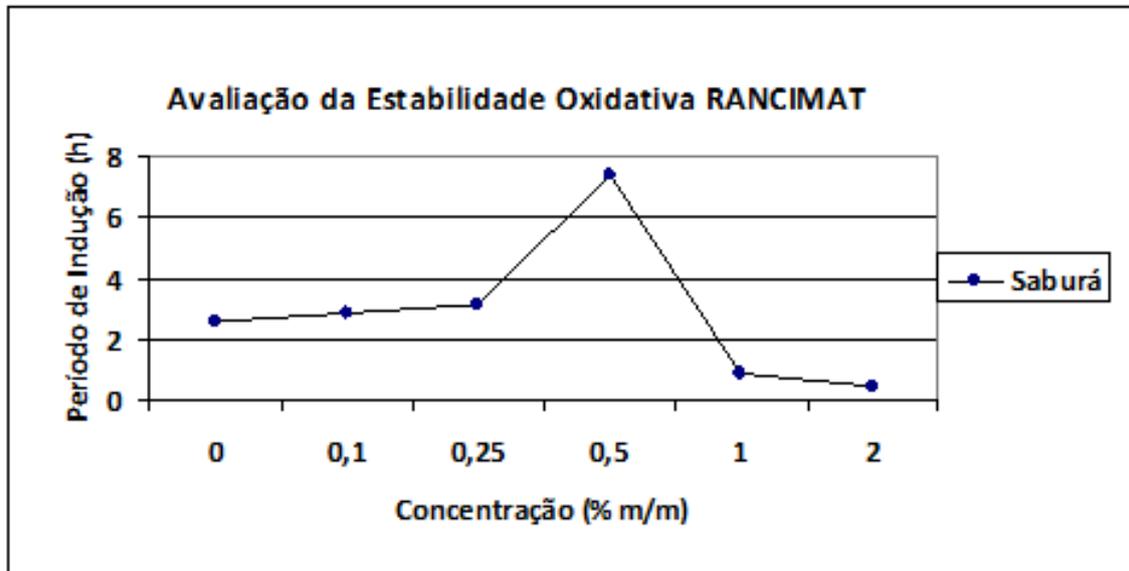


Figura 25– Biodiesel B100 + Saburá (Oeste) em diferentes concentrações.

Algumas pesquisas descrevem esse comportamento do efeito da concentração no potencial antioxidante, sendo não recomendados a partir de certa concentração como os estudos de Gondin (2009) com α -tocoferol que é um composto de efeito pró-oxidante para concentrações elevadas. Neste estudo ainda verificou que o BHT apresentou maior potencial em relação ao α -tocoferol no biodiesel de algodão.

A adição de LCC (líquido da casca de castanha de caju) ao biodiesel de garampara melhorou a sua estabilidade à oxidação. Conforme o trabalho de Araujo (2010) o limite estabelecido pela Resolução da ANP foi atingido na concentração de 2000 ppm, ou seja, 0,2% de antioxidante, obtendo-se um valor de 6,02 h, portanto, foi menos eficiente do que o BHT e TBHT 6,42 e 8,85 h, respectivamente.

5.3.1 AVALIAÇÃO DA ORIGEM DO SABURÁ E SEU POTENCIAL ANTIOXIDANTE

Diante dos diferentes resultados obtidos no Saburá da região noroeste e oeste (Figura 26), pode-se confirmar as diferentes propriedades decorrentes de uma série de fatores, tais como, espécie floral, clima, solo e localidade geográfica. Apesar destes, as variações das concentrações do TBHQ, Saburá (noroeste) e Saburá (oeste), tiveram um comportamento similar em relação a variação do período de indução.

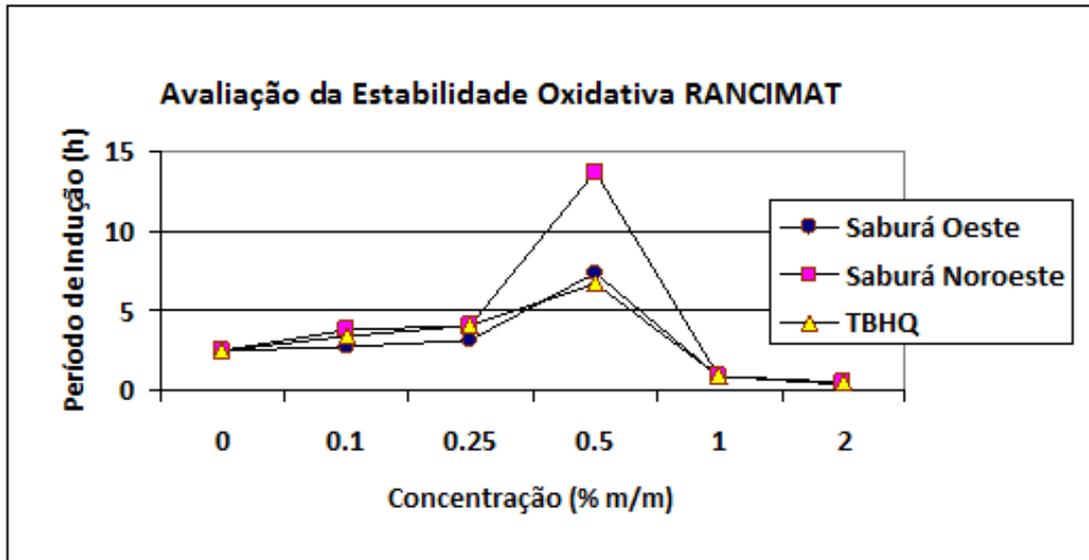


Figura 26 – Gráfico Comparativo do Saburá (Oeste), (Noroeste) e TBHQ.

Os valores do período de indução em função do tempo (Figura 26) apresentaram uma constância nas variações do período de indução em função das concentrações. Assim, pode-se dizer que os antioxidantes se potencializam em concentrações específicas e que a melhor concentração para o biodiesel da soja com os compostos testados nesta pesquisa foi a de 0,5% ou 5000ppm.

Todas as concentrações de Saburá, das regiões coletadas, apresentaram ação antioxidante, porém a única concentração que atende a especificação da norma EN 14112, 2003, para o período de indução é a de 0,5% ou 5000ppm, vale salientar que isso também ocorreu com o antioxidante sintético TBHQ como mostra a Figura 27.

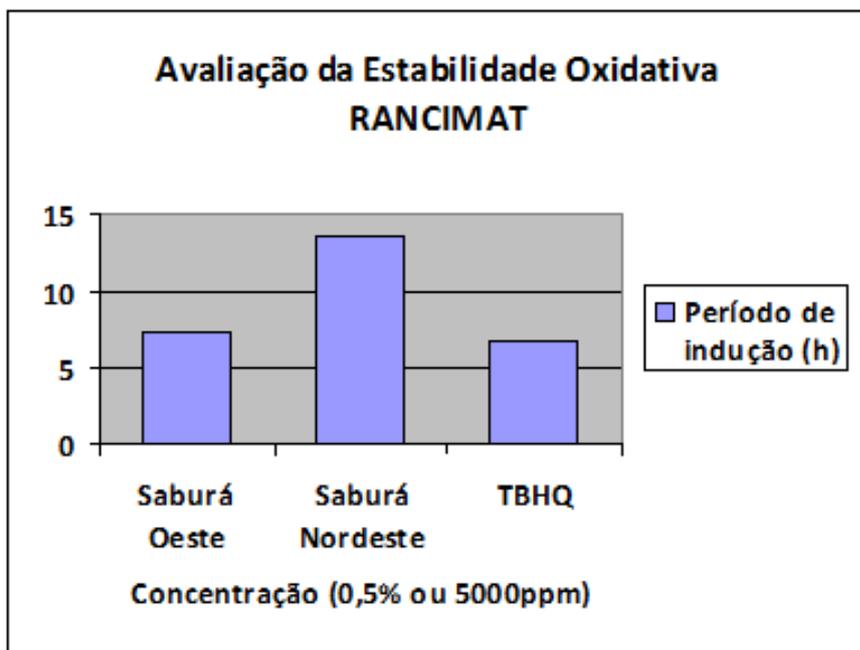


Figure 27 – Gráfico do período de indução a 0,5% ou 5000ppm.

O gráfico (Figura 27) mostra que o maior período de indução para o Saburá da região Oeste foi de $7,38 \pm 0,06$, já o Saburá da região Nordeste foi $13,64 \pm 0,06$ e para o TBHQ foi de $6,73 \pm 0,05$. Esses valores justificam e caracterizam que o complexo polínico (Saburá) armazenado pelas abelhas Jataí (*Tetragonista angustula*) pode ser considerado um antioxidante para o biodiesel B100 da soja, atendendo as normas e especificações da ANP na concentração de 5000ppm.

Santos e colaboradores (2011) fizeram a avaliação da atividade antioxidante do AC, como aditivo ao biodiesel de soja dopado com metais e mostraram a maior eficácia do antioxidante AC, quando comparado com o TBHQ e BHA, através do método Rancimat.

No procedimento desta pesquisa foram descartados alguns resultados obtidos, devido a algum erro do aparelho ou procedimento físico-químico incorreto, como mostra o gráfico da Figura 28.

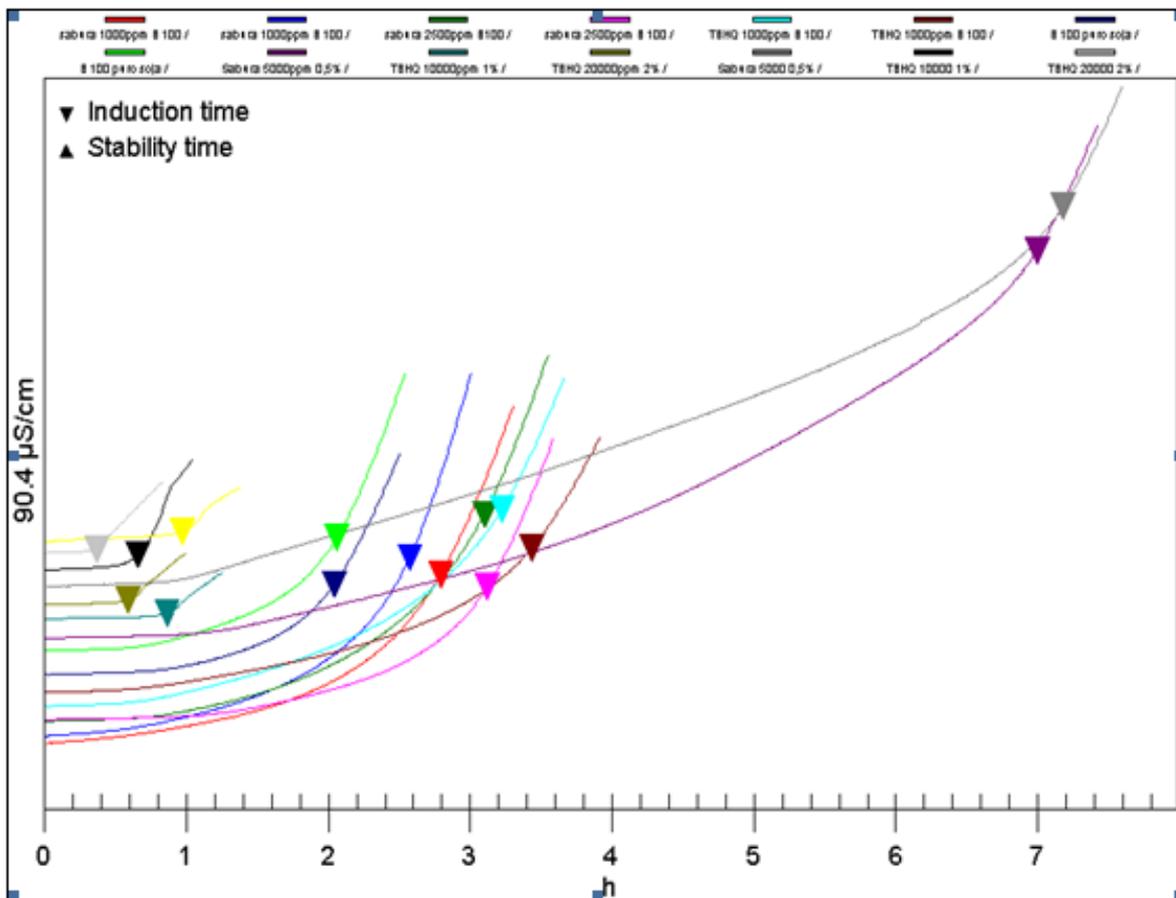


Figura 28 – Gráfico retirado diretamente do Software do aparelho RANCIMAT.

Mudança de concavidade da curva tornando não diferenciável nos pontos pretos e amarelos conforme o gráfico da Figura 27, por não apresentarem uniformidade na condutividade em função do tempo, isso mostra um erro no evento. Os outros pontos foram considerados corretos. O tempo de indução é determinado pelo ponto de inflexão da curva de condutividade (JAIN; SHARMA, 2010).

Em várias concentrações aplicadas nas amostras, os antioxidantes Saburá e TBHQ, mostraram que quanto mais se aumenta a concentração do antioxidante, maior é o seu período de indução em horas, até certo ponto, e que se a concentração for muito grande começa a comprometer a estabilidade oxidativa do bicomcombustível, possivelmente isso ocorre devido um efeito chamado ação mista, ou seja, ele pode atuar como inibidor da reação de oxidação, mas após certa concentração a ação passa ser catalítica.

Deve-se considerar que neste estudo utilizou-se o Saburá in natura, sem nenhum isolamento das substâncias antioxidantes presente em sua composição.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho a partir dos testes de aceleração oxidativa com hortelã, erva-mate, alecrim, candeia e o saburá com extratos etanólicos e outros *in natura* como aditivo no biodiesel da soja (*Glycine max*) e a avaliação do efeito da concentração dos antioxidantes naturais e sintéticos no biodiesel comprovam que:

1. Qualquer tipo de antioxidante seja natural ou sintético apresenta uma concentração específica na qual se obtém um maior potencial antioxidante, esse fator pode ser comprovado no Rancimat.
2. O Saburá (pólen coletado pela abelha *Tetragonista angustula*) da região Noroeste apresenta uma quantidade de substâncias antioxidante maior que o da região Oeste, porém as duas atendem a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003) de acordo com a ANP.
3. A melhor concentração verificada nesta pesquisa para aditivação do biodiesel B100 (*Glycine max*) com antioxidantes sintéticos e naturais é de 0,5% ou 5000ppm, pois apresentam um maior tempo de indução, aumentando a vida útil do biocombustível.
4. Tanto o Saburá da região Noroeste como da região oeste, apresentaram um maior potencial antioxidante (13,64h) Noroeste e (7,38h) Oeste comparado ao TBHQ (6,73h) (antioxidante sintético).
5. O que garante ao Saburá um potencial antioxidante alto comparado ao BHT e ao TBHQ é sua composição química que apresenta grande quantidade de polifenóis, tocoferóis e flavonóides.
6. O fato do potencial dos antioxidantes serem baixos a concentrações muito elevadas pode estar relacionado a um fenômeno de ação mista onde ele atua como inibidor da oxidação até certa concentração, mas em quantidades maiores o efeito passa ser catalítico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros ficam as recomendações de que sejam feitas novas pesquisas:

1. Testes dos extratos de saburá utilizando diferentes solventes na ação antioxidante do biodiesel.
2. Caracterização e identificação química do saburá.
3. Avaliação econômica dos compostos antioxidantes naturais e comparada aos antioxidantes sintéticos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of Rosemary and orégano ethanol extracts in soybean oil under thermol oxidation. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 20, **2000**,p. 01

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Legislação** - Qualidade de Produtos e Biocombustíveis. 2008. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=61176&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1347277109828>> Acesso em agosto de 2012.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – **Resolução ANP Nº 36, de 5/12/08**. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp36.2008xml>. Acesso em: 18 mar. 2011.

ANTIOXIDANTES NATURAIS. Vegetais, frutas, ervas, especiarias e chás.

Disponível

em:<http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/129.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2011.

ARAUJO, Francisca Diana da Silva; MOURA, Carla Verônica Rodarte de e CHAVES, Mariana H.. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Quím. Nova** [online]. 2010, vol.33, n.8, pp. 1671-1676. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n8/10.pdf>> Acesso em out. 2012

ARUOMA, O.I., SPENCER, J.P.E., ROSSI, R., AESCHBACH, R., KHAN, A., MAHMOOD, N., MUNOZ, A.,MURCIA, A., BUTLER, J. et HALLIWELI, B. **An Evaluation of the Antioxidant and Antiviral Action of Extracts of Rosemary and Provençal Herbs**, Food Chemical Toxicol, 34, 449-456. 1996.

ASTM D6751 - 11b Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. USA, 2002. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D6751.htm>> Acesso em setembro de 2012.

ASTM PS 121-99 Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels USA, 1999. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/PS121.htm>> Acesso em setembro de 2012.

BIODIESEL BR. **Matérias primas**: oleaginosas. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 20 set. 2011.

Botrel, P. P.; Bertolucci, S. K. V.; Pinto, J. E. B. P.; Ferraz, V.; Figueiredo, F. C.; Corrêa, R. M. **Composição química do óleo essencial de hortelã do campo (*Hyptis marrubioides*) em função da sazonalidade.** IV Simpósio Brasileiro De Óleos Essenciais. Fortaleza, nov, 2007. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/CDSimposio/quimicaeatividadesbiologicasdosoleo sessenciais/Resumo_BotrelPP.pdf> acesso em out. 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Plano Nacional de Agroenergia.** Brasília, 2006a. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos%20e%20programas/LANO%20NACIONAL%20DE%20AGROENERGIA.pdf> Acesso em agosto de 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **O Futuro da Indústria: Biodiesel.** Brasília, dez. 2006b. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1201279825.pdf> Acesso em julho de 2012.

BRUNETON, J. **Farmagonosia, Fitoquímica.** Plantas Medicinales. 2. Ed. I Acribia S.A/ Zaragoza: Espanha, 2001.

CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, 2011. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Clediana_Dantas_Calixto.pdf> acesso em out. 2012.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

CARPES, Solange Terezinha. **Estudo das Características Físico-Químicas e Biológicas do Pólen Apícola de *Apis mellifera L.* Da Região Sul do Brasil.** (Dissertação). Curitiba, 2008. Disponível em: <<http://dSPACE.c3sl.ufpr.br/dSPACE/bitstream/handle/1884/15144/Tese%20%20Pólen%20%20Solange%20Carpes.pdf;jsessionid=6BA61601F8381C455F43FC3AE4235A4F?sequence=1>> Acesso 14 set 2012.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial.** Dissertação de Mestrado do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP. Curitiba, 2006. Disponível em <http://www.nutricaoemfoco.com.br/NetManager/documentos/paulochristoff_artigo.pdf> Acesso em julho de 2012.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Quarto levantamento-** Brasília, jan. 2011. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_08_41_56_boletim_graos_4o_lev_safra_2010_2011..pdf> Acesso em novembro de 2012.

DABDOUB, M. J.; B., João L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, vol. 32, nº3, 776-792, mar. 2009. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a21v32n3.pdf>> Acesso em julho de 2012.

DAMASCENO, S. S. **Avaliação da Estabilidade Antioxidante dos Ácidos Caféico e Ferúlico no Controle da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em química pelo programa de pós-graduação da UFPB, Paraíba, 2011.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. **Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel**. Fuel, v. 90, n. 1, p. 773-778, 2011.

DOMINGOS, A. K. **Otimização da Etanolise de Óleo de Raphanus sativus L.e e Avaliação de sua Estabilidade à Oxidação**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Paraná – UFPR – Setor de Ciências Exatas. Curitiba, 2005. Disponível em <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/14479/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20do%20Anderson%20Kurunczi.pdf?sequence=1>>

EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Produção de Soja no Brasil**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/sojanobrasil.htm>> Acesso em: 23 jan. 2012.

EN 14214, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. European Standard Organization, 2008. Disponível em: <<http://www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf>> Acesso em setembro de 2012.

FANGRULI, M.; MILFORD A. H. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology. v. 70, 1999.

FELDMANN, V.; KAMIMURA, T.; MANSI, D.N.; SALGADO, J.M., Potencial Antioxidante de chás consumidos no Brasil: Compostos Fenólicos, Flavonóides e Atividade Antioxidante, **16º Simpósio de Internacional de Iniciação Científica da USP**, Resumos do 16º SIIC, Piracicaba, nov. 2008.

FERRARI, R.A; SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. Centro de Ciências e Qualidade de Alimentos, Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas – SP, Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 1, 2009

FLEMMING, J. S. **Antioxidantes: importância dos óleos essenciais (OE) e compostos fenólicos**. Ergomix.com, 07/02/2011, Disponível em: <<http://pt.engormix.com/MA-avicultura/nutricao/artigos/antioxidantes-importancia-dos-oleos-t397/141-p0.htm>> Acesso em: 17 mar. 2012.

GALDINO, A. P. P.; BRITO, J. O.; GARCIA, R. F.; SCOLFORO, J. R. Estudo sobre o rendimento e a qualidade do óleo essencial de candeia (*Eremanthus* sp.) e a influência das diferentes origens da sua madeira. Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais – Diagnósticos e Perspectivas, 2., 2003, Campinas **Anais...** Campinas, 3-5, nov. 2003, p. 31.

GALLINA, A.L. STROPARO, E. C.; CUNHA M. T.; RODRIGUES, P. R. P. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 63, n. 1. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672010000100012&script=sci_arttext> Acesso em: 07 set. 2012.

GALLINA, A.L. **Uma Alternativa Sustentável para a Produção de Biodiesel: *Cyperus esculentus***. (Dissertação) UNICENTRO: Guarapuava, 2011. Disponível em: <http://www.unicentro.br/posgraduacao/mestrado/bioenergia/editais/2012/Disserta%C3%A7%C3%A3o_mestrado_Bioenergia_Andr%C3%A9.pdf> Acesso em: 16 set. 2012.

GERHARD, K.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.

GERIS, R. *et.al.* Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, vol.30, nº 5., 1369-1373, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5.pdf>> Acesso em: 02 set. 2012.

GONDIN, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão e do Efeito da Adição de Antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN, Natal/RN, Tese de Doutorado, 2009.

GUNSTONE, F. D., Chemical properties. In: **The Lipid Handbook**. London, 2007.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; v. 14, n. 2, p. 667-678, 2010.

JACQUES, R. A. **Caracterização química da erva mate (*Ilex paraguariensis*): aplicação de diferentes processos de extração e influência das condições de plantio sobre a composição química**. (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/5459>> acesso em out. 2012.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) como fonte de antioxidantes naturais. **Alimentação e Nutrição**, Araraquara, vol. 19, n.3, p. 337-340, jul./set, 2008. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010120611999000300021> Acesso em 23 abr. 2012.

KARAVALAKIS.G; STOURNAS. S. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Energy Fuels**, Athens, v. 24, n.6, p. 3682–3686,

jun 2006. Disponível em:<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef1004623>>. Acesso em 25 nov. 2010.

KNOTHE, G., DUNN R. O. **Biofuels Derivated from Vegetable Oils and Fats**. In *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield Academic, 2001, pp. 106-163.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. **Plantas Medicinais no Brasil: Nativas e Exóticas Cultivadas**. 1 ed. Instituto Plantarum: Nova Odessa, 2006.

MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**. v. 41, n. 5, p.1261, 1998.

MACCARI JUNIOR, A.; MAZUCOWSKI, J.Z. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. SEAB: Curitiba, 2000.

MAIA. E. C. R. et.al, Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants, **Fuel Processing Technology**, v. 92, Issue 9, , Pag .1750-1755, 2011.

MEDRADO, M. J. **Trabalhos no cultivo de plantas industriais – erva – mate: produção**. Curitiba: SENAR-PR, 2004.

MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, v.97, n.6, p.841- 849, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405002191>> Acesso em julho de 2012.

MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D., **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

OBADIAH, A.; KANNAN, R., RAMASUBBU, A., KUMAR, S. V. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of *Pongamia pinnata* (L.) Pierre biodiesel. **Fuel Processing Technology** 99 (2012) 56–63. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/publication/228073136_Studies_on_the_effect_of_anti_oxidants_on_the_long-term_storage_and_oxidation_stabilityof_Pongamia_pinnata_\(L.\)_Pierre_biodiesel](http://www.researchgate.net/publication/228073136_Studies_on_the_effect_of_anti_oxidants_on_the_long-term_storage_and_oxidation_stabilityof_Pongamia_pinnata_(L.)_Pierre_biodiesel)> acesso em nov. 2012.

OLIVEIRA, A. C. de; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Quím. Nova**. vol.32 no.3 São Paulo 2009 Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300013&script=sci_arttext> acesso em out. 2012.

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. **Melhor Dose e Dose Econômica de TBHQ em Óleos de Milho e Canola**. (Dissertação) ESALQ/USP, Piracicaba, 2003.

PLÁ, Juan Algorta. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v.30, n.2, p.179-190, set. 2002. Disponível em:

<<http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/view/1396/1758>> Acesso em julho de 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, Vol. 29, n. 4, 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. Ed 31, jul-dez. 2003. Disponível em: <<http://www.cultivar.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf> > Acesso em agosto de 2012.

RIOS, M. A. F., **Síntese de um Antioxidante Fosforado a partir do Cardanol Hidrogenado**. Dissertação de Mestrado, UFC-CT-PPGEQ, Jun. 2004.

RITTNER, H. **Tecnologia das matérias graxas**: vol. 2 – purificação e refinação. Impressão autorizada. São Paulo, 2001. 367 pg.

RODRIGUES, A, R. Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade. **O futuro da indústria: biodiesel**. Coletânea de artigos. p.1526. Brasília: MDICSTI/IEL, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ofuuturodaindustria%20-%20Biodiesel.pdf>>. Acesso em 27 nov. 2011.

RODRIGUES, E. R. V. **Efeito Antioxidante da Erva Mate (Llex paraguariensis) Em Voluntários Sadios**. Dissertação de mestrado. Universidade São Francisco USF, Bragança Paulista, 2009. Disponível em: <[http://www.usf.edu.br/braganca/mestrado/saude/uploadAddress/elisregina_2009\[12042\].pdf](http://www.usf.edu.br/braganca/mestrado/saude/uploadAddress/elisregina_2009[12042].pdf)> Acesso em 28 out. 2012.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão**. Tese de Doutorado - Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, 2010. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Manoel_Gabriel_Rodrigues_Filho.pdf> acesso em out. 2012.

RODRIGUES, P.R.P. Análises físicoquímicas de amostras de biodiesel e biodiesel + diesel automotivo. In: **Congresso Internacional do Biodiesel**, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672010000100012&script=sci_arttext>. Acesso em 16 set. 2012.

SANTOS, T.A., RIBEIRO, C.L., BRITO, B.O., SOUZA, A.G., CANDEIA, R.A., SILVA, M.C.D. Biodiesel de Soja Aditivado com Cardanol – Efeito Antioxidante. **VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, São Pedro-SP, 25 a 28 de abril de 2010. Disponível em: <<http://abrateg1.tempsite.ws/abrateg/cbratec7/trabalhos/282H.rtf>>. Acesso em 27 nov. 2010.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química nova**, 22(1) 1999.

Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v22n1/1143.pdf>> Acesso em nov. 2012.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S.. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.3, p. 843-851, mai-jun, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.org/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>> Acesso em ago. de 2012.

SOARES, T. V.; FABRI, R. L. Composição química e avaliação do potencial antioxidante e citotóxico das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC) Mcleish (Candeia). **Rev. Eletrônica de Farmácia** Vol. VIII (3), 41 - 52, 2011. Disponível em:<<http://www.revistas.ufg.br/index.php/REF/article/viewFile/15802/9698>> acesso em nov. 2012.

SOLOMONS, T. W .G. **Química Orgânica** 1. LTC Livros Técnicos Científicos S.A., 6 ed, 1996.

THOMAS, C. G. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo rotocell**. 140 f. (Tese Doutorado) Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2003.

VALDUGA, E. **Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate**. Dissertação - Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 1995.

Warner, K.; Neff, W. E.; Eller, F. J.; **J. Agric. Food Chem.**, v.51, 2003, p. 623.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, n.1, p.1-16, 2003. Disponível em:

<http://www.mybiofuels.net/Pubs/2003_BD_Prod_WVO.pdf> Acesso em julho de 2012.