

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NÍCOLAS SIKTAR SUVEGES

Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol  
visando à estabilidade térmica e oxidativa

Lorena - SP  
2014



NÍCOLAS SIKTAR SUVEGES

Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol  
visando à estabilidade térmica e oxidativa

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Novos Materiais e Química Fina.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Lorena - SP

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação  
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”  
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Suveges, Nicolás Siktar

Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol visando à estabilidade térmica e oxidativa. / Nicolás Siktar Suveges. – 2014.  
109 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.

Orientadora: Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.

1. Antioxidantes 2. Extrato vegetal 3. Cascas (Plantas) 4. Mate 5. Alecrim 6. Termogravimetria 7. Biodiesel 8. Estabilidade térmica 9. Estabilidade oxidativa.  
I. Título. II. Silva, Maria Lúcia Caetano, orient.

662.756 - CDU

## ***Dedicatória***

*Este trabalho é dedicado a Deus, por ser fonte de luz e sabedoria em meio às tribulações e a minha querida mãe Maria Beatriz, pelo amor incondicional, apoio e exemplo de garra e determinação.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus por ser fonte de luz, alegria e amor, por ser a rocha que me sustenta, por me fazer acreditar em dias melhores a cada amanhecer, por me preencher e dar sentido a vida.

Aos meus pais Janos e Maria Beatriz, por me apoiarem, por acreditarem que a educação é a base para grandes mudanças, por me ensinarem o significado dos valores morais e éticos, os quais dinheiro nenhum jamais corromperá.

A minha querida irmã Fanny e meu cunhado José Carlos pelos momentos de descontração durante o curso e pelo incentivo na continuidade da vida acadêmica.

Ao meu irmão Janos e cunhada Vera por me apoiarem sempre que precisei.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lúcia pela oportunidade de desenvolvermos este projeto juntos, pela amizade, pelos ensinamentos e orientações no decorrer do curso.

Aos meus amigos e companheiros do dia a dia do Laboratório de Novos Materiais e Química Fina. Em especial, minha amiga Ester, pelo apoio no ingresso do curso de mestrado.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jayne Carlos, pela enorme disponibilidade em ajudar com as análises de RMN e infravermelho.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Heizir Ferreira, por me permitir que utilizasse a infraestrutura do Laboratório de Biocatálise quando necessário, e aos amigos conquistados neste laboratório e em especial a Karine pelo apoio na execução de algumas análises.

Ao Chico do departamento de compras, a Cheiza e a Bia da secretaria da pós-graduação, pela disponibilidade em ajudar sempre que precisei.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, estiveram envolvidos para a finalização deste trabalho.



## RESUMO

SUVEGES, N. S. **Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol visando à estabilidade térmica e oxidativa**. 2014. 109p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

A utilização de antioxidantes sintéticos nas indústrias de biocombustíveis visando prolongar a vida útil destes materiais é comum, porém com a finalidade de se utilizar o maior número de matérias-primas renováveis na produção do biodiesel é que surgiu a ideia de se estudar a adição de produtos vegetais aos biodieseis, pois eles são ricos em compostos fenólicos (os principais responsáveis pela ação antioxidante). O trabalho foi executado em duas etapas, na qual a primeira consistiu em estudar, por meio da termogravimetria (TGA) a influência da adição das folhas de alecrim e da erva mate imersos nos biodieseis de canola e de girassol (ambos produzidos no laboratório) durante o período de 90 dias e na ausência de fatores pró-oxidantes. A segunda etapa consistiu na extração dos extratos vegetais das cascas de laranja, das folhas de alecrim e erva mate, por extração Soxhlet com a utilização do solvente orgânico diclorometano. Os extratos obtidos nesta etapa foram adicionados em diferentes proporções (1.000 mg/L e 2.000 mg/L) aos biodieseis de canola e girassol e expostos a duas diferentes condições. A condição I consistiu em expor os biodieseis aditivados ao ar atmosférico, luz e temperatura ambiente durante 60 dias e a condição II consistiu na exposição dos biodieseis ao aquecimento durante o mesmo período em uma estufa a 60 °C. O estudo da influência dessas adições foi acompanhado por TGA e análise do índice de acidez. Ao final, constatou-se que as folhas de alecrim e erva mate diretamente adicionadas aos biodieseis e isolados de fatores pró-oxidação não apresentaram alterações significativas, uma vez que os biodieseis aditivados apresentaram valores de temperatura inicial de degradação (Ti) semelhantes. Por este motivo definiu-se outra etapa do trabalho, na qual os biodieseis aditivados foram expostos a fatores pró-oxidação, podendo-se dessa forma avaliar a eficiência das adições. Em paralelo, fez-se estudo semelhante com o produto sintético butil-hidroxitolueno (BHT), observando-se que nenhum dos extratos vegetais estudados superou sua ação antioxidante. Porém todos os extratos vegetais adicionados nos biodieseis apresentaram ação antioxidante no decorrer dos 60 dias, pois o B100 puro apresentou índice de acidez superior e Ti inferior ao das amostras aditivadas. As amostras aditivadas expostas à condição I apresentaram resultados próximos ao do B100 enquanto que na condição II foi possível observar a ação antioxidante dos extratos naturais e do produto sintético. Observou-se que dentre os biodieseis com extratos vegetais estudados, o B100 de canola com 2.000 mg/L do extrato de casca de laranja e o B100 de girassol com 2.000 mg/L do extrato de erva mate apresentaram melhor estabilidade termo-oxidativa.

**Palavras-chave:** Antioxidantes. Extrato vegetal. Casca de laranja. Erva mate. Alecrim. Termogravimetria. Biodiesel. Estabilidade térmica. Estabilidade oxidativa.

## ABSTRACT

SUVEGES, N. S. **A study of the addition of plant products to canola and sunflower biodiesel aiming thermal and oxidative stability.** 2014. 109p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

The use of synthetic antioxidants at biofuel factories with the objective of extending the useful life of these fuels is common. However, it was bearing in mind the intent of using the greatest number of renewable resources in the production of biodiesel that the idea of studying the addition of plant products in biodiesel came up. This is because they are rich in phenolic compounds, which are responsible for the antioxidant activity. The study consisted of two stages. The first stage was to study, using thermogravimetry (TGA), the influence of rosemary leaves and yerba mate immersed in canola and sunflower biodiesel (both produced in labs) for a period of 90 days without any pro-oxidant factors.

The second stage encompassed the extraction of plant extracts from orange peels, rosemary leaves, and yerba mate by Soxhlet extraction with the use of organic dichloromethane solvents. The extracts obtained at this point were added in different proportions (1,000 mg/L and 2,000 mg/L) in canola and sunflower biodiesel and exposed to two different conditions. The first condition was exposing the modified biodiesel to atmospheric air, light and room temperature during 60 days; the second condition consisted of exposing the biodiesel to heat during the same period in a greenhouse at 60 °C. The influence of these additions and biodiesel exposures were tracked using TGA and acidity index analyses. At the end, it was clear that adding rosemary leaves and yerba mate directly into biodiesels and isolating them from pro-oxidant factors resulted in no significant contributions coming from these products since both the unmodified biodiesels and the modified biodiesels showed similar  $T_i$  values (initial degradation temperature). For this reason, it was necessary to start another work phase, where all biodiesels were exposed to pro-oxidant factors, making possible the analysis of the efficiency of the additions. No plant extract exceeded the antioxidant action of the BHT (butylated hydroxytoluene), however they all showed antioxidant activity during the 60-day period since pure B100 showed higher acidity index levels and lower  $T_i$  levels compared to the modified samples. The biodiesels exposed to the first condition showed similar results in the pure B100 and the modified B100, unlike what happened with the samples exposed to heat. When the biodiesels were exposed to heat, the activity of the additives became clearer. It was possible to conclude that among the biodiesels with added plant extracts, the canola B100 added with 2,000 mg/L of orange peel extract and sunflower B100 added with 2,000 mg/L of yerba mate extract showed higher thermal-oxidative stability.

**Keywords:** Antioxidants. Plant extract. Orange peel. Yerba mate. Rosemary. Thermogravimetry. Biodiesel. Thermal stability. Oxidative stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol.....	30
Figura 2 - Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres (adaptado de GARCIA, 2006). .....	32
Figura 3 - Mecanismo da oxidação lipídica. ....	35
Figura 4 – Mecanismo de ação para os antioxidantes primários. ....	37
Figura 5 – Estrutura química geral de um flavonoide.....	39
Figura 6 – Estrutura química do ácido carnósico. ....	41
Figura 7 – Flavonoides presentes na casca da laranja. ....	44
Figura 8 - Principais poli fenóis presentes na erva mate.....	45
Figura 9 – Principais antioxidantes sintéticos utilizados na indústria. ....	46
Figura 10 - Aparatos utilizados para a extração Soxhlet (adaptado de PALLEROS, 2009).....	48
Figura 11 – Curva padrão TGA (adaptado de BANDEIRA, 2011).....	50
Figura 12 – Biodiesel de canola e de girassol produzidos no laboratório. ....	53
Figura 13 - A) Cascas de laranja, B) Folhas de alecrim e C) Erva mate.....	54
Figura 14 – Sistema utilizado para a extração por arraste à vapor.....	56
Figura 15 - Sistema utilizado para solubilização dos aditivos. ....	57
Figura 16 – Espectro RMN <sup>1</sup> H do óleo de canola e girassol. ....	61
Figura 17 – Espectro RMN <sup>1</sup> H do biodiesel metílico de canola e girassol.....	62
Figura 18 – TGA/DTG do B100 de A) canola e de B) girassol.....	65
Figura 19 - TGA/DTG do B100 de canola aditivado com 1,00 g de folhas de alecrim após 90 dias. ....	66
Figura 20 – TGA/DTG do B100 de girassol aditivado com 2,00 g de folhas de alecrim após 90 dias. ....	67
Figura 21 - TGA/DTG do B100 de canola aditivado com 2,00 g de erva mate após 90 dias. ....	68

Figura 22 - TGA/DTG do B100 de girassol aditivado com 2,00 g de erva mate após 90 dias. ....	69
Figura 23 – Curvas TGA do B100 de canola puro e com aditivos no 60° dia na condição I. ....	78
Figura 24 - Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de canola sem e com extrato de erva mate na condição II.....	80
Figura 25 – Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de girassol sem e com extrato vegetais na condição I. ....	84
Figura 26 – Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de girassol sem e com extrato vegetais na condição II. ....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de canola (adaptado de OLIVEIRA, 2003). .....	28
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos do óleo de girassol comercial (adaptado de MASUCHI et al., 2008).....	29
Tabela 3 – Características do biodiesel analisadas em laboratório. ....	63
Tabela 4 – Temperatura inicial de degradação (Ti) do B100 de canola com diferentes quantidades de folhas de alecrim.....	66
Tabela 5 – Temperatura inicial de degradação (Ti) do B100 de girassol com diferentes quantidades de folhas de alecrim.....	67
Tabela 6 – Temperatura inicial de degradação (Ti) do B100 de girassol aditivado com erva mate. ....	69
Tabela 7 – Temperatura inicial de degradação (Ti) do B100 de canola com diferentes quantidades de erva mate.....	70
Tabela 8 – Resultados do índice de acidez do B100 de canola na condição I. ....	72
Tabela 9 – Resultados do índice de acidez do B100 de canola na condição II. ...	73
Tabela 10 – Resultados do índice de acidez do B100 de girassol na condição I..	75
Tabela 11 – Resultados do índice de acidez do B100 de girassol na condição II.	76
Tabela 12 – Valores de Ti do B100 de canola na condição I. ....	77
Tabela 13 – Valores de Ti do B100 de canola na condição II.....	79
Tabela 14 – Valores de Ti do B100 de girassol na condição I. ....	82
Tabela 15 – Valores de Ti do B100 de girassol na condição II. ....	86



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.....	88
Gráfico 2 – Ti do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição I. ....	89
Gráfico 3 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.....	89
Gráfico 4 – Ti do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição II. ....	90
Gráfico 5 – Índice de acidez B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.....	91
Gráfico 6 – Ti do B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição I. ....	91
Gráfico 7 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.....	92
Gráfico 8 – Ti do B100 de canola com aditivos (2000 mg/L) na condição II. ....	92
Gráfico 9 - Índice de acidez do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.....	94
Gráfico 10 – Ti do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.....	94
Gráfico 11 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.....	95
Gráfico 12 – Ti do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.....	96
Gráfico 13 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.....	97
Gráfico 14 – Ti do B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.....	97
Gráfico 15 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.....	98
Gráfico 16 – Ti do B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.....	98



## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - Padrões Americanos de Teste para Materiais (American Standards Tests for Material)

BHA – Butilhidroxianisol

BHT – Butilhidroxitolueno

CNNPA - Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

DTG – Termogravimetria derivada

EN – Normalizações Europeias (European Normalizations)

ERO – Espécies Reativas de Oxigênio

ESL – Extração sólido-líquido

IEA – Agência Internacional de Energia (International Agency Energy)

KOH – Hidróxido de potássio

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PG – Propil Galato

TBHQ – terc-Butilhidroquinona

TGA – Termogravimetria

Ti – Temperatura inicial de decomposição

RMN <sup>1</sup>H - Ressonância Magnética Nuclear de Próton



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
2.1 BIODIESEL .....	25
2.2 FONTES DE TRIGLICERÍDEOS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	25
2.2.1 ÓLEO DE CANOLA.....	27
2.2.2 ÓLEO DE GIRASSOL .....	28
2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO .....	29
2.3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HOMOGÊNEA ALCALINA.....	31
2.4 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS .....	33
2.5 OXIDAÇÃO .....	33
2.5.1 QUÍMICA DA OXIDAÇÃO .....	34
2.6 ANTIOXIDANTES.....	36
2.6.1 ANTIOXIDANTES NATURAIS.....	38
2.6.1.1 ALECRIM .....	40
2.6.1.2 CASCA DE LARANJA .....	42
2.6.1.3 ERVA MATE .....	44
2.6.2 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS.....	46
2.7 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	47
2.8 TERMOGRAVIMETRIA (TGA) .....	49
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
3.1 REAGENTES .....	52
3.2 EQUIPAMENTOS.....	52
3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO .....	53
3.4 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS .....	54
3.4.1 EXTRAÇÃO SOXHLET .....	55
3.4.2 EXTRAÇÃO POR ARRASTE À VAPOR.....	55
3.5 ADITIVAÇÕES .....	56
3.6 MÉTODOS DE ANÁLISE .....	57
3.6.1 MASSA ESPECÍFICA .....	57
3.6.2 VISCOSIDADE ABSOLUTA E CINEMÁTICA .....	57
3.6.3 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	58
3.6.4 ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN 1H).....	59

3.6.5 TERMOGRAVIMETRIA .....	59
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	60
4.1 EXTRAÇÃO SOXHLET E POR ARRASTE À VAPOR.....	60
4.2 CONVERSÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EM ÉSTERES METÁLICOS POR RMN1H .....	60
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS.....	63
4.4 ESTUDO DOS BODIESEIS CONTENDO FOLHAS DE ALECRIM E DE ERVA MATE EM AMBIENTE AUSENTE DE CONDIÇÕES OXIDANTES.....	64
4.4.1 B100CANOLA E GIRASSOL COM FOLHAS DE ALECRIM .....	64
4.4.2 B100 DE CANOLA E GIRASSOL COM ERVA MATE.....	68
4.5 B100 DE CANOLA E DE GIRASSOL COM BHT, EXTRATOS DA CASCA DE LARANJA, ERVA MATE E FOLHAS DE ALECRIM EXPOSTOS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO.....	71
4.5.1 ANÁLISES DO ÍNDICE DE ACIDEZ PARA AS AMOSTRAS ADITIVADAS COM EXTRATOS VEGETAIS .....	72
4.5.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO I .....	72
4.5.1.2 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO II .....	73
4.5.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO I .....	74
4.5.1.4 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO II .....	76
4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DAS AMOSTRAS DE B100 DE CANOLA E GIRASSOL COM EXTRATOS VEGETAIS.....	77
4.5.2.1 TGA DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO I.....	77
4.5.2.2 TGA DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO II.....	79
4.5.2.3 TGA DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO I .....	81
4.5.2.4 TGA DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO II .....	85
4.6 COMPARAÇÕES GRÁFICAS ENTRE O ÍNDICE DE ACIDEZ E OS VALORES DE T <sub>i</sub> .....	88
4.6.1 B100 DE CANOLA COM ANTIOXIDANTES NA CONDIÇÃO I E II.....	88
4.6.2 B100 DE GIRASSOL COM ANTIOXIDANTES NA CONDIÇÃO I E II .....	93
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	100
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102

## 1 INTRODUÇÃO

A energia é um fator essencial para a humanidade continuar com desenvolvimento econômico e manter o alto padrão de vida obtido principalmente após a revolução industrial no século XVIII e próximo do século XIX. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), em 2030 o mundo necessitará de mais de 50% de energia que hoje, das quais 45% serão consumidas pela China e Índia. Globalmente o setor de transporte é o segundo maior consumidor de energia (perdendo somente para o setor industrial) correspondendo a 30% do total mundial consumido, das quais 80% destinados ao transporte rodoviário (ATABANI et al., 2012).

A maior parte do consumo de energia do mundo provém de matérias-primas fósseis como o petróleo, carvão e gás natural, sendo crescente o consumo do petróleo e gás natural no decorrer dos anos. No entanto, estas fontes não renováveis de energia poderão se esgotar futuramente e, sendo assim, a procura por fontes renováveis e sustentáveis de energia tem ganhado destaque para solucionar assuntos atuais, como o aumento do preço do petróleo bruto e questões ambientais como a poluição do ar e o aquecimento global causado pela queima destes combustíveis (KOH; GHAZI, 2011).

Uma das opções de energias renováveis é o biodiesel, o qual é obtido principalmente a partir de fontes vegetais e animais, porém devemos nos atentar para as diversas variáveis que interferem na qualidade deste biocombustível.

Por estas razões, e visando principalmente a boa qualidade do biodiesel, existem algumas especificações técnicas que foram desenvolvidas para normalizar a produção do biocombustível como o padrão americano para teste de materiais (ASTM 6751-3) ou da União Européia (EN 14214). No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) emitiu a resolução nº14 de 11 de maio de 2012 que especifica as características do produto. As tecnologias aplicadas para o refino da matéria-prima e a sua conversão em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos determina se o combustível produzido atenderá estas especificações. A pureza e a qualidade do biodiesel podem ser significativamente influenciadas por diversos fatores dentre eles: a qualidade da matéria-prima, composição do ácido graxo do óleo vegetal, gordura animal e

óleos residuais utilizados, tipo de processo empregado e os parâmetros pós-produção (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010).

Com a experiência obtida na implementação do Programa Nacional de Produção de Etanol (PROALCOOL) durante os anos de 1970, em Dezembro de 2004 o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o intuito de encorajar a introdução desse biocombustível na matriz energética nacional (BRASIL, 2005). Hoje, com a liderança mundial na produção de álcool etílico a partir da cana-de-açúcar e pelo fato do biodiesel etílico possuir propriedades combustíveis semelhantes aos do biodiesel metílico produzido na Europa e EUA, com a vantagem de tratar-se de um combustível obtido totalmente a partir de fontes renováveis, pode se dizer que o Brasil encontra-se mais uma vez, na dianteira dos processos de produção dos combustíveis renováveis (RAMPIN, 2007).

Nos níveis atuais de produção, o biodiesel requer subsídio para competir diretamente com os combustíveis derivados do petróleo. No entanto, governos federais e estaduais tem providenciado incentivo que encoraje o rápido crescimento da indústria de biodiesel. No Brasil a necessidade de combustíveis desse segmento tende a aumentar, devido o crescimento econômico e o conseqüente aumento da frota de veículos. O biodiesel surge também como outra fonte de renda para o setor da agroindústria, a partir da geração de empregos e renda no setor rural e ampliação da área plantada (AUMENTO, 2012).

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e de temperaturas médias anuais, que associadas a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, tornam o país com grande potencial para produção de energia renovável (BIODIESEL, 2013).

Com a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), entre 2005 e 2011, ocorreu um significativo aumento no volume de produção de biodiesel no país, o qual subiu de 736 m<sup>3</sup> em 2005 para 2,39 milhões m<sup>3</sup> em 2010, tornando o Brasil o segundo maior produtor de biodiesel do mundo. A partir de Janeiro de 2005 (Lei 11.097/05), refinarias e distribuidoras foram autorizadas a adicionar 2% de biodiesel em diesel (B2). Em 2008, essa porcentagem passou a ser obrigatória devido a grande oferta por parte dos

fornecedores e em 2010 passou a vigorar o B5, a adição obrigatória de 5% de biodiesel ao diesel (PADULA et al., 2012).

Dentre as desvantagens para a produção do biodiesel está a menor estabilidade oxidativa em relação ao diesel mineral, devido a presença das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos da matéria-prima, que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível. Porém em muitos casos pode ser superada pela utilização de antioxidantes, compostos que podem inibir ou retardar o processo de oxidação do biocombustível (SILVA, 2005).

Outro fator que contribui significativamente para a oxidação é o oxigênio atmosférico, além de vários outros fatores como: luminosidade, umidade, temperaturas elevadas e metais em solução (chumbo, estanho, zinco, bronze, sódio e cobre). A taxa de oxidação dos ésteres é diretamente proporcional ao teor de insaturações: ésteres constituídos de ácidos graxos saturados como o palmítico e esteárico são considerados estáveis, enquanto que ésteres com grande quantidade de insaturações (ácido oleico, linoleico ou linolênico, por exemplo) são instáveis e a formação de compostos ácidos e a polimerização oxidativa são comuns nos biodieseis com alta concentração destes ácidos graxos (LIMA, 2008).

Além do prolongamento da vida útil do biodiesel, a importância do estudo da estabilidade oxidativa está relacionada ao fato de que o combustível instável tem a sua viscosidade aumentada, bem como a formação de incrustações no injetor, formação de depósitos na câmara de combustão do motor e em vários componentes do sistema de combustão, levando assim a um desempenho ruim do motor. A instabilidade do combustível também pode ser caracterizada com a mudança de cor, presença de graxas solúveis e insolúveis no combustível (JAIN; SHARMA, 2010).

Outra característica de um produto oxidado é a relação com o índice de acidez. Leung, Koo e Guo (2005), estudaram o comportamento do biodiesel de canola exposto a diferentes temperaturas e na presença do ar atmosférico e relataram que quanto maior a temperatura de estocagem maior a taxa de oxidação do biodiesel e concomitantemente maior o valor do índice de acidez. Isto ocorre porque as moléculas dos ésteres metílicos de ácidos graxos se rompem

durante a degradação e os ácidos graxos livres aumentam o valor do índice de acidez.

Diante desse cenário e da importância do biodiesel no contexto mundial o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento antioxidante de produtos e extratos vegetais adicionados aos biodieseis de canola e girassol. Para isso, adicionaram-se aos biodieseis de canola e de girassol diferentes massas de folhas de alecrim e de erva mate in natura e durante 90 dias, estudou-se a interferência dessas adições com o auxílio da termogravimetria (TGA). Estudo semelhante foi feito com amostras dos biodieseis aditivados com extratos vegetais das folhas de alecrim, casca de laranja e erva mate, utilizando-se a TGA como metodologia de acompanhamento da estabilidade térmica e oxidativa e a análise do índice de acidez, como método auxiliar para cada experimento, num período de 60 dias.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 BIODIESEL**

É obtido por uma reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool, denominada transesterificação. Esta reação química requer um catalisador, geralmente uma base forte, como hidróxido de sódio ou potássio, que produz um novo composto químico chamado de ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado na reação, e glicerol. Estes ésteres são também chamados de biodiesel (GERPEN, 2005).

O biodiesel geralmente é adicionado ao diesel mineral com a finalidade de ser formar uma blenda que pode ser usada em um motor de ignição a compressão sem necessidade de modificação. Pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes propriedades: possui baixa concentração de enxofre e aromáticos quando comparado ao diesel, tem número de cetano equivalente ao diesel ou superior em alguns casos, possui teor médio de oxigênio em aproximadamente 11%, maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional e é considerado sustentável (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

A nomenclatura atualmente utilizada no âmbito mundial para identificar a concentração do biodiesel na mistura é biodiesel BX, onde X é a porcentagem em volume do biodiesel adicionado ao diesel mineral (BRAGA, 2012).

### **2.2 FONTES DE TRIGLICERÍDEOS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Para a produção do biodiesel é comumente utilizado óleo vegetal ou gordura animal. Dentre os óleos vegetais podem ser utilizados o óleo de soja, milho, amendoim, palma, girassol, canola e como opção de gordura animal temos o sebo bovino.

Quimicamente, óleos e gorduras pertencem a uma extensa classe de compostos chamados de lipídios. Os lipídios são biossintetizados a partir do metabolismo de várias espécies vivas. Como resultado, estes estão largamente distribuídos na natureza. Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos da condensação entre o glicerol e ácidos graxos, mais conhecidos como triglicerídeos (RAMPIN, 2007).

A diferença entre óleos e gorduras reside na proporção de grupamentos alquilas saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos. Os óleos possuem em sua constituição uma maior porcentagem de grupamentos acila insaturados, enquanto as gorduras possuem uma grande parte de ácidos graxos saturados em sua composição final. Isto faz com que os óleos sejam líquidos e as gorduras sejam sólidas a temperatura ambiente. A resolução n° 20/77 do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, o que classifica os triglicerídeos como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (RAMPIN, 2007).

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos, varia segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos vegetais precursores do biodiesel. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético), e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o número de insaturações ocasiona uma diminuição na estabilidade oxidativa, além de diminuir os valores de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e ebulição. Mas por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez, parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização do combustível (SILVA, 2005).

Além de possuir diferentes composições de ácidos graxos, os óleos vegetais possuem diferentes composições minoritárias de vitamina E e tocoferóis, que possuem atividade antioxidante. A concentração de tocoferóis no óleo comercial depende das condições de processamento para converter o óleo bruto em óleo refinado (RAMALHO, 2005).

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel varia de acordo com a disponibilidade, no entanto a mais abundante é geralmente a mais utilizada devida ao menor custo. No Brasil, na região Norte, o dendê e a soja são as fontes mais usadas; no Nordeste, mamona, dendê, babaçu, soja e algodão; no Centro Oeste, canola, soja, algodão, mamona e girassol; no Sudeste, soja, mamona, algodão e girassol; no Sul, girassol, canola, soja e algodão. Mesmo diante desta variedade de fontes, a soja corresponde a 71% da produção de biodiesel no país (SANGALETTI, 2012).

### **2.2.1 ÓLEO DE CANOLA**

A canola é a terceira oleaginosa mais produzida no Brasil e possui grande expressão na região Sul e Centro-Oeste. No inverno pode ser intercalada com leguminosas, como a soja e o feijão, e gramíneas, como o milho e outros cereais. Nos últimos cinco anos, a área de canola plantada tem apresentado crescimento constante, com exceção de 2012, quando a estiagem de verão estendeu a falta de umidade até o período da semeadura da canola. A área plantada em 2012 foi de 48.704 hectares (TOMM, 2005; ANTUNES, 2013).

A canola possui de 40 a 46% de óleo no grão, e de 34 a 38% de proteína no farelo, sendo o óleo oriundo da canola de excelente qualidade devido a composição dos ácidos graxos presentes (OLIVEIRA, 2003). Os principais ácidos graxos presentes no óleo de canola e suas respectivas concentrações médias estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de canola (adaptado de OLIVEIRA, 2003).

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1
Mirístico	C 14:0	< 0,2
Palmítico	C 16:0	2,5 – 6,5
Esteárico	C 18:0	0,8 – 3,0
Araquídico	C 20:0	0,1 – 1,2
Behênico	C 22:0	< 0,6
Lignocérico	C 24:0	< 0,2
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1	< 0,6
Oleico	C 18:1	53,0 – 70,0
Linoleico	C 18:2	15,0 – 30,0
Linolênico	C 18:3	5,0 – 13,0
Ecosenóico	C 20:1	0,1 – 4,3
Erúcico	C 20:2	< 0,2
Tetracosenóico	C 24:1	< 0,2

## 2.2.2 ÓLEO DE GIRASSOL

O girassol atualmente é cultivado em todos os continentes, em uma área que atinge cerca de 18 milhões de hectares. No Brasil teve seu cultivo iniciado na época da colonização, principalmente na região sul, e hoje o Mato Grosso é o seu maior produtor, abrangendo cerca de 70% do cultivo nacional. É uma planta que apresenta propriedades agronômicas relevantes como uma maior resistência ao calor e ao frio quando comparada às outras plantas cultivadas no Brasil.

Atualmente o Brasil cultiva aproximadamente 80 mil hectares, área que tem grande perspectiva de crescimento, principalmente para Mato Grosso e Goiás. No Nordeste já existe cultivares recomendados e lavouras implementadas (COLLARES, 2012).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos do óleo de girassol comercial (adaptado de MASUCHI et al., 2008)

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Mirístico	C 14:0	0,1 (máximo)
Palmítico	C 16:0	6,2 – 7,6
Esteárico	C 18:0	3,2 – 3,9
Anaquídico	C 20:0	0,2 – 0,3
Behênico	C 22:0	0,6 – 0,8
Lignocérico	C 24:0	0,2 – 0,3
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1	0,1
Oleico	C 18:1	17,6 – 27,9
Linoleico	C 18:2	60,4 – 69,8
Linolênico	C 18:3	0,2 – 0,9
Gadolênico	C 20:1	0,2 – 0,4
Erúcico	C 22:1	0,1 (máximo)

O óleo de girassol, o qual é obtido do grão de girassol, possui elevada concentração de ácido linoleico (conforme Tabela 2), o que o torna bastante suscetível à oxidação, mas também possui outros compostos importantes do ponto de vista da qualidade e da estabilidade do óleo como os tocoferóis ou vitamina E, os esteróis, os fosfolipídios e os  $\beta$  – carotenos. Porém os óleos refinados que utilizam o processo de desodorização na sua etapa de produção levam a perdas significativas destes compostos (VIANA, 2008).

### 2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de transesterificação tem sido largamente utilizado para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos, para melhorar as propriedades físicas do combustível renovável e conseqüentemente o desempenho do motor. A transesterificação também chamada de alcoólise, é a quebra de uma ligação éster e substituição do radical por outro álcool em um processo semelhante à hidrólise,

sendo que os álcoois adequados incluem o metanol, etanol, butanol e amil-álcool (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Os triglicerídeos são compostos hidrofóbicos de alta massa molecular constituído por uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos. O metanol e etanol são utilizados com maior frequência, especialmente o metanol, por ser mais barato, mais reativo e possuir vantagens físicas e químicas (cadeia curta e maior polaridade), tornando-o menos solúvel na fase éster, facilitando o processo de separação do glicerol a partir do éster (HOLANDA, 2004).

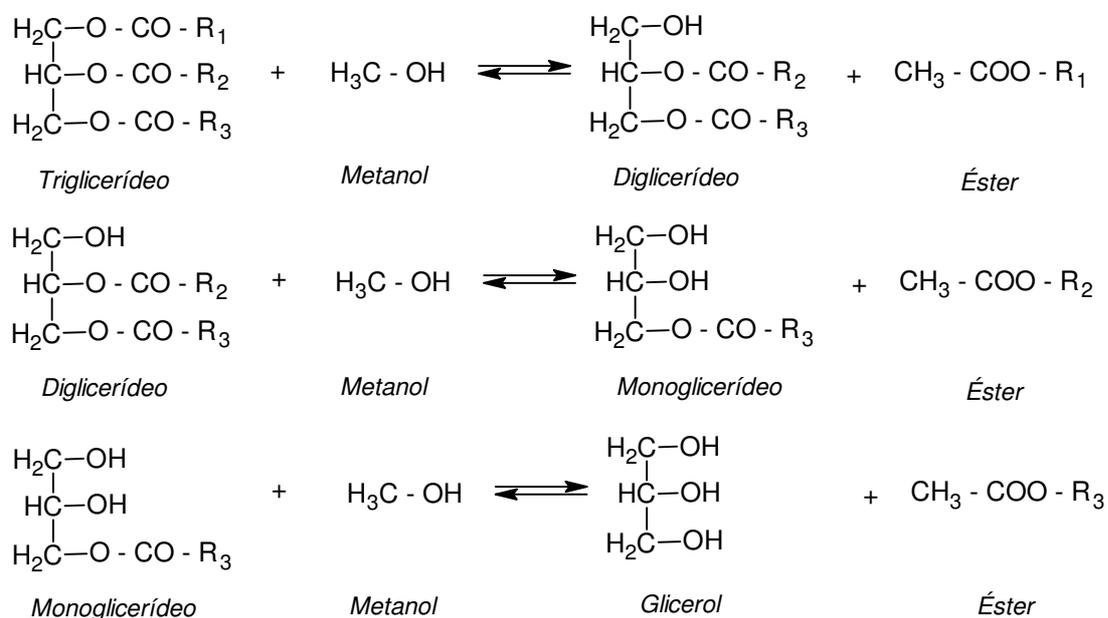


Figura 1 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol

A transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo é o processo mais comum de produção de biodiesel e a primeira etapa da transesterificação é a reação de uma base com álcool, produzindo um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula do éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diglicerídeo. Com a repetição desse processo por mais dois ciclos tem se a formação de mais de duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Uma das desvantagens na utilização do etanol é que ele possui uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis, fato que prejudica a separação de fases. Por outro lado por possuir um carbono a mais, os ésteres etílicos elevam o número de cetano o qual otimiza a combustão nos motores a diesel (SILVA, 2005).

A reação de transesterificação pode ser afetada por alguns fatores, tais como: tipo e quantidade de álcool, catalisadores, agitação da mistura, temperatura e tempo de reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada em meio ácido ou básico, porém uma maior conversão pode ser atingida com a utilização de um catalisador alcalino, apresentando maior rendimento e seletividade, além de causar menores danos relacionados à corrosão dos equipamentos (DANTAS, 2006).

Os tipos de catálises empregadas na etapa da transesterificação são a catálise heterogênea e a homogênea (podendo ser ácida ou alcalina), sendo a catálise homogênea alcalina a mais empregada industrialmente tanto por razões econômicas quanto pelo menor tempo gasto na reação de transesterificação.

### **2.3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HOMOGÊNEA ALCALINA**

Industrialmente, o biodiesel é produzido por catálise alcalina em meio homogêneo, o qual se utiliza alcóxidos metálicos como catalisadores e diferentes tipos de óleos vegetais sendo que o tipo de óleo vegetal utilizado depende da disponibilidade na região de produção. Para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres e baixo teor de umidade para evitar o consumo do catalisador alcalino e queda no rendimento da alcoólise. O baixo teor de ácidos graxos livres é necessário para minimizar a reação de saponificação (formação de sabão) e baixo teor de umidade, pois se grande quantidade de água presente no meio reacional pode provocar o deslocamento do equilíbrio químico no sentido da hidrólise do alcóxido, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos,

aumentando assim a possibilidade de formação de emulsões e de uma consequente redução no rendimento do processo (CORDEIRO et al., 2011). Estas possíveis reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação são visualizadas na Figura 2.

Outro fator relevante é a temperatura reacional. O aumento da temperatura, em tese, deveria favorecer a cinética de reação, entretanto de acordo com alguns pesquisadores, o processo leva a maiores rendimentos em temperaturas brandas. Outra possível explicação para isto é que o aumento da temperatura não só favorece a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes como a hidrólise (RAMOS et al., 2011).

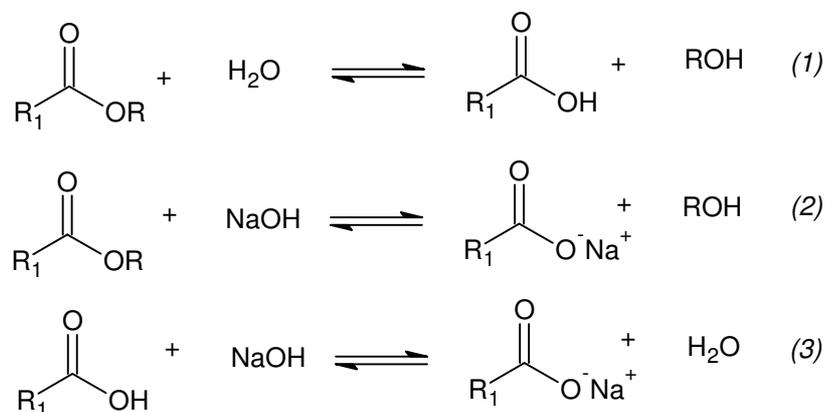


Figura 2 - Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres (adaptado de GARCIA, 2006).

A partir da conversão química de óleos e gorduras em ésteres de ácidos graxos o glicerol formado como subproduto pode ser separado visto que é insolúvel em ésteres. O processo de separação pode ser realizado por decantação ou centrifugação, em função de ser muito mais denso que os ésteres. Após a separação os ésteres são purificados e em seguida passam por um processo de secagem para retirar traços de água que possam terem sido agregados ao produto final.

## 2.4 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerol, sabões e ácidos graxos livres. Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida pela filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos livres, glicerol, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes.

Óleos vegetais refinados tendem a minimizar as dificuldades encontradas durante a separação e purificação dos produtos transesterificados, devido a geração de biodiesel com melhores propriedades físico-químicas tais como, viscosidade, ponto de inflamabilidade e densidade. Por outro lado, a utilização de óleo vegetal não refinado como matéria-prima para a produção de biodiesel acarreta maiores dificuldades no processo de separação, com a geração de um biodiesel de baixa qualidade (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010).

## 2.5 OXIDAÇÃO

A oxidação e polimerização do biodiesel durante a combustão e estocagem é uma grande preocupação em termos da qualidade do biodiesel. Estes problemas tornam o biodiesel ácido, podendo formar gomas não solúveis e sedimentos que podem prejudicar o filtro do combustível, o bico injetor e até mesmo gerar corrosão. Os processos de oxidação e polimerização ocorrem na presença de cadeias de ácidos graxos insaturados, os quais possuem maior propensão de reagir com o oxigênio do ar atmosférico, devido à maior reatividade das duplas ligações.

A oxidação das cadeias dos ácidos graxos é um processo complexo composto por uma variedade de mecanismos. Este processo pode ser influenciado por inúmeros fatores que incluem: luz, temperatura, teor de água, peróxidos, condições de armazenamento (área de contato entre o biodiesel e o ar atmosférico) e metais. A adição de antioxidantes ao produto final e a seleção

adequada da matéria-prima lipídica, podem melhorar a estabilidade à oxidação do biodiesel (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010).

A degradação oxidativa não ocorre espontaneamente com ácidos graxos saturados, uma vez que a formação de radicais livres é energeticamente desfavorável. Em contrapartida, a presença de duplas ligações na cadeia diminui a energia necessária para a quebra das ligações C-H nas posições alílicas e *bis*-alílicas facilitando sua oxidação (CALIXTO, 2011).

Os radicais livres são moléculas reativas e altamente instáveis, pois possuem elétrons desemparelhados. São metabólitos comuns em sistemas biológicos e alimentícios. Exemplos de radicais livres derivados do oxigênio incluem os radicais superóxido ( $O_2^-$ ), hidroxila ( $OH^-$ ), hidroperoxila ( $HOO^-$ ), peroxila ( $ROO^-$ ) e alcoxila ( $RO^-$ ). Radicais livres reagem rapidamente com outros compostos, na tentativa de capturar os elétrons necessários para garantir sua estabilidade. Geralmente os radicais livres atacam as moléculas estáveis mais próximas, sequestrando seus elétrons. Quando a molécula que está sendo atacada perde seu elétron, ela própria torna-se um radical livre, iniciando uma reação em cadeia (GENENA, 2005).

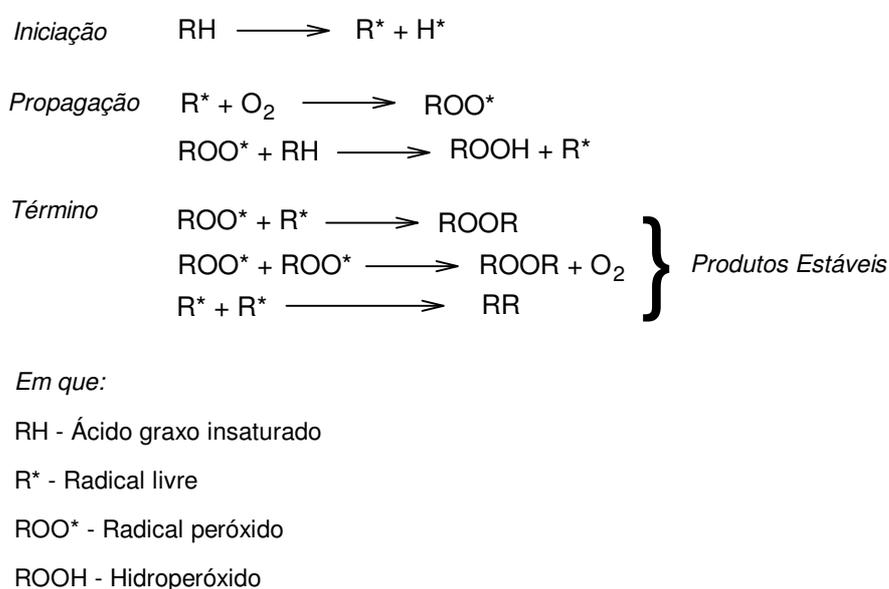
### 2.5.1 QUÍMICA DA OXIDAÇÃO

O processo de oxidação do biodiesel é análogo àqueles sobre as reações que ocorrem na oxidação lipídica. Muitos dos mecanismos que ocorrem ainda não estão totalmente estabelecidos e tem uma descrição mais complexa, contudo o processo pode ser resumidamente descrito pelas etapas de iniciação, propagação e término conhecido como mecanismo de auto-oxidação.

Iniciação é a etapa em que ocorre a remoção de um hidrogênio do carbono atômico para produzir um radical livre de carbono. A propagação ocorre na presença do oxigênio e a reação tende a formar o radical peróxido que ocorre de maneira extremamente rápida o que não permite alternativas significativas para o radical livre do carbono-base. O radical livre peróxido não é tão reativo quanto o radical livre carbono, mas sua reatividade é suficiente para rapidamente sequestrar hidrogênio do carbono e formar outro radical carbono e um hidro

peróxido (ROOH). O novo radical livre carbono pode então reagir com oxigênio diatômico para continuar o ciclo de propagação. O término da reação ocorre quando dois radicais livres reagem um com o outro formando produtos estáveis conforme pode ser visualizado na Figura 4 (RAMALHO; JORGE, 2006).

Durante o período inicial de oxidação, a concentração de ROOH residual é muito baixa até um intervalo de tempo, conhecido como período de indução, que pode ser determinado pela estabilidade da matéria-prima utilizada ou do biodiesel sob condições de estresse. Uma vez que o período de indução é iniciado, o nível de ROOH aumenta rapidamente indicando o início do processo de oxidação (JAIN; SHARMA, 2010).



*Figura 3 - Mecanismo da oxidação lipídica.*

Óleos que possuem maior número de insaturações estão mais propensos a oxidação. Muitos trabalhos relatam que a taxa de oxidação dos ácidos graxos insaturados puros medidos pelo consumo de oxigênio em um sistema fechado é proporcional ao número de carbonos bis-alílicos presentes. Quando o ácido linoleico (18:2) e linolênico (18:3) estão presentes nos óleos e nos ésteres, a estabilidade oxidativa decresce e os óleos ou ésteres de ácidos graxos oxidam, o nível de hidroperóxido (ROOH) também aumenta (NEFF et al., 1993). Estudos também têm indicado que o desenvolvimento de ROOH ao longo do tempo exibe um dos dois comportamentos: a) o nível de ROOH pode aumentar alcançar um patamar, e em seguida atingir um estado estacionário e b) o nível de ROOH pode

aumentar atingir um pico máximo, e então decrescer, mas não há explicação disponível para tal comportamento. No entanto, os fatores como oxigênio disponível, temperatura, pré-existência de oxidação e presença de metais que catalisam a decomposição de hidroperóxidos são provavelmente envolvidos na causa da oxidação primária (JAIN; SHARMA, 2010).

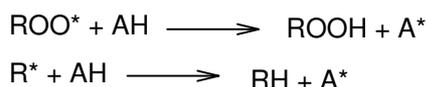
A chamada oxidação secundária ocorre uma vez que os hidroperóxidos formados finalmente se decompõem para formar aldeídos como o hexenal, heptenal, propanal, hexanal, pentanal e 2,4-heptadienal. Aumento na acidez é sempre um resultado da oxidação dos óleos e dos biodieseis o qual está diretamente relacionado à formação de ácidos graxos livres. Assim como a oxidação dos hidroperóxidos, também pode ocorrer oxidação vinculada às cadeias dos ácidos graxos levando a formação espécies com alto peso molecular, conhecido como polimerização oxidativa. Uma das características da formação de polímero é o aumento na viscosidade do óleo. Aumento nos níveis das cadeias de ácidos graxos poli-insaturados aumenta a polimerização oxidativa dos óleos. Jain e Sharma (2010), relatou em seus estudos que ocorreram na presença do ar atmosférico e sob temperatura de 250 °C, que o óleo de cártamo com alto valor de ácido linoleico (18:2) apresentou maior aumento na viscosidade do que o óleo de cártamo com alto valor de ácido oleico (18:1).

## 2.6 ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas, evitando o início e a propagação das reações em cadeia no processo oxidativo. Quase todos os trabalhos relacionados a estabilidade oxidativa dos óleos e ésteres são limitados a aplicação dos antioxidantes primários (JAIN; SHARMA, 2010).

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante as etapas de iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres (Figura 4). Os compostos fenólicos possuem propriedades de óxido-redução, os quais desempenham um importante papel na absorção e

neutralização dos radicais livres, quelando o oxigênio tripleto ( $^3\text{O}_2$ ) e singlete ( $^1\text{O}_2$ ) ou decompondo peróxidos. A eficácia de um antioxidante está relacionada com muitos fatores, como a energia de ativação, as constantes de velocidade, o potencial de óxido-redução e a sua solubilidade (ZÁCARI, 2008; GENENA, 2005; RAMALHO; JORGE, 2006).



*Em que:*

ROO\* e R\* - Radicais livres

AH - Antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo

A\* - Radical inerte

*Figura 4 – Mecanismo de ação para os antioxidantes primários.*

Ao doar hidrogênio para os radicais livres os antioxidantes fenólicos se tornam estáveis através da ressonância que ocorre dentro do anel aromático dessas substâncias. Estes antioxidantes possuem grande facilidade para doar hidrogênios, os quais são mais facilmente sequestrados por um radical peróxido do que o hidrogênio presente no ácido graxo ou éster (ALMEIDA-DORIA; REGINATO D'ARCE, 2000; JAIN; SHARMA, 2010).

Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos. Os sintéticos são muito eficientes e muito estáveis, entretanto, o uso deles como aditivos é restrito em muitos países devido à possibilidade de causarem efeitos indesejáveis em enzimas dos órgãos humanos. Dentre os naturais podemos destacar os compostos fenólicos tais como os flavonoides que estão presentes na maioria dos vegetais. Vale ressaltar que compostos com atividade antioxidante também podem exibir comportamento pró-oxidante sob determinadas condições e sendo assim devem também ser testados em sua atividade pró-oxidantes (GENENA, 2005; PRADO, 2009).

### 2.6.1 ANTIOXIDANTES NATURAIS

Os antioxidantes naturais podem ser encontrados e isolados de uma variedade de plantas. Entre as fontes de antioxidantes naturais estão incluídos grãos e sementes de oleaginosas, de cereais, sementes de frutas cítricas, castanha, nozes, frutas, legumes e especiarias.

As substâncias presentes nessas fontes naturais e que são capazes de agir como antioxidantes são principalmente, vitaminas e compostos fenólicos. Dentre os mais importantes sob o ponto de vista tecnológico, podem-se citar os tocoferóis, os carotenóides, alguns ácidos orgânicos, como os ácidos cítrico e ascórbico, os ácidos fenólicos, incluindo o ácido cafeico, protocatequínico, ferúlico e p-cumárico (RAMALHO, 2005).

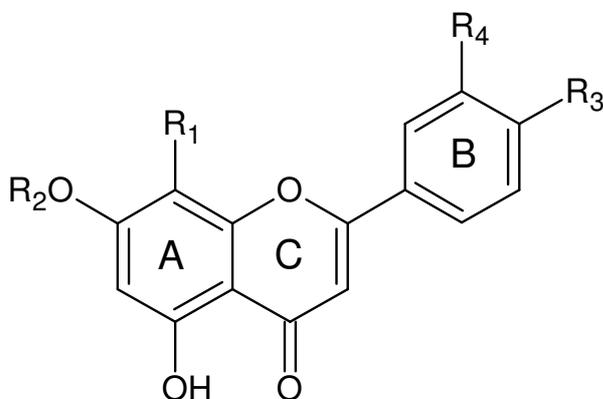
As substâncias fenólicas são uma das mais abundantes e importantes substâncias que ocorrem nas plantas que contribuem para as propriedades antioxidantes e sensoriais de frutas, mel, bebidas e vegetais. Estas substâncias são fruto do metabolismo secundário das plantas, podendo ser encontradas em formas livres ou complexadas a açúcares e proteínas, sendo basicamente divididas em flavonoides (polifenóis) e não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos) (CALIXTO, 2011).

Os flavonoides em sua maioria estão presentes nas plantas, principalmente, nas folhas e flores, e nas frutas em suas partes externas, cascas, decrescendo em concentração até o centro destas. O teor de flavonoides pode ser fortemente influenciado tanto por fatores intrínsecos como enzimas geneticamente controladas, quanto por fatores extrínsecos como condições edafoclimáticas, grau de amadurecimento e processamento (CALIXTO, 2011).

Os flavonoides são estruturas polifenólicas de baixo peso molecular, sendo conhecidos mais de 8000 componentes da família dos flavonoides devido a ampla variação de combinações de grupos metil e hidroxil como substituintes na estrutura química básica desses compostos (VOLP et al., 2008).

Os flavonoides, conforme mostrado na Figura 5, constituem substâncias aromáticas com 15 átomos de carbono ( $C_{15}$ ) no seu esqueleto básico e este é biogeneticamente derivado do fenilpropano ( $C_6-C_5$ ) e três unidades de acetato ( $C_6$ ). Portanto, flavonoides são derivados de benzo-gama-pirona de origem

vegetal, podendo haver facilmente inter conversão entre eles (LOPES et al., 2000).



*Figura 5 – Estrutura química geral de um flavonoide.*

Devido à capacidade de estabilizar radicais livres e espécies reativas de oxigênio (ERO), os flavonoides tem sido considerado potentes antioxidantes naturais. Isto se deve aos grupos hidroxila ligados à estrutura do anel. A atividade antioxidante geralmente aumenta com o aumento dos grupos hidroxilas e diminui nas glicosilações. Isso porque os flavonoides são doadores de elétrons/H<sup>+</sup> devido à redução dos diversos grupos hidroxila presentes em sua estrutura. Outro fator que aumenta o potencial antioxidante do flavonoide é a presença da estrutura o-di-hidroxila no anel B, a presença da ligação dupla 2-3 em conjugação com a função cetona no C4 do anel C e a presença de grupos OH no C3 e C5 e função oxo no C4 nos anéis A e C. Estes fatores favorecem a deslocalização de elétrons nos núcleos aromáticos, permitindo assim a estabilidade da molécula (VILA, 2006).

Os não-flavonoides são um grupo vasto de compostos como ácidos benzoicos, ácidos cinâmicos, estilbenos e isoflavonas. Os ácidos benzóicos e cinâmicos frequentemente denominados ácidos fenólicos, encontram-se em frutos na forma livre em baixas concentrações quando comparados com as suas formas conjugadas e têm apresentado propriedades antioxidantes, embora outras propriedades contribuam para a atividade antioxidante dos ácidos fenólicos e seus ésteres, esta é, geralmente, determinada pelo número de hidroxilas presentes na molécula. Estes ácidos aparecem numa variedade de produtos vegetais desde cascas de uvas a cereais, sobretudo sobre a forma de ésteres

com ácido tartárico ou ligados a açúcares (GONÇALVES, 2007; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

Óleos vegetais brutos contêm antioxidantes naturais, os tocoferóis, e conseqüentemente apresentam melhor estabilidade oxidativa quando comparado com óleos refinados, porém na transesterificação, processo utilizado para produção de biodiesel, se for empregada a destilação para recuperação do solvente utilizado na síntese alguns tocoferóis que estavam originalmente presentes no óleo vegetal podem ser removidos (JAIN; SHARMA, 2010; KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996 ).

A atividade antioxidante dos tocoferóis e dos diterpenos fenólicos deve-se principalmente a sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, inibindo a oxidação. Dessa forma, os antioxidantes são lentamente consumidos e o período de indução do óleo corresponde ao tempo no qual o antioxidante agiu efetivamente. A presença de outros antioxidantes pode reduzir a perda de tocoferol (RAMALHO, 2005).

Barrera-Arellano e colaboradores (2002), em pesquisa envolvendo óleos vegetais com diferentes graus de instauração, aquecidos a 180°C por até 10 horas, na presença ou ausência de seus antioxidantes naturais e também com adição de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  tocoferóis, obtiveram resultados que mostraram a perda rápida dos antioxidantes na ordem esperada, ou seja, com  $\alpha$ -tocoferol sendo menos estável e o  $\delta$ -tocoferol o mais estável. O efeito protetor do  $\alpha$ -tocoferol foi mais pronunciado nos óleos menos insaturados.

### **2.6.1.1 ALECRIM**

Os experimentos envolvendo o estudo dos produtos vegetais para inibir a oxidação se iniciaram nos anos 50. Nessa época, pesquisadores constataram o aumento da estabilidade de óleos com a adição de uma variedade de especiarias e condimentos (RAMALHO, 2005).

Dentre as especiarias, o alecrim é uma das que apresenta maior atividade antioxidante. Isto é atribuído principalmente à presença de compostos fenólicos, voláteis e não voláteis, como os flavonoides, os ácidos fenólicos e os diterpenos

fenólicos, tais como o ácido carnósico e o carnosol (hidrofóbicos) e o ácido rosmarínico e o rosmanol (hidrofílicos), sendo que mais de 90% desta atividade é atribuída aos compostos hidrofóbicos, principalmente ao ácido carnósico que é um composto bi fenólico conforme pode ser visto na Figura 6. Contudo, este ácido é bastante instável e sua degradação leva a formação de carnosol (metil éster do ácido carnósico), que se degrada, por sua vez, em rosmanol, epirosmanol e 7-metilrosmanol (JUSTO et al, 2008).

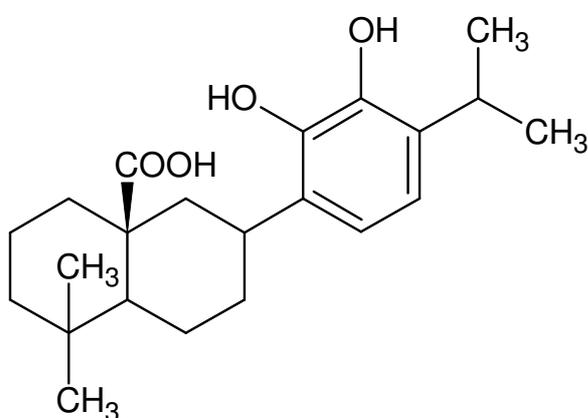


Figura 6 – Estrutura química do ácido carnósico.

Segundo Justo e colaboradores (2008), as propriedades antioxidantes do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) têm recebido considerável atenção nos últimos anos. Na indústria de alimentos, seu efeito antioxidante tem se mostrado superior ao do antioxidante sintético BHA (butilhidroxianisol) e semelhante ao do BHT (butilhidroxitolueno). Comercialmente, tem sido usado em combinação com tocoferóis, observando-se sinergismo entre o alecrim e o  $\alpha$ -tocoferol (o extrato de alecrim regenera o tocoferol).

O alecrim também tem demonstrado efeito sinérgico com o ácido cítrico e com o antioxidante BHA. Efeitos sinérgicos também foram relatados na utilização de extrato de alecrim e BHT, quando adicionados a misturas de 75:25, 50:50 e 25:75, tiveram efeito sinérgico sobre a prevenção da oxidação do óleo de soja (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2012).

Em uma avaliação da ação antioxidante do extrato etanólico de alecrim em óleo de soja submetido a testes de oxidação acelerada em estufa a 60°C,

comparando-o com os antioxidantes sintéticos terc-butilhidroquinona (TBHQ) e BHA + BHT. Verificou que os compostos empregados retardaram a oxidação do óleo, entretanto, o extrato natural não atingiu a eficiência do TBHQ, mas foi tão eficiente quanto à mistura BHA + BHT (RAMALHO, 2005).

Outros pesquisadores como Rizner-Hras e colaboradores (2000), compararam o efeito antioxidante do extrato de alecrim com  $\alpha$ -tocoferol, ascorbil palmitato e ácido cítrico em óleo de girassol armazenado a 60 °C por 11 dias. O extrato de alecrim exibiu a melhor atividade antioxidante. O desenvolvimento da oxidação foi acompanhado pela determinação de peróxidos (compostos primários) e anisidina (produtos secundários).

Verificou-se que a adição de 1.000 mg/L de extrato de alecrim ao óleo de soja purificado diminuiu em 63% a formação de peróxidos depois de um tempo de aquecimento de 10 horas sob 180 °C (COIMBRA et al., 2007).

Ainda segundo Coimbra e colaboradores (2007), a adição de extrato de alecrim ao óleo de soja refinado submetido a termo oxidação reduziu consideravelmente a formação de polímeros e produtos da decomposição, como também a formação dos produtos primários de oxidação. O uso de extrato de alecrim como antioxidante para o óleo de soja pode ser recomendado como uma boa alternativa, porém essa eficácia é diminuída quando o óleo foi submetido a tempo de aquecimento alto, como em 30 horas e sob temperatura de 180 °C.

Muitos produtos da degradação foram formados a partir de diterpenos fenólicos do extrato de alecrim entre 100 e 170 °C e sob condições de vapor a 200 °C, alguns desses produtos da degradação são ativos como antioxidantes (FRANKEL et al., 1996).

### **2.6.1.2 CASCA DE LARANJA**

O principal composto extraído da casca de laranja é o óleo essencial, sendo o Limoneno (terpenóide monocíclico) o seu principal constituinte e ocorre naturalmente na forma de um isoprenóide, cujo enantiômero *R*-(+)-limoneno corresponde de 90% a 95% da composição do óleo (KHRIS-ETHERTON, 2002).

O limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno, um monoterpene monocíclico faz parte da estrutura de mais de 300 vegetais. Os dois enantiômeros do limoneno são os mais abundantes monoterpene na natureza. *S*-(-)-limoneno é principalmente encontrado em uma variedade de plantas e ervas como *Mentha* spp, enquanto *R*-(+)-limoneno é o componente majoritário dos óleos das cascas de laranja e limão e do óleo essencial de cominho, sendo a prevenção da desidratação e a inibição de crescimento microbiano suas funções naturais nos vegetais. Pela elevada quantidade de *R*-(+)-limoneno e a sua grande susceptibilidade a oxidação, este fenômeno não deve ser desprezado, uma vez que pode afetar em muito a qualidade dos produtos ao qual ele é adicionado, alguns subprodutos do óleo são obtidos através da remoção do limoneno e mediante concentração das frações aromáticas (JÚNIOR; PASTORE, 2007; MÜLLER, 2011).

O óleo cítrico possui uma mistura alta de componentes voláteis como os terpenos, aldeídos, cetonas e álcoois e não voláteis como os pigmentos, graxas, carotenoides, flavonoides e cumarinas. A fração volátil corresponde de 94% a 98% do óleo total e consiste em mais de 100 compostos, muitos dos quais estão presentes somente em traços (SATO; GOTO; HIROSE, 1996).

Estudos conduzidos por Anagnostopoulou e colaboradores (2005), com extratos de casca de laranja dissolvidos em diclorometano e utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada com detector de massas evidenciou quantidades significativas de flavonoides cujos nomes são: sinensetina, pentametoxiflavona e hexametoxiflavona (Figura 7). Com a utilização de outros solventes foram também encontrados outros flavonoides e compostos fenólicos dentre eles o ácido ferúlico, ácido sinápico, ácido cafeico, hesperidina, rutina, diosmina e didimina.

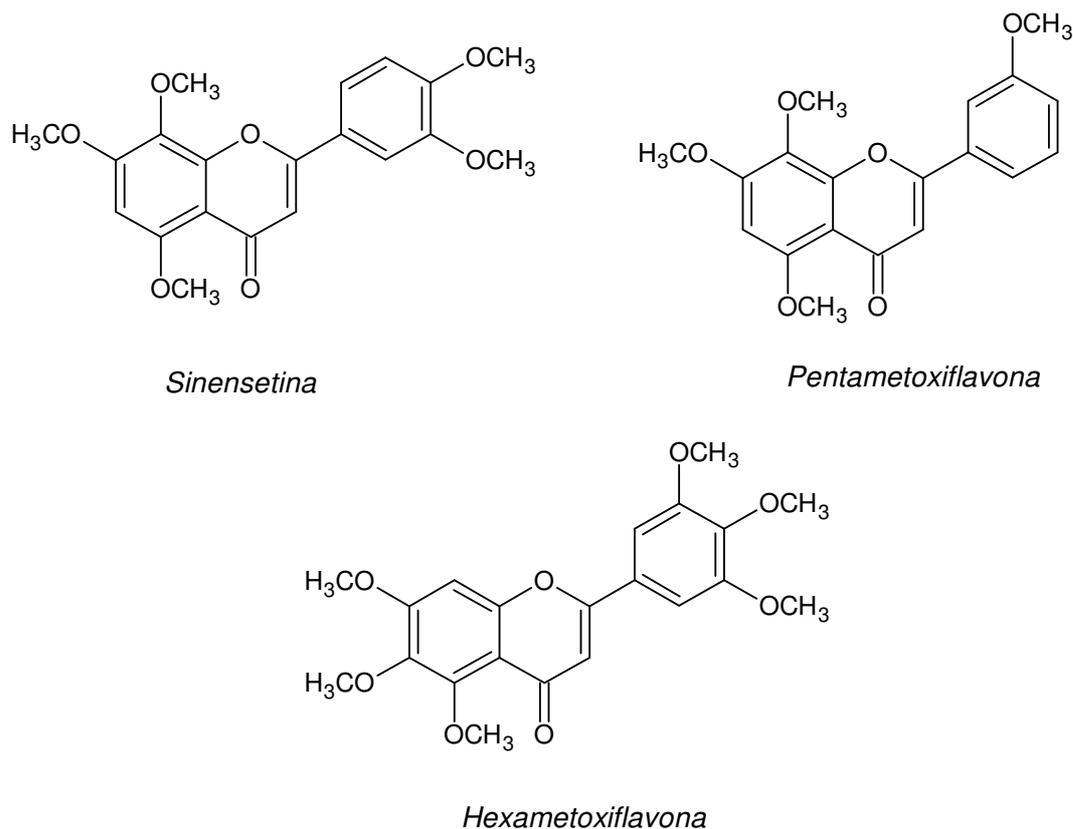


Figura 7 – Flavonoides presentes na casca da laranja.

El-all e Halaweish (2008) constataram que a taxa de oxidação do óleo de soja foi reduzida pela adição de extratos da casca de laranja e o aumento na inibição da oxidação pelo extrato da casca de laranja é diretamente proporcional a quantidade do extrato utilizada no óleo. Extrato na concentração de 400 mg/L teve o mesmo efeito na inibição da oxidação que o BHT e BHA. Na temperatura de 65 °C o extrato de laranja na concentração de 1.200 e 1.600 mg/L inibiu a peroxidação do óleo de soja duas vezes mais que o BHT e BHA na concentração de 200 mg/L.

### 2.6.1.3 ERVA MATE

A erva mate é nativa das regiões de clima temperado, resiste a baixas temperaturas e sua área de ocorrência natural é restrita ao Brasil, Paraguai e Argentina, sendo que 80% da área de ocorrência pertence ao Brasil, distribuindo-

se entre os estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (ESMELINDRO et al., 2002).

Na erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint Hilaire) foram encontrados, 196 compostos no óleo volátil, incluindo 23 álcoois alifáticos, 24 aldeídos, 29 cetonas, 15 ácidos, 8 lactonas, 9 terpenos, 11 álcoois terpênicos, 25 alicíclicos, 11 fenóis, 7 aromáticos, 13 furanonas, 6 pirazidas 2 pirróis. A erva é rica em poli fenóis, tais como ácido caféico e ácido clorogênico os quais apresentam alta capacidade antioxidante, cuja fórmulas estruturais podem ser vistas na Figura 8 (JACQUES, 2005).

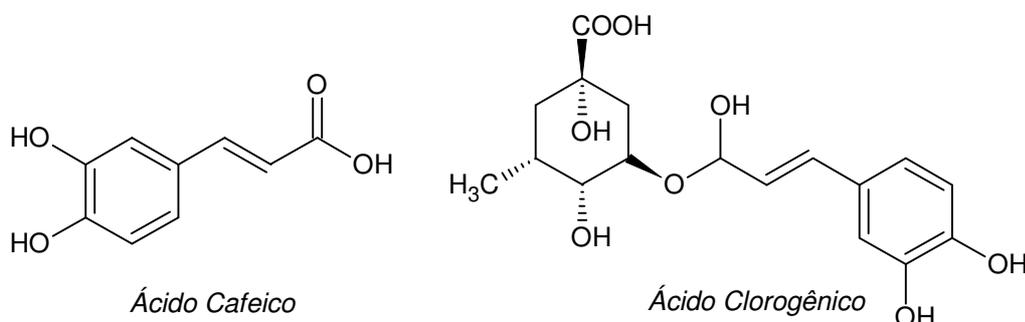


Figura 8 - Principais poli fenóis presentes na erva mate.

Dutra e Hoffmann-Ribani (2010), em análise realizada por cromatografia líquida de alta eficiência detectou a presença de outros compostos na erva mate como a rutina, um flavonol pertencente à classe dos flavonoides e os ácidos 5-cafeoilquínico e cafeico pertencentes aos ácidos fenólicos.

Alguns pesquisadores verificaram os efeitos antioxidantes dos extratos alcoólicos e metanólico da erva mate quando incorporados em carne mecanicamente separada de frango (armazenadas a 5 °C e a -25 °C) e notaram ação antioxidante quando comparados com a amostra de controle (PEREIRA, 2009).

## 2.6.2 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

Diferentes antioxidantes sintéticos possuem diferentes efeitos na estabilidade do biodiesel. Dependendo da matéria-prima não afetam propriedades como viscosidade, ponto de entupimento do filtro a frio, densidade, carbono residual e cinza sulfatada exceto índice de acidez que em alguns casos pode ser afetada levemente pela adição de antioxidantes (JAIN; SHARMA, 2010). Dentre os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria e recentemente utilizados nos biodieseis estão o BHA, BHT, TBHQ e PG (propil galato) e suas fórmulas estruturais podem ser visualizadas na Figura 9.

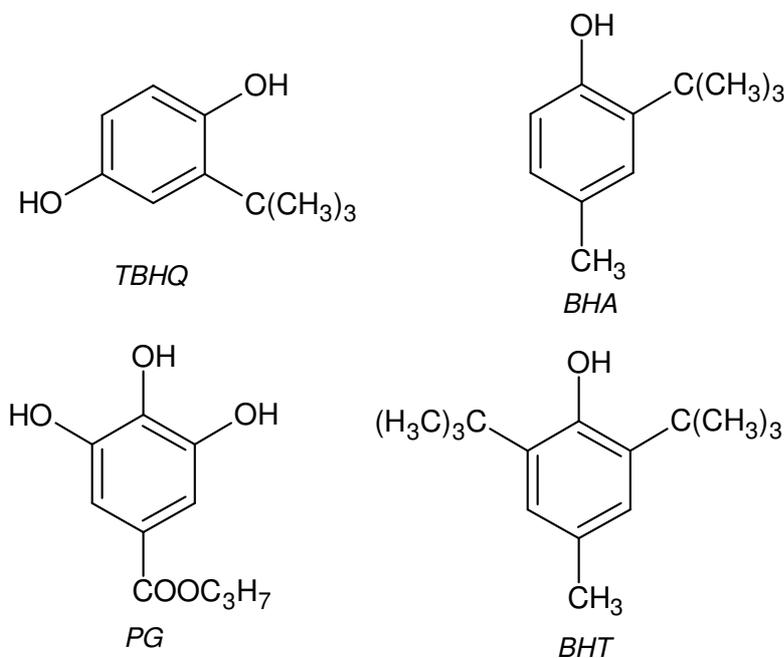


Figura 9 – Principais antioxidantes sintéticos utilizados na indústria.

O BHA é uma mistura de isômeros (2-BHA e 3-BHA) na proporção 9:1, é mais efetivo na inibição da oxidação em gorduras animais do que em óleos vegetais e apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas. O TBHQ é um antioxidante difenólico, tem boa estabilidade térmica e é considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que o BHA ou o BHT. O PG é um antioxidante trifenólico, eficiente em gorduras animais e óleos vegetais, mas com

baixa estabilidade térmica assim como o BHT que também é um composto fenólico (RAMALHO, 2005).

Guimarães (2011), em estudo recente com biodieseis de girassol, canola e soja adicionou diferentes antioxidantes sintéticos e um antioxidante natural ( $\alpha$ -tocoferol) e observou que no período de 30 meses as contribuições significativas para a estabilidade oxidativa foram mais notáveis com o uso dos antioxidantes PG e TBHQ. O  $\alpha$ -tocoferol e o BHT não apresentaram capacidade de prolongar o período de indução, o qual está diretamente relacionado com a formação dos produtos oriundos da oxidação, ou seja, quanto maior o período de indução maior é a estabilidade oxidativa.

Ferrari e Souza (2009), da utilização de diferentes técnicas como teste de oxidação em estufa em conjunto com a análise de peróxido, Rancimat e absorvância na região do ultra violeta (232 e 270 nm) estudaram a eficiência da ação dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ no biodiesel de girassol e comprovaram que os melhores resultados foram obtidos com a utilização do antioxidante TBHQ. Borsato e colaboradores (2012), também realizaram estudos com TBHQ, adicionado ao B100 de soja e em diferentes temperaturas de estocagem (30 °C, 50 °C e 80 °C) e relataram que a ação do antioxidante no período de indução foi efetivo nas 3 temperaturas - quando comparados com o B100 de soja puro estocados nas mesmas temperaturas - porém foi decrescendo conforme o acréscimo das temperaturas de armazenamento.

## **2.7 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO**

A extração sólido-líquido (ESL), também conhecida como extração por solvente, consiste em uma operação unitária simples na qual ocorre a transferência do soluto de um sólido para um meio solvente. O constituinte solúvel pode ser sólido ou líquido, podendo estar incorporado dentro, combinado quimicamente, adsorvido, ou mecanicamente preso na estrutura porosa do material insolúvel. É uma técnica largamente utilizada na indústria, em alguns

casos para recuperar ou obter compostos de interesse e em outros para retirar componentes ou contaminantes indesejáveis (AZEVEDO, 1996).

Os componentes presentes nos materiais naturais, como nos tecidos das plantas e dos animais, têm uma larga faixa de polaridades e a extração seletiva destes componentes é mais efetiva quando se escolhe o solvente de polaridade adequada. Compostos apolares com as gorduras, graxas, terpenos e alguns esteroides podem ser mais bem extraídos por solvente apolares, como o éter de petróleo. Metanol, um solvente com média-alta polaridade, é recomendado para extração de pigmentos, alcaloides, taninos e outros compostos polares. Finalmente a água para extrair compostos altamente polares como sais, açúcares de cadeia pequena e proteínas (PALLEROS, 1999).

Existem duas técnicas mais utilizadas para a extração sólido-líquido: batelada e extração contínua. Na extração sólido-líquido por batelada, o sólido é misturado com o solvente desejado e aquecido. Altas temperaturas e longo tempo de extração aumentam a eficiência do processo. No entanto, o aquecimento deve ser usado somente se os compostos a serem extraídos forem estáveis a altas temperaturas (PALLEROS, 1999).

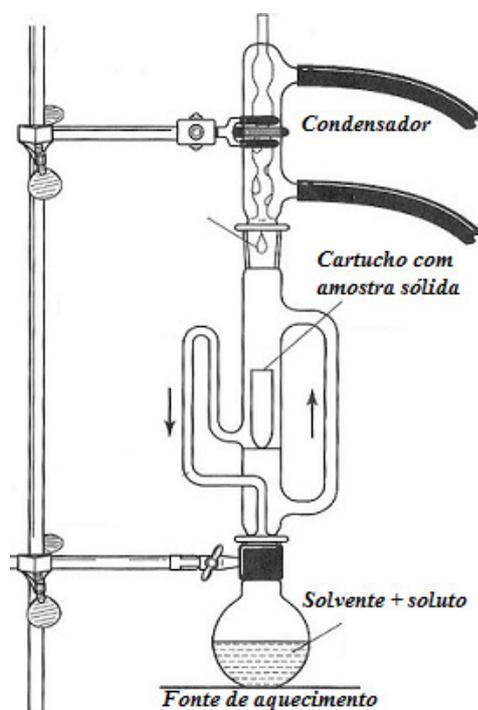


Figura 10 - Aparatos utilizados para a extração Soxhlet (adaptado de PALLEROS, 2009).

Extração por batelada é especialmente útil quando o material é muito rico no composto que se deseja extrair ou quando a eficiência do processo é uma questão de pequena importância. Se o composto desejado é pouco solúvel no solvente utilizado, ou se está presente em pequenas quantidades, ou se a eficiência da extração é importante, extração por batelada é ineficiente e deve ser substituída por extração contínua.

Diferentes aparatos são utilizados para a extração Soxhlet, conforme pode ser visualizada na Figura 10, aplicada para extração contínua. Esta operação geralmente demanda algumas horas para garantir a completa extração. Se os compostos a serem isolados são termo lábeis, a extração Soxhlet pode contribuir para a decomposição, pois a solução é continuamente aquecida. Nesses casos indica-se a utilização de solventes com baixo ponto de ebulição (PALLEROS, 1999).

## **2.8 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)**

Baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra e é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MENDHAM et al., 2000). Os métodos termogravimétricos mais utilizados são:

- ✓ Dinâmico: é o mais utilizado, pois a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta.
- ✓ Isotérmico: a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante. É um caso, usado geralmente, em trabalhos cinéticos.
- ✓ Quase-Isotérmico: a partir do momento que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente. Neste momento recomeça o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada evento da decomposição.

Quando se deseja acompanhar as variações de massa envolvidas em um experimento é essencial à aplicação da termogravimetria e esse tipo de medida é realizada com o auxílio de uma termobalança. A primeira termobalança foi descrita em 1903, usando-se a microbalança de torção de quartzo equipada com um forno elétrico, para estudar a perda de massa através do aquecimento da zircônia e outros minerais e a primeira termo balança comercial surgiu nos Estados Unidos, através dos laboratórios da Niagara Eletrônica, avaliada como instrumento em 1949 (DANTAS, 2006).

As variáveis relacionadas ao equipamento são: atmosfera do forno, composição do conteúdo da amostra, taxa de aquecimento, geometria do forno e da amostra e sensibilidade do mecanismo e do registro. Enquanto os fatores relacionados às variáveis da amostra são: calor de reação, condutividade térmica, empacotamento da amostra, natureza da amostra, quantidade da amostra, solubilidade de gás desprendido na amostra e tamanho da partícula (ALBULQUERQUE, 2006).

Na Figura 11 é apresentada uma curva padrão de TGA, sendo a  $T_i$  (temperatura inicial) ou  $T_{onset}$  é a temperatura em que se começa observar o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e  $T_f$  (temperatura final) é a menor temperatura que indica o término do processo responsável pela variação de massa (BANDEIRA, 2011).

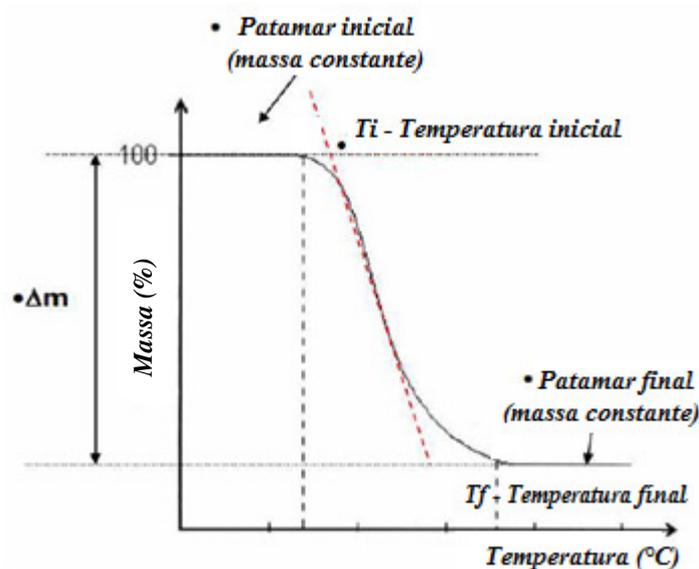


Figura 11 – Curva padrão TGA (adaptado de BANDEIRA, 2011)

Na termogravimetria pode-se utilizar um recurso para se obter uma melhor visibilidade dos eventos térmicos ocorridos, que é a termogravimetria derivada (DTG) que consiste em um recurso matemático que fornece a primeira derivada da curva TGA em função do tempo ou da temperatura.

Segundo Candeia, 2008 a atmosfera em que o produto é analisado tem influência na decomposição do material, uma vez que o processo de decomposição do óleo de soja analisado por ele foi teve o início mais rápido sob atmosfera de ar sintético do que em nitrogênio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

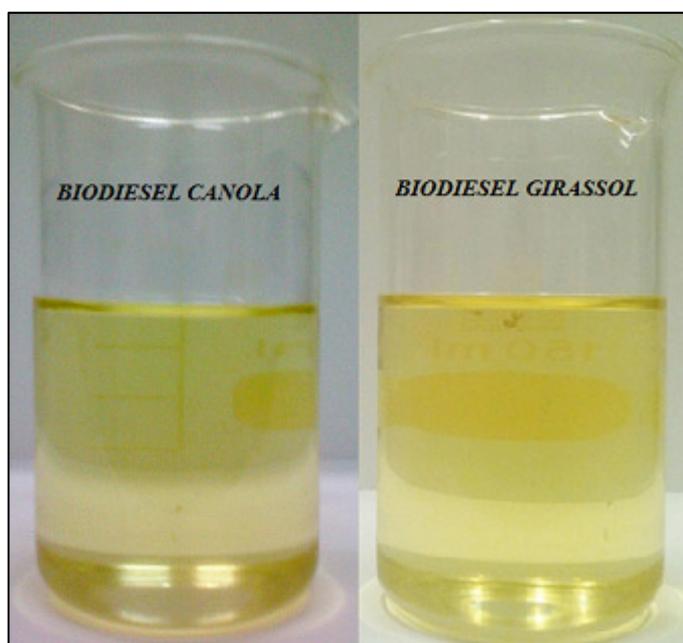
- Óleo refinado de Canola da marca Liza e óleo refinado de Girassol da marca Salada;
- Reagentes de grau analítico: Álcool Metílico P.A. (União Química Brasileira), Hidróxido de Potássio 85,0% (Synth), Diclorometano (Synth), Clorofórmio (Merck) , Éter Etílico (Merck) e Solução de Fenolftaleína (1% m/v).
- Folhas de alecrim, cascas de laranjas e erva mate.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador;
- Balança Analítica;
- Densímetro digital modelo DMA 35n EX (Anton Paar);
- Estufa;
- Moinho Manual;
- Reator de vidro encamisado (300 mL) com impelidor de vidro de pás duplas planas e recurvadas;
- Termobalança (TGA-50 – Shimadzu);
- Viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltda, Inglaterra);

### 3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO

Em um reator de vidro encamisado com capacidade para 300 mL, com agitador de pás duplas e recurvadas como sistema de agitação, introduziu-se cerca de 100 g do óleo vegetal de canola ou girassol e concomitantemente preparou-se uma solução de metóxido de potássio (metanol + KOH) para ser adicionada ao óleo vegetal com o objetivo de se realizar a transesterificação. A razão molar utilizada de metanol para o óleo vegetal foi de 5:1 e a razão molar de óleo vegetal para o KOH foi de 1:0,13.



*Figura 12 – Biodiesel de canola e de girassol produzidos no laboratório.*

Após a dissolução completa do KOH no metanol, a solução de metóxido de potássio foi adicionada ao reator previamente aquecido à 58°C contendo o óleo vegetal sob agitação moderada. A reação de transesterificação ocorreu em 45 minutos. Na sequência, transferiu-se a solução do reator para um funil de separação para a separação da fase glicerol e do biodiesel. A solução permaneceu em repouso e então o glicerol foi separado do biodiesel. O biodiesel foi então encaminhado para a purificação em um béquer de 150 mL e sob agitação leve foi adicionado cerca de 10 mL de água destilada com o auxílio de uma bureta volumétrica. Ao final da adição de água o biodiesel foi novamente

transferido para um funil de separação e permaneceu em repouso. A fase aquosa foi separada do biodiesel e este foi encaminhado para uma estufa a 100°C durante 1 hora para a retirada do excesso de água (PAIVA, 2010). Então o biodiesel de canola e girassol produzido, conforme pode ser visto na Figura 12, foram utilizados nos experimentos deste trabalho.

### 3.4 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS

As cascas de laranja e as folhas de alecrim utilizadas neste trabalho foram secas em estufa a 30 °C por uma semana para a retirada do excesso de umidade e a erva mate foi utilizada in natura assim como podem ser visualizadas na Figura 13. As cascas de laranja antes de serem secas foram limpas para a retirada do bagaço residual (parte branca e bagaço) e posteriormente trituradas em um moinho manual.



*Figura 13 - A) Cascas de laranja, B) Folhas de alecrim e C) Erva mate.*

A partir destes produtos vegetais foram obtidos os extratos vegetais utilizados nos biodieseis que foram expostos as condições de oxidação. A melhor metodologia encontrada para se obter os extratos vegetais foi a extração do tipo Soxhlet.

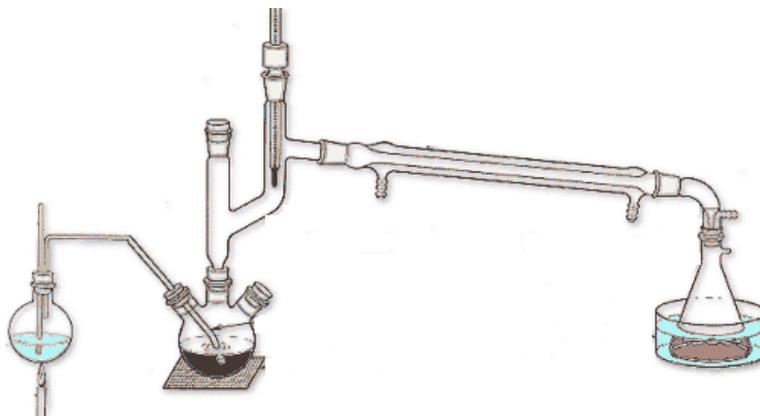
### **3.4.1 EXTRAÇÃO SOXHLET**

O método Soxhlet consiste em um tipo de extração sólido-líquido muito utilizado para obtenção de um extrato vegetal. Para a obtenção dos extratos do presente trabalho primeiramente pesou-se 10,00 g das folhas de alecrim, casca de laranja ou erva mate em um béquer. O material pesado foi colocado em papel de filtro enrolado na forma de cartucho e em seguida colocado no extrator Soxhlet. Antes de acoplar o extrator ao condensador adicionou-se o diclorometano no extrator até que o cartucho ficasse totalmente submerso no solvente. Em seguida adicionou-se ao balão de 250 mL, aproximadamente 150 mL do solvente orgânico e conectou-se o extrator Soxhlet. O sistema ficou sob aquecimento (40 °C) por aproximadamente duas horas e meia. Após este período, interrompeu-se a extração exatamente após o esvaziamento da câmara de extração. Retirou-se o cartucho contendo a amostra e reaqueceu-se até que a câmara de extração estivesse quase cheia. Remontou-se o aparelho e repetiu a operação de destilação do solvente até que o balão ficasse quase seco. Desligou-se o aquecimento, aguardou-se o tempo para esfriar o balão e o desconectou para retirada do extrato de interesse (PALLEROS, 1999). Os extratos obtidos foram armazenados em frascos fechados e em um armário isento de luz e calor.

### **3.4.2 EXTRAÇÃO POR ARRASTE À VAPOR**

Utilizou-se também a técnica de extração por arraste a vapor (Figura 14) para se obter o óleo dos produtos vegetais. Em um balão de fundo redondo adicionou-se cerca de 25,00 gramas da casca de laranja, folhas de alecrim ou erva mate e em outro balão colocou-se água destilada. O balão contendo água destilada foi encaminhado para uma fonte aquecedora sob a temperatura de 100 °C. Conectou-se este balão, por meio de um capilar de vidro, ao outro balão contendo o material vegetal. Logo em seguida no balão contendo o material vegetal acoplou-se um condensador e na saída um Erlenmeyer para coletar o produto arrastado pelo vapor. A operação foi acompanhada minuciosamente em

diferentes períodos e arrastou-se por até 16 horas e não foram obtidos rendimentos significativos (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2013).

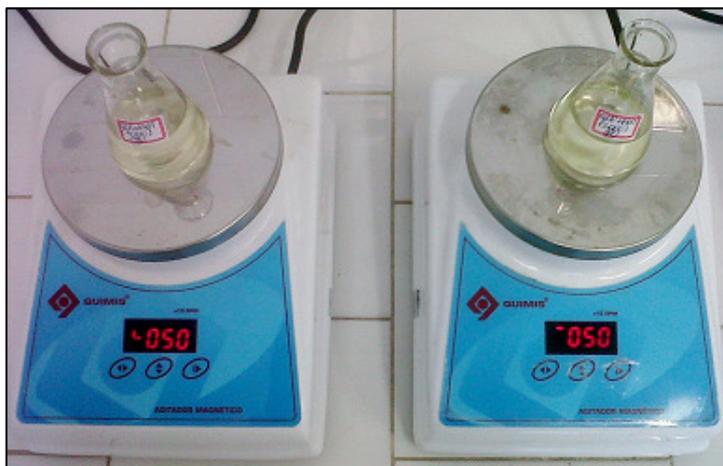


*Figura 14 – Sistema utilizado para a extração por arraste à vapor.*

### 3.5 ADITIVAÇÕES

A primeira etapa do trabalho em que consistiu nas adições dos produtos vegetais, folhas de alecrim e erva mate, diretamente nos biodieseis ocorreram da seguinte maneira: em frascos de 20 mL, adicionou-se 10 mL dos biodieseis e posteriormente as massas de 0,50 g, 1,00 g, 2,00 g e 3,00 g dos produtos vegetais. Os frascos foram fechados e armazenados em armário na temperatura ambiente e no escuro por 90 dias.

Os extratos vegetais, das folhas de alecrim, casca de laranja e erva mate, foram adicionados ao biodiesel nas concentrações de 1.000 mg/L e 2.000 mg/L e solubilizados em um frasco de Erlenmeyer com o auxílio de um agitador magnético (Figura 15). Na sequência, os biodieseis foram expostos à condição I (ar atmosférico, luz e temperatura ambiente) e à condição II (ar atmosférico, no escuro e em estufa a 60 °C) durante 60 dias.



*Figura 15 - Sistema utilizado para solubilização dos aditivos.*

### **3.6 MÉTODOS DE ANÁLISE**

#### **3.6.1 MASSA ESPECÍFICA**

Determinou-se os valores de densidade para os biodieseis preparados, utilizando-se um densímetro digital modelo DMA 35n EX (Anton Paar). As medidas foram realizadas a 20 °C, empregando-se aproximadamente 2 mL da amostra.

#### **3.6.2 VISCOSIDADE ABSOLUTA E CINEMÁTICA**

Os valores da viscosidade absoluta, para os biodieseis estudados, foram medidos em viscosímetro Brookfield modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltda. Inglaterra) empregando o cone CP42. As medidas foram feitas a 40 °C.

A viscosidade cinemática foi determinada através da Equação 1.

$$V = \frac{\mu}{\rho} \quad (1)$$

Em que:

$V$  = viscosidade cinemática a 40 °C (cSt);

$\mu$  = viscosidade absoluta a 40 °C (cPs) e

$\rho$  = densidade (g/cm<sup>3</sup>).

### 3.6.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

Para o acompanhamento do índice de acidez dos biodieseis no decorrer dos 60 dias foi utilizada a metodologia da American Oil Chemists Society Cd 3d-63, que consiste na medida dos ácidos graxos livres presentes no óleo e gordura e é definida com a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) que é necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. A fórmula utilizada para se calcular o índice de acidez baseia-se na Equação 2.

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{(V_{KOH} - V_{branco}) \times MM_{base} \times C_{base}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Sendo:

$V_{KOH}$  = Volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL);

$V_{branco}$  = Volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL);

$MM_{base}$  = Massa molar do KOH (56,1 g/mol);

$C_{base}$  = Concentração molar da solução de KOH (mol/L) e

$m_{amostra}$  = massa da amostra (g).

### **3.6.4 ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN<sup>1</sup>H)**

Os biodieseis foram analisados em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY (300 MHz), localizado no Laboratório de Espectrometria de Compostos Orgânicos do Departamento de Engenharia Química (LOQ) da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL-USP). Foram utilizados para análise das amostras, tubos de vidro de 5 mm de diâmetro interno e clorofórmio deuterado com 0,03% de timetilsufóxido como padrão interno de deslocamento e a taxa de conversão dos óleos vegetais em ésteres metílicos foi calculada segundo metodologia proposta por Gelbard (1995).

### **3.6.5 TERMOGRAVIMETRIA**

A termogravimetria dos produtos envolvidos neste trabalho foram realizadas em uma termobalança modelo TGA-50 marca SHIMADZU, para se determinar a perda de massa dos compostos quando submetidos a uma taxa de aquecimento constante durante um intervalo de temperatura. O perfil da decomposição térmica foi investigado no intervalo desde a temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min, com um fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 EXTRAÇÃO SOXHLET E POR ARRASTE À VAPOR**

Recorreu-se a estas técnicas, pois ambas são indicadas para se obter componentes imiscíveis, óleos essenciais e extratos vegetais. A técnica de arraste a vapor, por exemplo, costuma ser utilizada para obtenção do óleo essencial de laranja e do cravo. Porém neste trabalho os testes realizados com as cascas de laranja, folhas de alecrim e erva mate não proporcionaram rendimentos suficientes para se levar adiante os estudos de extração por esta técnica.

Após algum tempo de estudo e com a variação de diversas condições de temperatura e proporções de solventes optou-se em utilizar a técnica de imersão dos componentes vegetais diretamente nos biocombustíveis e a extração Soxhlet para obtenção dos extratos vegetais para se estudar o efeito dos componentes fenólicos solúveis na estabilidade termo oxidativa dos biodieseis.

### **4.2 CONVERSÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EM ÉSTERES METÍLICOS POR RMN<sup>1</sup>H**

Uma maneira simples de observarmos se a conversão dos óleos vegetais em biodiesel ocorreu é compararmos os espectros das matérias-primas com os espectros do biodiesel formado, mais especificamente na região entre 4,1 e 4,3 ppm (região dos hidrogênios dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos), pois pela análise do espectro do óleo de canola e de girassol (Figura 16) nota-se a presença de dois quartetos nesta região, diferente do que ocorre após a matéria-prima ser transesterificada e transformada em biodiesel, ou seja, sinais nesta região estão ausentes indicando que houve conversão em ésteres metílicos.

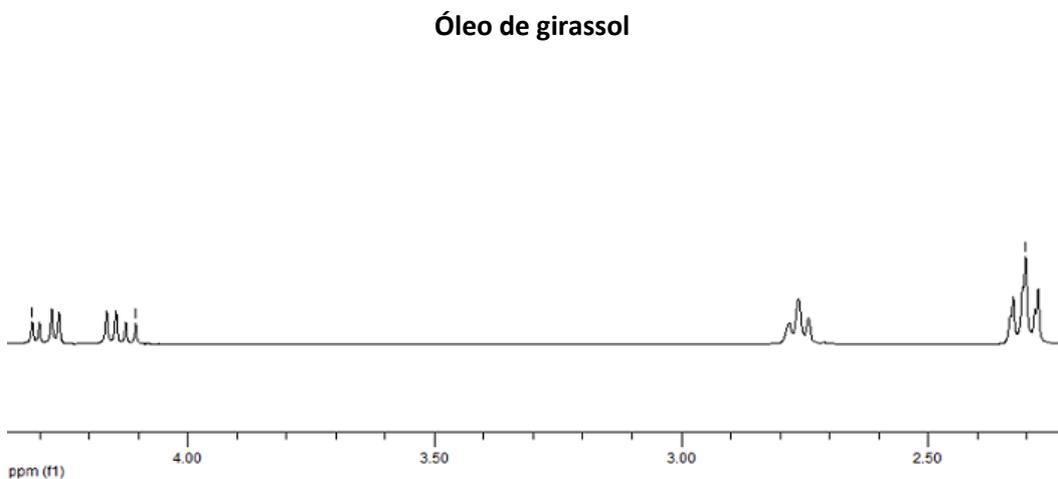
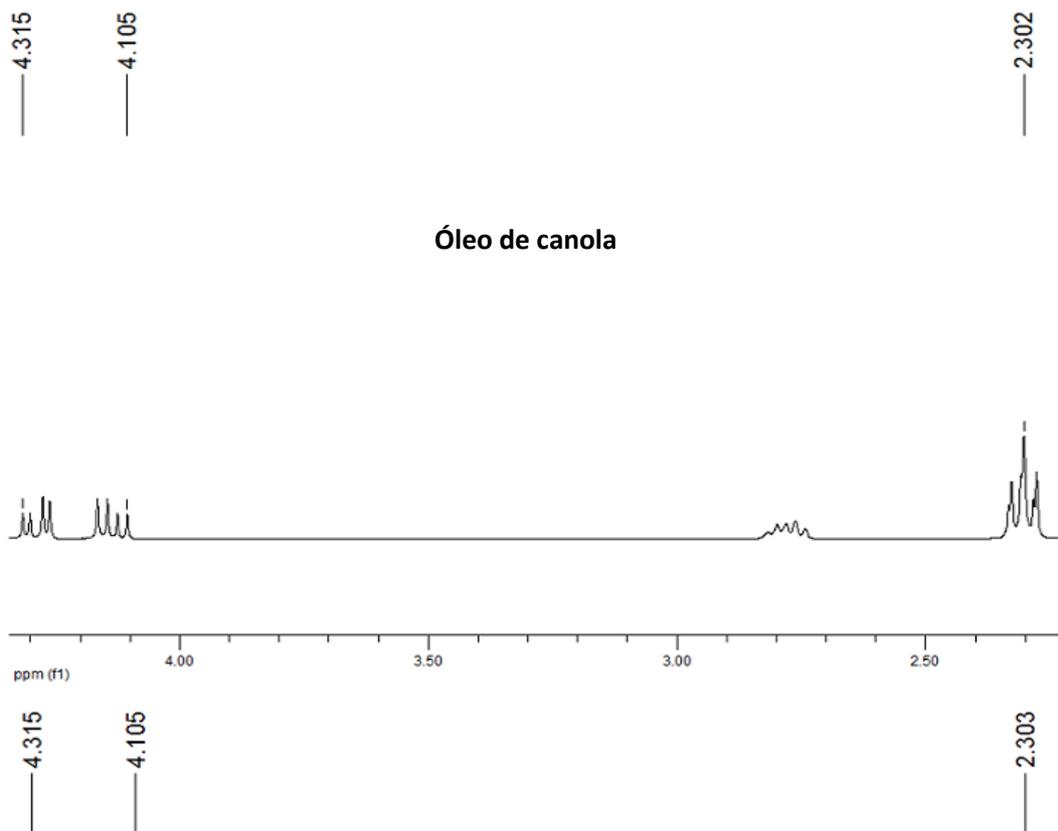


Figura 16 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  do óleo de canola e girassol.

Para se conhecer a taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi utilizada a metodologia proposta por Gelbard e colaboradores (2005), cujo método propõe uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênico  $\alpha$ -carbonílico ( $-\text{OCOCH}_2-$ ) e a área dos hidrogênios metoxílicos ( $\text{CH}_3\text{OCO}-$ ) cujos sinais estão respectivamente na região de 2,3 e 3,7 ppm nos biodieseis metílicos (Figura 17).

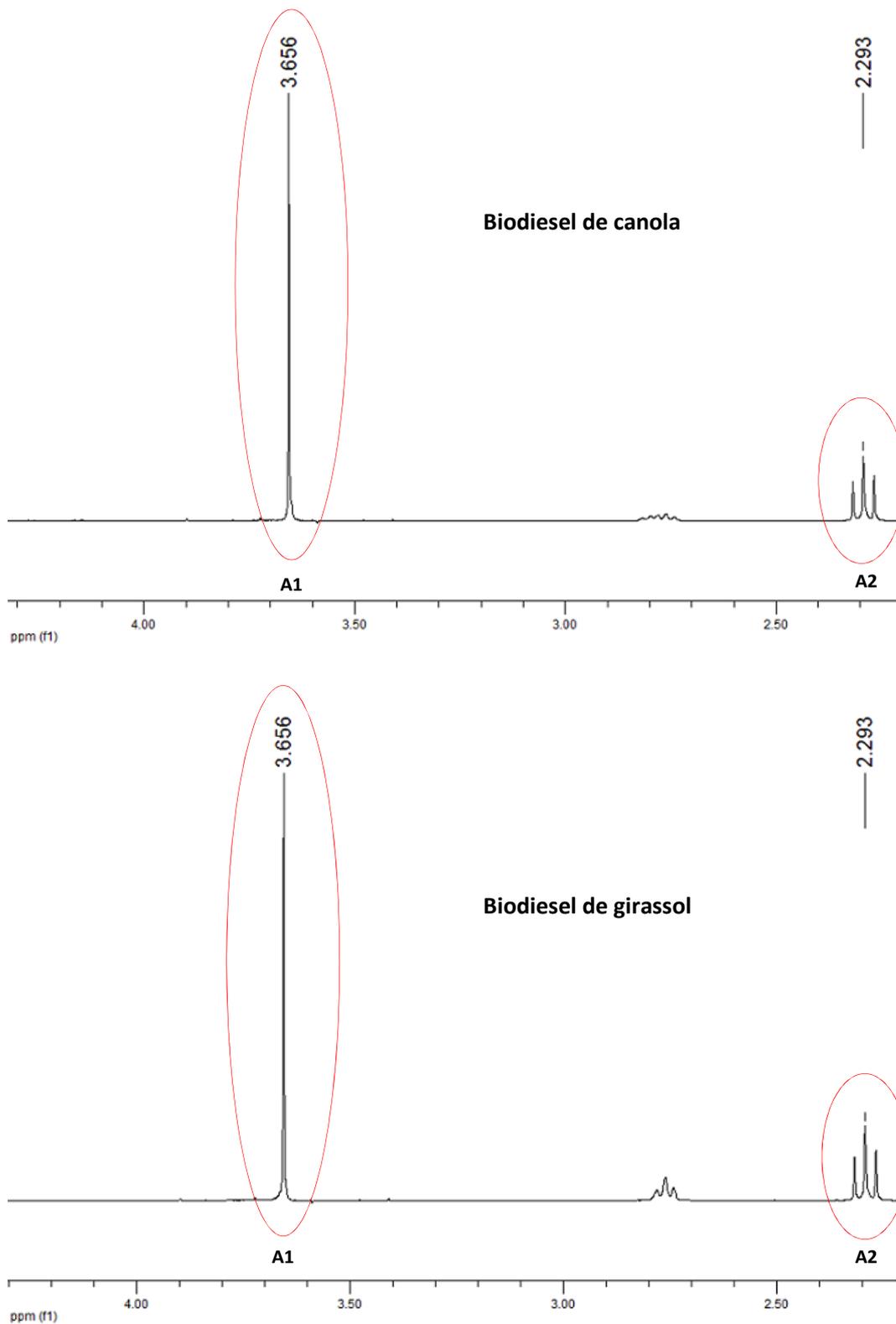


Figura 17 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel metílico de canola e girassol.

A Equação 3 apresenta a relação entre as áreas, onde A1 é área dos hidrogênios metoxílicos e A2 é a área dos hidrogênios do metilênico  $\alpha$ -carbonílico,

e as conversões obtidas para ambos biodieseis utilizados neste trabalho foi de 100%.

$$\text{Conversão} = 100 \times [2x_{A1}/3x_{A2}] \quad (3)$$

Segundo Gelbard e colaboradores (1995), os resultados da conversão da reação de transesterificação metílica de óleos vegetais determinada por RMN  $^1\text{H}$  e por cromatografia gasosa apresenta excelente correlação, com diferença entre as técnicas por volta de 2%.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

Os ésteres metílicos produzidos neste estudo foram caracterizados em relação ao índice de acidez, densidade e viscosidade com o intuito de se verificar a conformidade com os parâmetros da resolução ANP n°14 de 11.5.2012.

*Tabela 3 – Características do biodiesel analisadas em laboratório.*

ESPECIFICAÇÃO BIODIESEL	B100 CANOLA	B100 GIRASSOL
Massa específica a 20 °C (850 a 900 kg/m <sup>3</sup> )	880	881
Viscosidade cinemática a 40 °C (3,0 a 6,0 mm <sup>2</sup> /s)	4,8	5,4
Índice de acidez, máx. 0,50 mg KOH/g	0,10	0,14

Pela Tabela 3 observa-se que todas as características analisadas apresenta-se em conformidade com a especificação da ANP o que permitiu a continuidade dos estudos através das adições com extratos naturais.

Ao observarmos a curva TGA, pode-se determinar que o biodiesel de canola e de girassol apresentam os valores de  $T_i$  iguais a 201 °C e 206 °C, respectivamente. As curvas DTG para os mesmos biodieseis mostram temperatura de maior velocidade de perda de massa em 244 °C e 242 °C, para o biodiesel de canola e de girassol, respectivamente.

#### **4.4 ESTUDO DOS BODIESEIS CONTENDO FOLHAS DE ALECRIM E DE ERVA MATE EM AMBIENTE AUSENTE DE CONDIÇÕES OXIDANTES**

O objetivo desta etapa do trabalho consistiu exclusivamente na verificação da ação dos produtos naturais nos biodieseis. O acompanhamento dos efeitos destas adições foram acompanhadas por TGA pelo período de três meses utilizando atmosfera de ar sintético, fluxo de gás de 50 mL/min e taxa de incremento de temperatura igual a 10 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C.

##### **4.4.1 B100 CANOLA E GIRASSOL COM FOLHAS DE ALECRIM**

A técnica de extração utilizada para a retirada dos compostos antioxidantes foi a técnica de extração sólido-líquido. Sabe-se que a atividade antioxidante do alecrim está relacionada a diversos compostos fenólicos e que 90% desta atividade estão relacionadas aos compostos hidrofóbicos como o ácido carnósico e carnosol (JUSTO et al., 2008).

A verificação quanto ao efeito antioxidante das folhas de alecrim foi feito por meio da termogravimetria em atmosfera de ar sintético e com as amostras contendo diferentes massas de folhas de alecrim. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores das temperaturas iniciais de degradação (Ti) dos materiais aditivados e dos B100 puros, sendo Ti baseada na curva termogravimétrica. As análises foram realizadas após 7, 30, 60 e 90 dias do início dos estudos. O perfil das curvas TGA e DTG dos B100 puros se apresentam semelhantes, conforme pode ser visualizado na Figura 18.

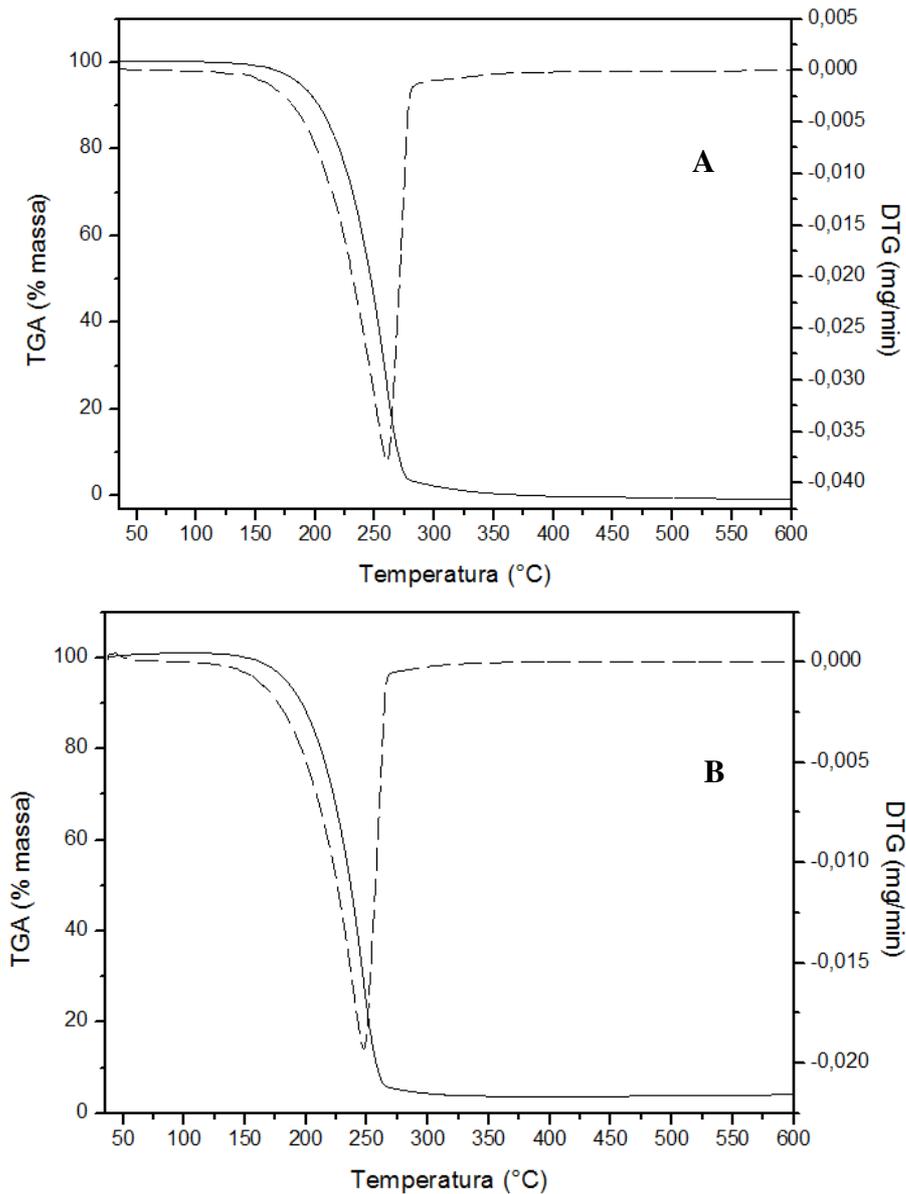


Figura 18 – TGA/DTG do B100 de A) canola e de B) girassol.

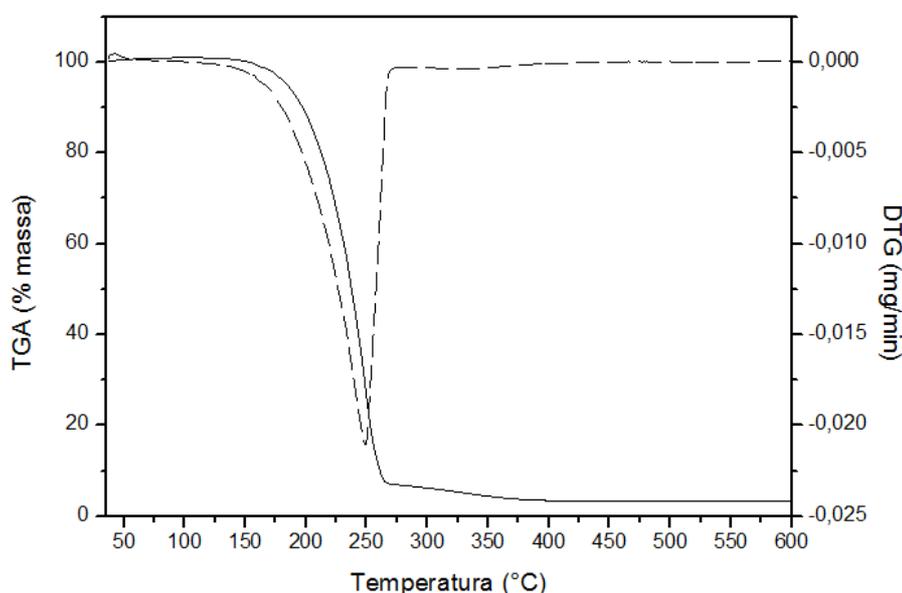
➤ **Folhas de alecrim em B100 de canola**

Para o B100 puro de canola analisado nos diferentes períodos a taxa de perda de massa média foi de 98%, assim como para o B100 aditivado com diferentes proporções de folhas de alecrim. O valor de  $T_i$  para o B100 de canola antes da adição com folhas de alecrim foi de 201 °C. O perfil da curva TGA/DTG

do B100 aditivado (Figura 19) se apresenta semelhante ao do B100 puro e apresentam somente um evento térmico.

*Tabela 4 – Temperatura inicial de degradação (Ti) do B100 de canola com diferentes quantidades de folhas de alecrim.*

Período	Ti (°C)			
	7 dias	30 dias	60 dias	90 dias
<b>B100 CANOLA</b>	201	201	201	200
<b>CANOLA + 0,50 g ALECRIM</b>	201	201	201	201
<b>CANOLA + 1,00 g ALECRIM</b>	201	201	201	199
<b>CANOLA + 2,00 g ALECRIM</b>	201	200	200	200
<b>CANOLA + 3,00 g ALECRIM</b>	201	200	201	200



*Figura 19 - TGA/DTG do B100 de canola aditivado com 1,00 g de folhas de alecrim após 90 dias.*

Pelos valores de Ti na Tabela 4 observamos oscilações entre 199°C e 201°C, o que indica que a ação pró-oxidante das folhas de alecrim não ocorreu. Pelas curvas T<sub>DTG</sub> fica evidente que o material aditivado com diferentes concentrações de folhas de alecrim é decomposto de uma só vez, ou seja, apresenta somente um evento térmico relacionado à perda de massa do material, sem alteração no comportamento térmico ao longo das semanas.

➤ **Folhas de alecrim em B100 de girassol**

Para o B100 de girassol analisado nos diferentes períodos a taxa de perda de massa média foi de 97%, bem como para o B100 aditivado com diferentes proporções de massa de alecrim. O valor de  $T_i$  para o B100 de girassol antes das adições com folhas de alecrim foi de 206°C. A curva TGA/DTG (Figura 20) do B100 aditivado se apresentou semelhante ao do B100 puro.

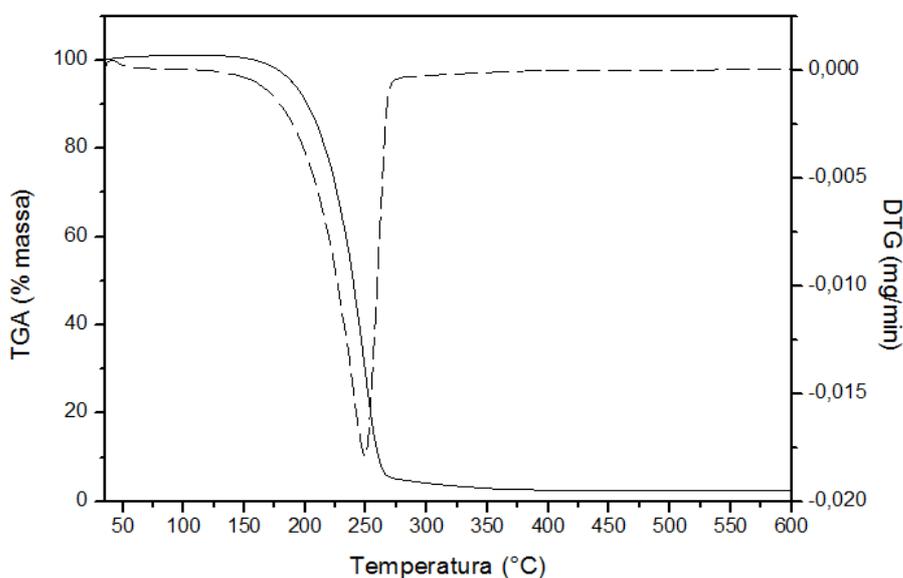


Figura 20 – TGA/DTG do B100 de girassol aditivado com 2,00 g de folhas de alecrim após 90 dias.

Tabela 5 – Temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) do B100 de girassol com diferentes quantidades de folhas de alecrim.

Período	$T_i$ (°C)			
	7 dias	30 dias	60 dias	90 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	206	206	205	206
<b>GIRASSOL + 0,50 g ALECRIM</b>	206	206	207	205
<b>GIRASSOL + 1,00 g ALECRIM</b>	205	207	206	206
<b>GIRASSOL + 2,00 g ALECRIM</b>	206	207	206	206
<b>GIRASSOL + 3,00 g ALECRIM</b>	207	206	206	206

As amostras contendo folhas de alecrim apresentaram resultados de  $T_i$  estáveis quando comparado com o B100 puro conforme é apresentado na Tabela

5. Fica evidenciado, assim como ocorreu para o B100 de canola, que as folhas de alecrim não tiveram ação pró-oxidante nas amostras.

#### 4.4.2 B100 DE CANOLA E GIRASSOL COM ERVA MATE

A técnica utilizada para a retirada dos compostos antioxidantes foi a extração sólido-líquido, com o objetivo de se isolar os compostos com comportamento hidrofóbico presente na erva mate. Como para o alecrim, utilizou-se a termogravimetria para acompanhar o efeito antioxidante, pela adição ao B100 de girassol de diferentes massas de erva mate.

Todas as análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético e com diferentes massas de erva mate no biodiesel. Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os valores das temperaturas iniciais de degradação (Ti). A erva mate adicionada aos diferentes biodieseis apresentaram curvas TGA e DTG semelhantes entre si e aos dos seus respectivos B100 puros, conforme pode ser visto nas Figuras 21 e 22.

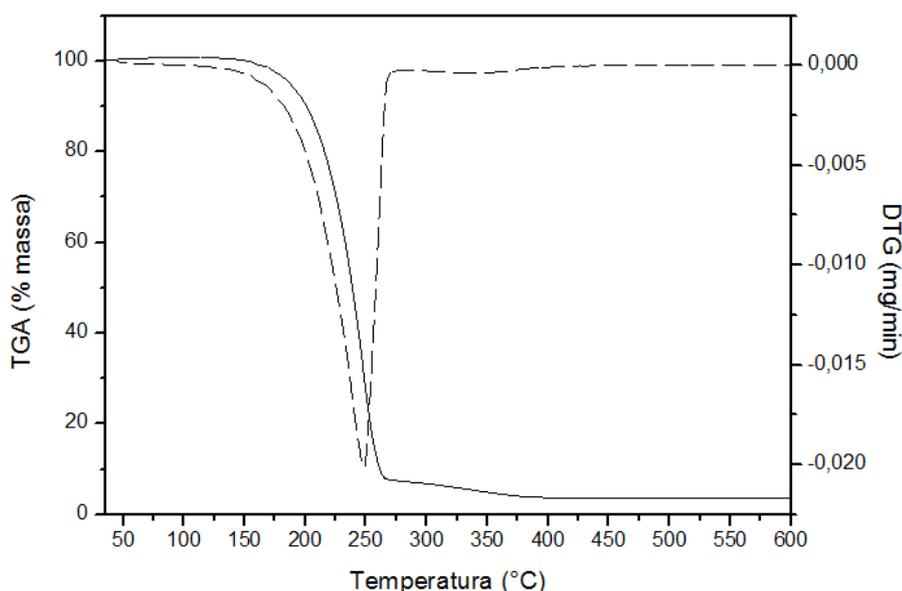


Figura 21 - TGA/DTG do B100 de canola aditivado com 2,00 g de erva mate após 90 dias.

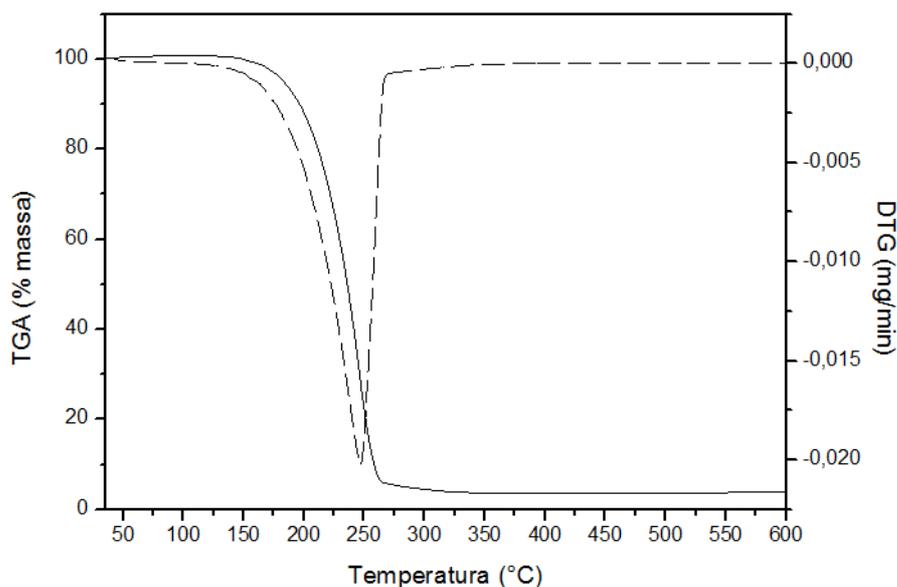


Figura 22 - TGA/DTG do B100 de girassol aditivado com 2,00 g de erva mate após 90 dias.

➤ **Erva mate em B100 de girassol**

Para o B100 puro e o B100 aditivado com diferentes proporções de massas de erva mate e analisados em diferentes períodos, a taxa de perda de massa média foi de 98%. O valor de  $T_i$  para o B100 antes das adições foi de 206 °C.

Tabela 6 – Temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) do B100 de girassol aditivado com erva mate.

Período	Ti (°C)			
	7 dias	30 dias	60 dias	90 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	206	206	206	205
<b>GIRASSOL + 0,50 g ERVA MATE</b>	206	206	206	205
<b>GIRASSOL + 1,00 g ERVA MATE</b>	206	207	206	206
<b>GIRASSOL + 2,00 g ERVA MATE</b>	206	206	207	206
<b>GIRASSOL + 3,00 g ERVA MATE</b>	206	206	206	205

A matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel de girassol possui alto teor de ácido graxo linoleico, cerca de 70%, o qual é atribuído a maior contribuição para auto-oxidação do biodiesel juntamente com o ácido oleico. Porém, nota-se que privando as amostras das condições externas que poderiam

oxidar o material os resultados de  $T_i$  apresentaram-se estáveis no decorrer do tempo.

Para averiguar a possível ação pró-oxidante da erva mate analisou-se os resultados de  $T_i$  encontrados pelas curvas TGA realizadas ao longo de 90 dias e que são apresentadas na Tabela 14. Variações de  $T_i$  entre 205 °C e 207 °C foram observadas no decorrer no tempo, o que confirma que não houve variação significativa na  $T_i$  e, por conseguinte não ocorreu ação pró-oxidante, pela presença de erva mate no biodiesel de girassol.

#### ➤ Erva mate em B100 de canola

Para o B100 puro e o B100 aditivado com erva mate e analisados em diferentes períodos, a taxa de perda de massa média foi de 98%. O valor de  $T_i$  para o B100 de canola antes das adições foi de 201 °C e apresentou somente um evento térmico relacionado à perda de massa.

*Tabela 7 – Temperatura inicial de degradação ( $T_i$ ) do B100 de canola com diferentes quantidades de erva mate.*

Período	$T_i$ (°C)			
	7 dias	30 dias	60 dias	90 dias
<b>B100 CANOLA</b>	201	201	201	201
<b>CANOLA + 0,50 g ERVA MATE</b>	201	201	201	201
<b>CANOLA + 1,00 g ERVA MATE</b>	201	200	201	200
<b>CANOLA + 2,00 g ERVA MATE</b>	200	200	200	200
<b>CANOLA + 3,00 g ERVA MATE</b>	200	200	201	200

Como já foi dito anteriormente o biodiesel de canola tem em sua composição maior quantidade de ácido oleico, ao qual pode ser atribuída a maior contribuição para auto-oxidação juntamente com outros ácidos graxos, porém privando as amostras das condições de oxidação o produto não sofreu oxidação conforme pode ser visto pelos resultados estáveis apresentados na Tabela 7.

Assim como ocorreu para as adições com folhas de alecrim nos diferentes biodieseis observa-se pequenas variações nos resultados de  $T_i$ , o que leva a

afirmarmos que a erva mate pura não agiu como pró-oxidante nas condições estudadas.

#### **4.5 B100 DE CANOLA E DE GIRASSOL COM BHT, EXTRATOS DA CASCA DE LARANJA, ERVA MATE E FOLHAS DE ALECRIM EXPOSTOS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE OXIDAÇÃO.**

Nesta etapa do trabalho os biodieseis foram expostos as condições de oxidação juntamente com os extratos dos produtos vegetais adicionados a eles. Para isso utilizou-se a extração Soxhlet para obtenção dos extratos naturais concentrados das folhas de alecrim, casca de laranja e erva mate. Os biodieseis de canola e de girassol foram colocados separadamente em frascos de Erlenmeyer de 125 mL e a eles adicionou-se 1.000 mg/L e 2.000 mg/L dos extratos naturais e do BHT. Os aditivos (naturais e o BHT) foram solubilizados nos biodieseis com o auxílio de um agitador magnético e após a solubilização montou-se duas condições de estudo. Numa primeira condição (condição I), os frascos foram colocados abertos e sob luz e temperatura ambiente em uma prateleira. Numa segunda, amostras aditivadas foram colocadas da mesma maneira que da condição I, porém submetidas à temperatura = 60 °C em estufa. Todas as amostras foram avaliadas no decorrer de 60 dias através das análises do índice de acidez e termogravimetria.

#### 4.5.1 ANÁLISES DO ÍNDICE DE ACIDEZ PARA AS AMOSTRAS ADITIVADAS COM EXTRATOS VEGETAIS

##### 4.5.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO I

Optou-se pela análise do índice de acidez para verificar os efeitos da oxidação, pois conforme é descrito na literatura a formação de ácidos graxos livres está intimamente ligada ao processo da oxidação do biodiesel (ZULETA et al., 2012). O valor encontrado do índice de acidez para o B100 de canola antes das adições foi de 0,10 mg KOH/g e as demais análises do produto aditivado foi realizada no 7°, 30° e 60° dia de exposição e os resultados são apresentados na Tabela 8.

*Tabela 8 – Resultados do índice de acidez do B100 de canola na condição I.*

<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>			
<b>Período</b>	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 CANOLA</b>	0,10	0,09	0,12
<b>CANOLA + BHT (1000)</b>	0,10	0,10	0,09
<b>CANOLA + BHT (200)</b>	0,10	0,13	0,08
<b>CANOLA + ALECRIM (1000)</b>	0,17	0,19	0,16
<b>CANOLA + ALECRIM (2000)</b>	0,25	0,28	0,26
<b>CANOLA + CASCA LAR (1000)</b>	0,15	0,20	0,15
<b>CANOLA + CASCA LAR (2000)</b>	0,24	0,27	0,22
<b>CANOLA + ERVA MATE (1000)</b>	0,13	0,17	0,21
<b>CANOLA + ERVA MATE (2000)</b>	0,21	0,22	0,25

Pela Tabela 8 observa-se que os valores dos índices de acidez na condição I de armazenamento não apresentam variações significativas, o que justifica ausência de ação oxidante. Os valores levemente superiores nas amostras com extratos vegetais pode ser justificado principalmente pela presença de ácidos fenólicos presentes nos extratos vegetais, como no caso do alecrim, o ácido carnósico e o ácido rosmarínico (FRANKEL; MEYER, 2000), da erva mate,

os ácidos 5-cafeoilquínico e cafeico (DUTRA et al., 2010) e da casca de laranja, o ácido p-cumárico, ácido ferúlico e ácido sinápico (KANAZE et al., 2008).

#### 4.5.1.2 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO II

Na condição II, as amostras foram colocadas em estufa a 60 °C, para a verificação do efeito da temperatura no processo de oxidação. Na Tabela 9, observam-se grandes variações nos resultados do índice de acidez no decorrer do tempo e com os diferentes tipos de aditivos.

Pelos resultados apresentados fica evidente que a temperatura apresenta um caráter pró-oxidação muito maior do que a exposição na condição I. Os resultados do B100 de canola aditivados apresentam grandes flutuações dependendo da quantidade e do tipo de antioxidante utilizado. A produção de ácidos graxos livres no B100 puro é maior a partir do 30° dia a amostra apresentando valor do índice de acidez igual a 5,04 mg KOH/g de amostra e de 16,76 mg KOH/g de amostra no 60° dia. Estes resultados são concordantes com os observados por Leung, Koo e Guo (2005).

*Tabela 9 – Resultados do índice de acidez do B100 de canola na condição II.*

<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>			
<b>Período</b>	<b>7 dias</b>	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>
<b>B100 CANOLA</b>	0,22	5,04	16,76
<b>CANOLA + BHT (1000)</b>	0,13	0,28	0,79
<b>CANOLA + BHT (2000)</b>	0,17	0,23	0,38
<b>CANOLA + ALECRIM (1000)</b>	0,27	2,22	10,81
<b>CANOLA + ALECRIM (2000)</b>	0,33	1,10	8,98
<b>CANOLA + CASCA LAR (1000)</b>	0,25	3,79	10,77
<b>CANOLA + CASCA LAR (2000)</b>	0,27	2,07	6,94
<b>CANOLA + ERVA MATE (1000)</b>	0,27	3,37	13,06
<b>CANOLA + ERVA MATE (2000)</b>	0,27	2,14	7,80

O B100 de canola aditivado com BHT apresentou os melhores resultados quando comparado com as adições de extratos vegetais, ou seja, manteve-se com valores do índice de acidez inferiores. Observa-se que concentração de 2.000 mg/L apresentou-se mais eficiente, durante todos os 60 dias de estudos, pois apresentou valor inferior ao do B100 com 1.000 mg/L de BHT cujo valor do índice de acidez foi igual a 0,79 mg/KOH.

Quanto aos extratos vegetais, observa-se que assim como ocorreu com BHT, os menores valores do índice de acidez aparecem quando o B100 de canola é aditivado com quantidades de 2.000 mg/L. Dentre os extratos vegetais utilizados o que melhor atuou como antioxidante, até o 60º dia, foi o extrato vegetal obtido a partir da cascas de laranja, apresentando o menor valor do índice de acidez (6,94 mg KOH/g).

#### **4.5.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO I**

A Tabela 10 apresenta os resultados de índice de acidez do B100 de girassol expostas a condição I onde observa-se que no 60º dia de exposição o B100 puro apresentou valor do índice de acidez igual a 0,59 mg KOH/g. Este resultado pode ser justificado principalmente pela maior porcentagem de cadeias de ácidos graxos insaturados provenientes da fonte vegetal do óleo de girassol conforme pesquisa de Masuchi e colaboradores (2008), no qual relatam a composição de ácido linoleico (C18:2) por volta de 60% a 70%.

Segundo Oliveira (2003), o óleo de canola apresenta em sua composição por volta de 15% a 30% de ácido linoleico. Comparando-se os dados do índice de acidez para os dois biodieseis estudados, observa-se uma concordância nos resultados apresentados por Oliveira (2003), pois o biodiesel com maior porcentagem de ácidos graxos insaturados em sua cadeia possui maior propensão à oxidação. Portanto, o biodiesel de girassol é mais susceptível a oxidação que o de canola.

Pelos resultados da Tabela 10 nota-se que as amostras aditivadas com extrato de erva mate também apresentam valores acima do permitido pela especificação da ANP, ou seja, valores de 0,62 mg KOH/g para a concentração

de 1.000 mg/L e de 0,69 mg KOH/g para a concentração de 2.000 mg/L. Com base nestes resultados podemos dizer que concentrações maiores do extrato de erva mate merecem ser estudadas.

*Tabela 10 – Resultados do índice de acidez do B100 de girassol na condição I.*

<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>			
<b>Período</b>	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	0,08	0,13	0,59
<b>GIRASSOL + BHT (1000)</b>	0,07	0,13	0,16
<b>GIRASSOL + BHT (2000)</b>	0,05	0,17	0,21
<b>GIRASSOL + ALECRIM (1000)</b>	0,20	0,27	0,26
<b>GIRASSOL + ALECRIM (2000)</b>	0,24	0,31	1,83
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (1000)</b>	0,15	0,17	0,20
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (2000)</b>	0,29	0,30	0,28
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (1000)</b>	0,12	0,26	0,62
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (2000)</b>	0,14	0,27	0,69

A amostra com 2.000 mg/L do extrato de alecrim também apresentou valor do índice de acidez (1,83 mg KOH/g de amostra) acima da especificação. Dentre as amostras com extrato vegetal, as que continham extratos da casca de laranja apresentam os melhores resultados após 60 dias de exposição na condição I. Observa-se também que os resultados apresentados com o aditivo sintético BHT (2.000 mg/L) é bastante semelhante ao do extrato da casca de laranja (1.000 mg/L).

#### 4.5.1.4 ÍNDICE DE ACIDEZ DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO II

A amostra do B100 de girassol quando expostas a condição II sofreu processo de oxidação rapidamente logo no 7º dia, podendo observar-se alteração considerável no valor, cujo valor foi de 1,59 mg KOH/g de amostra conforme Tabela 11. O índice de acidez ligeiramente superior para as amostras contendo extrato vegetal pode ser justificada, além da exposição aos fatores de oxidação, pela presença dos ácidos fenólicos em suas composições.

*Tabela 11 – Resultados do índice de acidez do B100 de girassol na condição II.*

Índice de acidez (mg KOH/g)			
Período	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	1,59	14,71	32,08
<b>GIRASSOL + BHT (1000)</b>	0,23	0,53	11,75
<b>GIRASSOL + BHT (2000)</b>	0,19	0,28	0,99
<b>GIRASSOL + ALECRIM (1000)</b>	0,31	5,56	16,09
<b>GIRASSOL + ALECRIM (2000)</b>	0,40	4,17	13,75
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (1000)</b>	0,35	7,14	17,17
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (2000)</b>	0,37	5,80	14,20
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (1000)</b>	0,30	7,11	15,03
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (2000)</b>	0,33	4,87	10,42

Assim como ocorreu quando a amostra do B100 de girassol foi exposta a condição I, as amostras contendo BHT apresentaram maior estabilidade no decorrer do período de 60 dias, pois se observaram valores bastante divergentes nos índices de acidez para todas as amostras contendo extratos vegetais logo após 30 dias de exposição ao aquecimento. Enquanto que o B100 de girassol com BHT apresentou valores de índice de acidez de 0,53 mg KOH/g e 0,28 mg KOH/g de amostra, para as adições com 1.000 mg/L e 2.000 mg/L respectivamente. As amostras contendo extratos vegetais apresentaram valores superiores a 4,17 mg KOH/g conforme pode ser observado para o B100 aditivado com 2.000 mg/L do extrato de alecrim.

Os menores valores do índice de acidez aparecem nas adições realizadas com extrato vegetal nas concentrações de 1.000 mg/L e 2.000 mg/L, no 60º dia, para as amostras com extrato de erva mate. Pode-se dizer que, dentre os extratos vegetais o da erva mate foi o que apresentou os melhores resultados.

Para todas as amostras contendo antioxidantes os melhores e menores valores do índice de acidez foram apresentados pelas amostras com 2.000 mg/L e apesar de nenhum dos extratos vegetais estudados ter se mostrado tão eficiente quanto o BHT, nota-se que todos eles atuaram como antioxidantes.

#### 4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DAS AMOSTRAS DE B100 DE CANOLA E GIRASSOL COM EXTRATOS VEGETAIS

##### 4.5.2.1 TGA DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO I

A técnica oficial para a determinação da estabilidade oxidativa utiliza o equipamento Rancimat a temperatura de 110°C, porém como alternativa para o estudo da Ti dos biodieseis, as análises foram realizadas por termogravimetria.

*Tabela 12 – Valores de Ti do B100 de canola na condição I.*

Período	Ti (°C)		
	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 CANOLA</b>	201	201	200
<b>CANOLA + BHT (1000)</b>	201	201	201
<b>CANOLA + BHT (2000)</b>	201	199	199
<b>CANOLA + ALECRIM (1000)</b>	201	199	200
<b>CANOLA + ALECRIM (2000)</b>	201	200	198
<b>CANOLA + CASCA LAR (1000)</b>	201	200	199
<b>CANOLA + CASCA LAR (2000)</b>	200	199	198
<b>CANOLA + ERVA MATE (1000)</b>	201	200	199
<b>CANOLA + ERVA MATE (2000)</b>	201	199	200

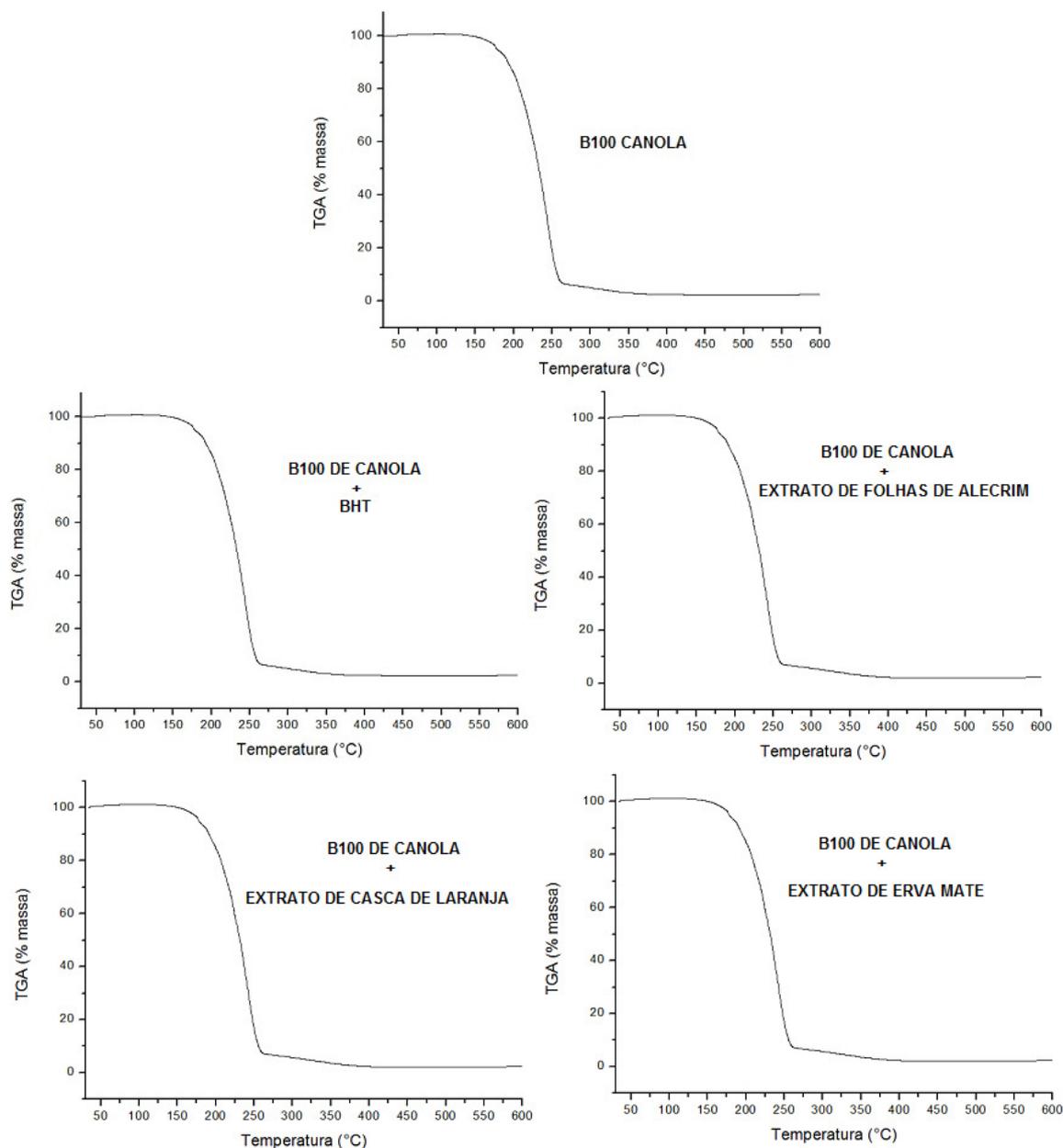


Figura 23 – Curvas TGA do B100 de canola puro e com aditivos no 60º dia na condição I.

Essa constância no perfil da curva termogravimétrica se deve principalmente ao fato de que a exposição do material ao ar atmosférico, temperatura e luz ambiente não serem determinantes para a degradação do material.

#### 4.5.2.2 TGA DO B100 DE CANOLA NA CONDIÇÃO II

Assim como foi observado nos resultados do índice de acidez, os melhores valores da Ti foram para os produtos com concentração de 2.000 mg/L de antioxidantes, apresentando valores mais próximos do Ti do B100 de canola antes da exposição a condição II.

O BHT foi mais eficiente quanto a proteção do biodiesel, porém dentre os produtos aditivados com extrato vegetal o melhor resultado encontrado foi para o biodiesel aditivado com extrato da casca de laranja, com valor de Ti = 195 °C no 60° dia (Tabela 13). Isto pode ser justificado principalmente pela presença dos flavonoides e ácidos fenólicos, dentre eles a hesperidina, naringina e ácido cafeico, que atuam como bons doadores de H (hidrogênio) para os radicais livres presentes nas amostras (ANAGNOSTOPOULOU et al., 2005).

*Tabela 13 – Valores de Ti do B100 de canola na condição II.*

Período	Ti (°C)		
	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 CANOLA</b>	200	193	188
<b>CANOLA + BHT (1000)</b>	201	198	199
<b>CANOLA + BHT (2000)</b>	201	202	201
<b>CANOLA + ALECRIM (1000)</b>	203	190	190
<b>CANOLA + ALECRIM (2000)</b>	201	201	193
<b>CANOLA + CASCA LAR (1000)</b>	201	189	190
<b>CANOLA + CASCA LAR (2000)</b>	201	196	195
<b>CANOLA + ERVA MATE (1000)</b>	201	191	187
<b>CANOLA + ERVA MATE (2000)</b>	201	196	192

Analisando os resultados de Ti (Tabela 13) com os resultados do índice de acidez (Tabela 9), observa-se que a Ti diminui quando o índice de acidez aumenta. Tomando como base o biodiesel aditivado com extrato vegetal de erva mate, tem-se que após 60 dias de exposição o valor do índice de acidez é 13,06 mg KOH/g e Ti é 187°C para uma concentração de 1.000 mg/L e o índice de acidez é 7,80 mg KOH/g e Ti é 192 °C para uma concentração com 2.000 mg/L.

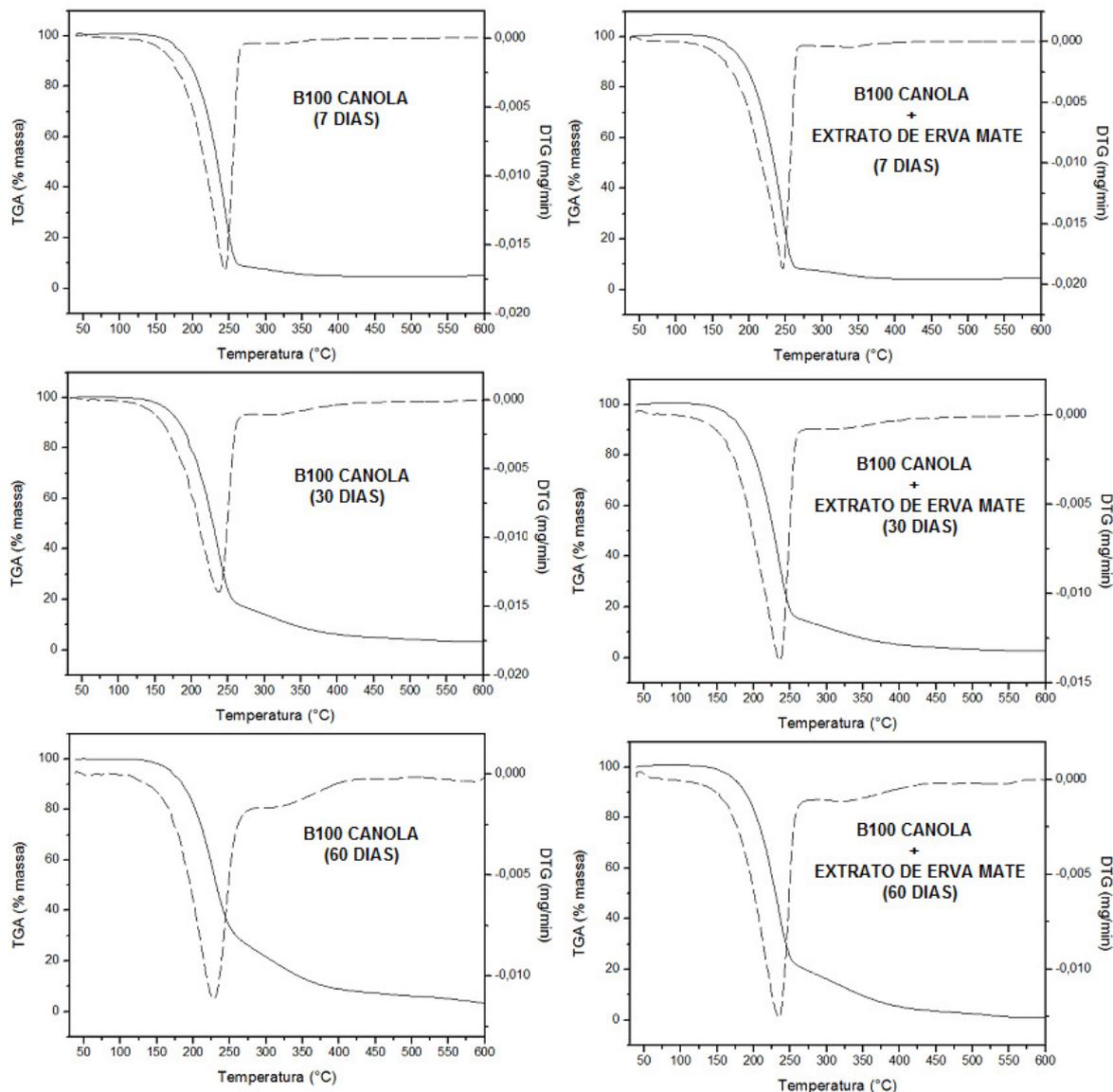


Figura 24 - Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de canola puro e com extrato de erva mate na condição II.

Notou-se também que todas as amostras com valores do índice de acidez superiores ou próximos a 2 mg KOH/g de amostra apresentou a formação do segundo evento térmico e valores de  $T_i$  inferiores a 200 °C, enquanto que as amostras com valores do índice de acidez inferior a 2 mg KOH/ g de amostra apresentou um único evento térmico e valores de  $T_i$  igual ou próximos de 200 °C, o que comprova mais uma vez que valores altos do índice de acidez tem relação direta com a degradação do biodiesel.

O perfil da curva termogravimétrica do B100 puro apresentou os seguintes eventos térmicos no decorrer dos 60 dias: um evento térmico após 7 dias de exposição, 2 eventos após 30 dias e 3 eventos após 60 dias. A maioria das

amostras aditivadas apresentou o mesmo perfil da curva termogravimétrica do B100 puro no decorrer dos dias conforme pode ser visto pela análise dos gráficos do B100 de canola com extrato de erva mate (Figura 24), com exceção das amostras com BHT, que nos 60 dias de exposição apresentou somente um evento térmico.

Das amostras que continham 2 e 3 eventos térmicos, o 2º evento se iniciou em média na temperatura de 280 °C e as amostras com 3 eventos, o início foi por volta 450 °C (temperatura em que se tem o término do 2º evento térmico). Estes eventos térmicos provavelmente correspondem à decomposição dos ácidos graxos insaturados, saturados e dos produtos secundários da oxidação (como os polímeros) o que está em concordância com os estudos realizados por Chai (2012), em que relata que a energia de ativação dos ésteres metílicos insaturados são menores do que as dos ésteres metílicos saturados e conseqüentemente decompõem mais rápido.

#### **4.5.2.3 TGA DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO I**

O B100 de girassol antes da exposição à condição I foi analisado e apresentou valor de  $T_i$  igual a 206 °C e no 7º dia de exposição já apresentou uma queda de 3 °C no valor de  $T_i$  e tendo o maior valor de queda no 60º dia, decrescendo em 9 °C. O B100 de canola puro na condição I não sofreu tal variação, enquanto que no B100 de girassol a variação pode ser justificada principalmente pela maior presença na composição do éster metílico de ácidos graxos linoleicos e linolênicos. Estudos sobre o efeito da composição do ácido graxo na estabilidade oxidativa do biodiesel relataram que ela depende fortemente da concentração dos ésteres alquílicos linoleicos e linolênicos presentes no biodiesel (ZULETA et al., 2012). Segundo Park e colaboradores (2008), a estabilidade das blendas de biodiesel decresce com o aumento da concentração do ácido linoleico e linolênico na sua composição.

Dentre os produtos aditivados nenhum extrato vegetal se compara a efetividade do BHT, pois perante as diferentes concentrações apresentaram os resultados de Ti mais próximos do B100 antes da exposição.

Para o B100 aditivado com extrato de folhas de alecrim temos que a concentração de 1.000 mg/L apresentou os melhores resultados, sendo que no 60° dia apresentou valor de Ti igual a 201 °C, uma queda de 5 °C quando comparado com o valor inicial de Ti.

Quanto aos extratos da casca de laranja e erva mate os melhores resultados foram apresentados na concentração de 2.000 mg/L, pois apresentaram valores de Ti mais próximos do B100 de girassol antes da exposição ao longo dos 60 dias. E dentre os produtos aditivados com extrato vegetal a casca de laranja apresentou melhor eficiência contra a propagação da oxidação tendo um valor de Ti no 60° dia de 204 °C conforme pode ser observado na Tabela 14.

*Tabela 14 – Valores de Ti do B100 de girassol na condição I.*

Período	Ti (°C)		
	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	203	203	197
<b>GIRASSOL + BHT (1000)</b>	206	206	207
<b>GIRASSOL + BHT (2000)</b>	206	207	206
<b>GIRASSOL + ALECRIM (1000)</b>	200	201	201
<b>GIRASSOL + ALECRIM (2000)</b>	203	203	185
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (1000)</b>	202	201	202
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (2000)</b>	206	204	204
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (1000)</b>	198	194	188
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (2000)</b>	198	199	192

Diferentemente do que ocorreu com o B100 de canola aditivado com os mesmos antioxidantes e nas mesmas concentrações, as variações do Ti foram significativas quando o B100 de girassol foi exposto a condição I, principalmente para o B100 contendo 2.000 mg/L do extrato de alecrim, pois apresentou no 60 ° dia resultado de Ti igual a 185 °C.

Ao relacionarmos os valores de  $T_i$  com o índice de acidez dessas amostras observamos que quanto maior o índice de acidez encontrado na amostra do B100 de girassol menor é o valor de  $T_i$ , conforme pode ser observado com a amostra aditivada com 2.000 mg/L de extrato de alecrim no 60° dia de exposição, em que o valor do índice de acidez encontrado foi de 1,83 mg KOH/g e valor de  $T_i$  igual 185, ou seja, valores diferentes das outras amostras expostas no mesmo período de tempo.

Todas as amostras apresentaram um único evento térmico até o 7° dia de exposição, indicando boa estabilidade do B100 puro. No 30° dia todas as amostras apresentaram um único evento térmico, com exceção da amostra com 1.000 mg/L do extrato de erva mate, que apresentou um pequeno indício na formação do segundo evento térmico na temperatura de 240 °C o que indica a menor estabilidade do produto (comprovado pelo valor de  $T_i = 194$  °C). No 60° dia as únicas amostras que apresentaram formação de mais de um evento térmico foi a amostra contendo 2.000 mg/L do extrato de folhas de alecrim a qual apresentou 3 eventos térmicos. O 1° evento térmico entre a temperatura ambiente e 267 °C, o 2° entre 267 °C e 420 °C e o 3° entre 420 °C e 600 °C. As amostras com 1.000 mg/L e 2.000 mg/L do extrato de erva mate que apresentaram 2 eventos térmicos, sendo o 1° entre a temperatura ambiente e 240 °C, o 2° entre 240 °C e 600 °C, conforme Figura 25.

Observou-se que as amostras com mais um evento térmico apresentaram também queda significativa nos valores de  $T_i$ . A amostra com extrato de alecrim com valor do índice de acidez mais próximo de 2 mg KOH/ g de amostra apresentou a formação de 3 eventos térmicos, assim como foi observado para algumas amostras do B100 de canola na condição II.

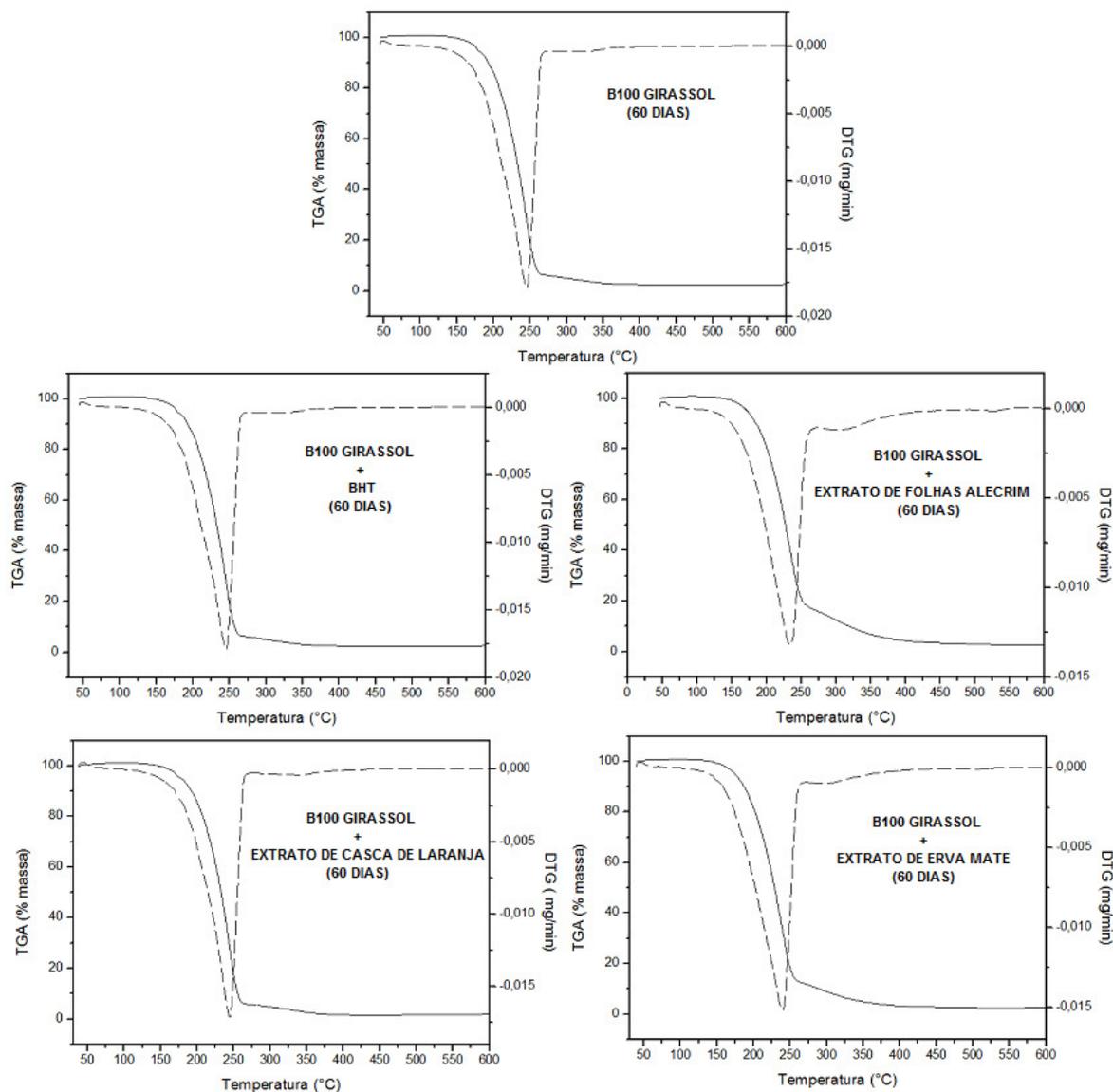


Figura 25 – Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de girassol sem e com extrato vegetais na condição I.

Vale ressaltar que dentre os biodiesel aditivados, as amostras contendo extrato da casca de laranja foram as únicas que apresentaram único evento térmico ao longo dos 60 dias. Isto indica que o material se manteve estável ao longo dos 60 dias, comprovado pelos valores obtidos do índice de acidez e  $T_i$ .

#### 4.5.2.4 TGA DO B100 DE GIRASSOL NA CONDIÇÃO II

Com a termogravimetria do B100 de girassol exposto a condição II fica mais fácil de observar a eficiência dos antioxidantes frente à propagação da oxidação no B100.

Pelos valores da Tabela 15 fica evidente que o B100 puro sofreu o maior processo de decomposição, pois logo no 7º dia de exposição já apresentou valor de  $T_i$  igual a 193 °C e apresentando também os menores valores de  $T_i$  no decorrer do 30º e 60º dia de exposição. Com base nos resultados obtidos, pode se dizer que todos os produtos aditivados, seja com BHT ou extrato vegetal, apresentaram maior estabilidade que o B100 puro.

Com a utilização de antioxidantes fica evidente que o BHT supera a ação contra a oxidação melhor que os extratos vegetais, pois pelos valores de  $T_i$ , a amostra com BHT é a que apresenta no 60º dia e na concentração de 2000 mg/L o valor mais próximo ( $T_i = 199\text{m}^\circ\text{C}$ ) a  $T_i$  do B100 antes da aditivação ( $T_i = 206^\circ\text{C}$ ).

Assim como ocorreu para o BHT, as concentrações de 2.000 mg/L de extratos vegetais foram as que tiveram melhor efetividade na proteção dos materiais, com exceção das amostras contendo extrato de folhas de alecrim. Comparando os valores obtidos pelos produtos com extratos vegetais, o produto contendo o extrato de erva mate foi o que apresentou menor queda da  $T_i$  quando comparado com o valor da  $T_i$  do B100 antes da aditivação ( $T_i = 206^\circ\text{C}$ ) e exposição à condição II. A amostra que apresentou maior queda de  $T_i$  no decorrer dos 60 dias de exposição e contendo extrato vegetal foi a amostra do B100 de girassol contendo 2.000 mg/L do extrato de alecrim ( assim como ocorreu quando o produto foi exposto a condição I). O resultado da  $T_i$  foi de 206 °C para 181 °C, ou seja, queda de 25 °C isto pode ser justificado pelo fato que em quantidades superiores a 1.000 mg/L o produto pode atuar como agente pró-oxidante no B100 de girassol.

Um fato concordante com o observado quando o material foi exposto a condição I é que as amostras com maior valor de acidez apresentaram as maiores quedas de  $T_i$ . Vale ressaltar que as quedas nesta condição para o B100

de girassol foram muito maiores do que para o B100 de canola, comportamento justificado pelo fato da fonte vegetal de girassol apresentar maior número de insaturações que a fonte vegetal de canola.

*Tabela 15 – Valores de Ti do B100 de girassol na condição II.*

Período	Ti (°C)		
	7 dias	30 dias	60 dias
<b>B100 GIRASSOL</b>	193	182	176
<b>GIRASSOL + BHT (1000)</b>	203	201	192
<b>GIRASSOL + BHT (2000)</b>	204	205	199
<b>GIRASSOL + ALECRIM (1000)</b>	202	191	183
<b>GIRASSOL + ALECRIM (2000)</b>	203	192	181
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (1000)</b>	197	186	185
<b>GIRASSOL + CASCA LAR (2000)</b>	203	189	187
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (1000)</b>	201	187	183
<b>GIRASSOL + ERVA MATE (2000)</b>	202	192	189

Os perfis da curva termogravimétrica de todas as amostras se apresentaram com um evento térmico até o 7º dia. No 30º dia as únicas amostras que apresentavam um evento térmico foram as que continham BHT como antioxidante o que é comprovado pelos melhores valores de Ti ao longo dos 60 dias. As outras amostras com aditivo já apresentavam a formação do 2º evento térmico (sendo em média o 1º entre a temperatura ambiente e 270 °C, o 2º entre 270 °C e 600 °C) e a amostra de controle já apresentava 3 eventos térmicos (sendo o 1º entre a temperatura ambiente e 270 °C, o 2º entre 270 °C e 420 °C e o 3º entre 420 °C e 600 °C) e no 60º dia a amostra de controle permaneceu com 3 eventos térmicos, porém com queda de Ti na ordem de 30 °C e valor do índice de acidez elevadíssimo (32,08 mg KOH/g de amostra), as amostras com extrato de erva permaneceram com 2 eventos térmicos e as amostras com extrato de folhas de alecrim e de casca de laranja apresentaram a formação do 3º evento térmico (sendo em média o 1º entre a temperatura ambiente e 270 °C, o 2º entre 270 °C e 420 °C e o 3º entre 420 °C e 600 °C) conforme pode ser melhor visualizado na Figura 26.

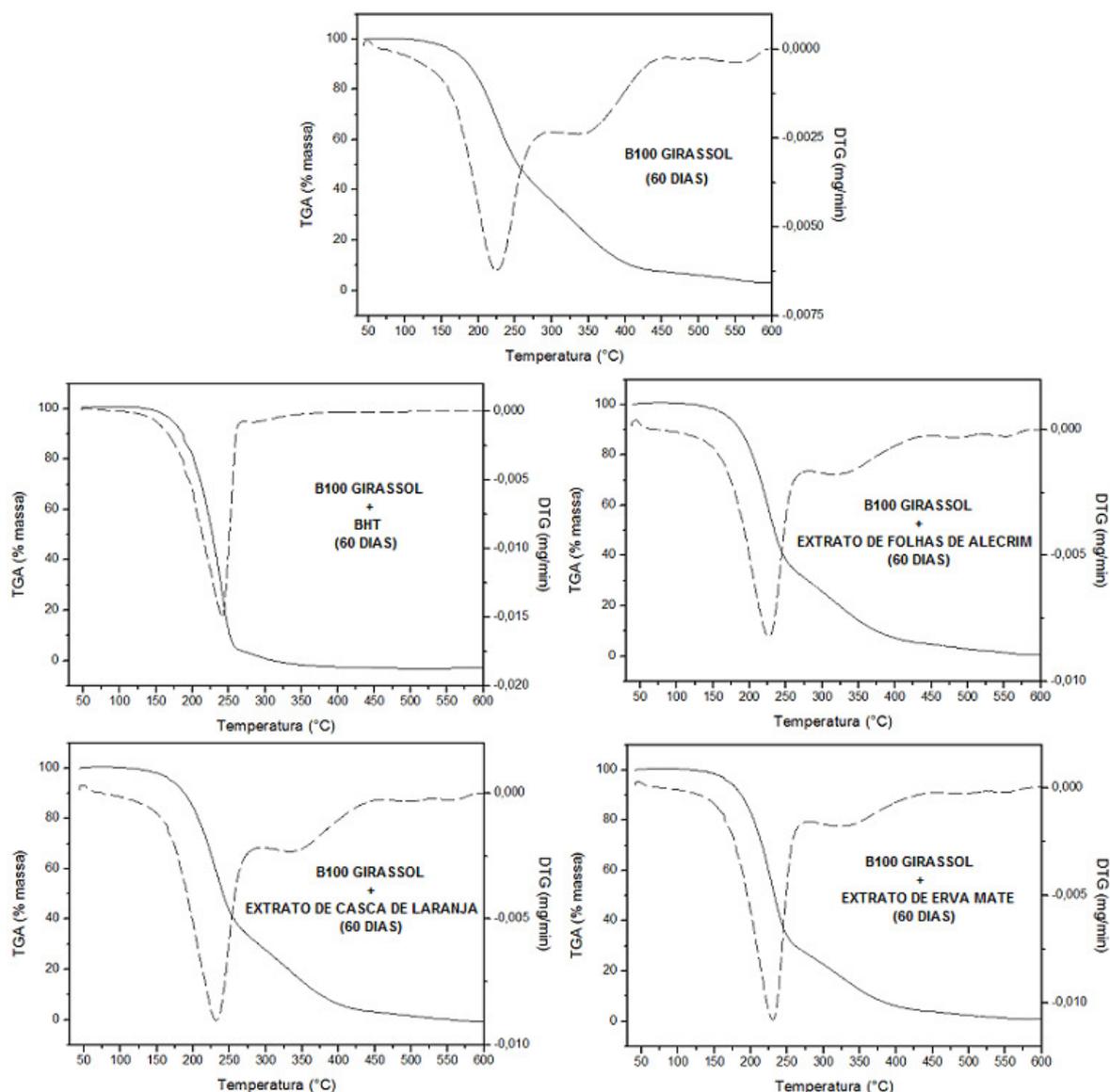


Figura 26 – Perfil das curvas termogravimétricas do B100 de girassol sem e com extrato vegetais na condição II.

Assim como foi observado no B100 de girassol na condição I, as amostras que apresentaram pela curva TGA, formação de mais um evento térmico, também apresentaram queda significativa nos valores de  $T_i$ . As amostras com valores do índice de acidez próximos ou superiores 2 mg KOH/ g de amostra apresentou a formação de 2 ou 3 eventos térmicos. Amostras com valores de  $T_i$  próximos aos 200 °C apresentaram um único evento térmico. A única amostra que apresentou somente um evento térmico até o 60° dia foi a amostra contendo BHT na concentração de 2.000 mg/L com valor de  $T_i = 199$  °C e índice de acidez = 0,99 mg KOH/g de amostra.

## 4.6 COMPARAÇÕES GRÁFICAS DOS VALORES DO ÍNDICE DE ACIDEZ COM OS VALORES DE T<sub>i</sub>

### 4.6.1 B100 DE CANOLA COM ANTIOXIDANTES NA CONDIÇÃO I E II

#### ✓ CONCENTRAÇÃO DOS ADITIVOS IGUAL A 1.000 mg/L

Afim de melhor elucidar a relação que existe entre o valor do índice de acidez com as T<sub>i</sub> dos produtos aditivados fez-se a análise gráfica abaixo para o B100 na condição I e com as diferentes concentrações utilizadas neste estudo conforme pode ser visto nos Gráficos 1 e 2.

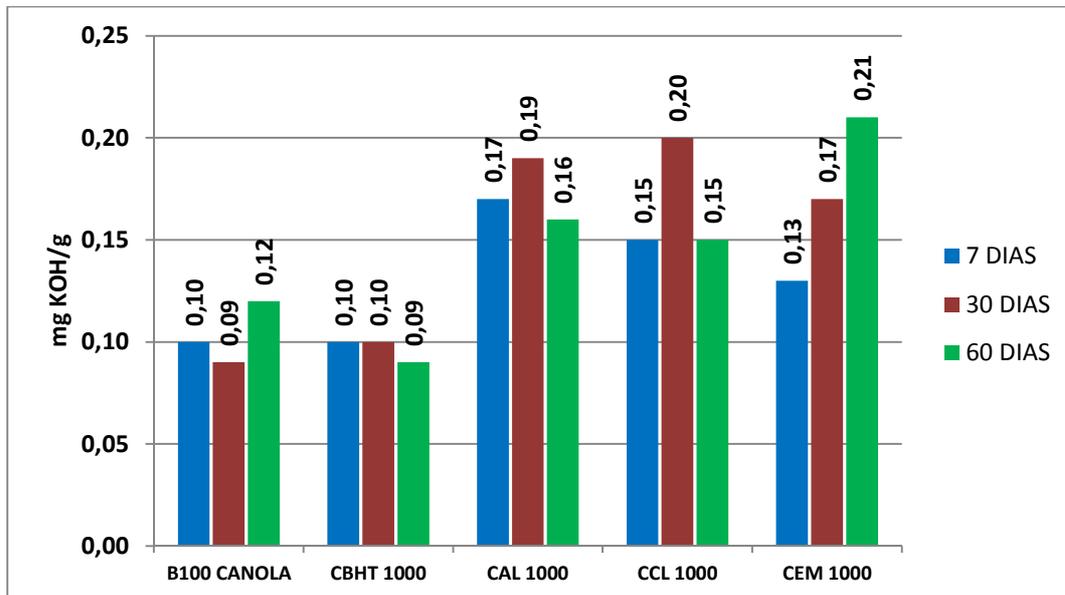


Gráfico 1 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.

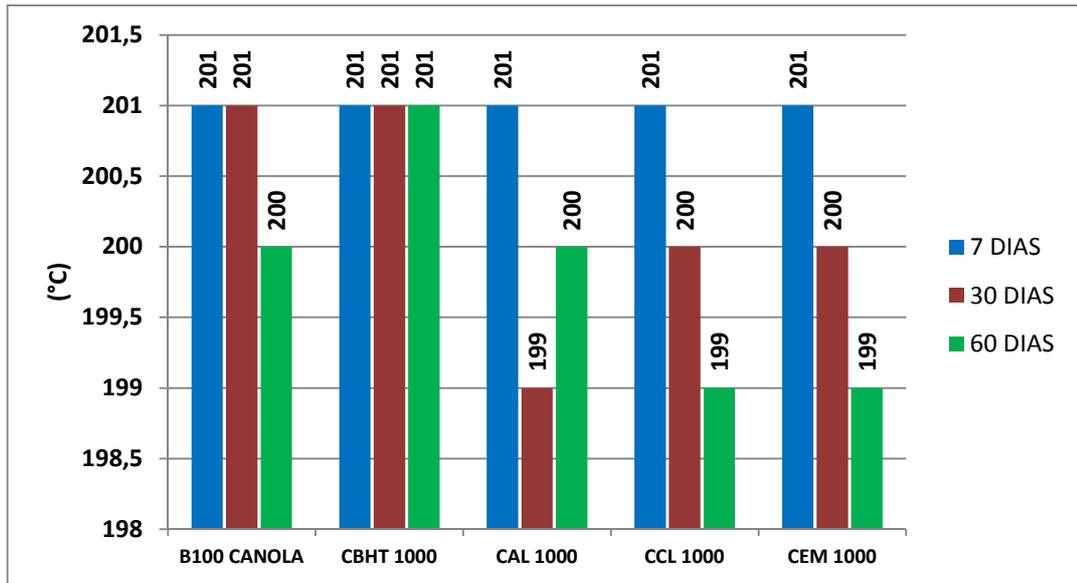


Gráfico 2 –  $T_i$  do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.

Ao observarmos e relacionarmos os gráficos acima observamos que pequenas variações nos valores do índice de acidez praticamente mantiveram inalterados os valores de  $T_i$ , as amostras expostas a condição I sofreram quase nenhuma influência do ar atmosférico, luz e temperatura ambiente. Para os Gráficos 3 e 4 é possível notar que os produtos expostos a condição II altos níveis de ácidos graxos livres oriundos da decomposição do biodiesel influenciaram significativamente nos valores de  $T_i$ .

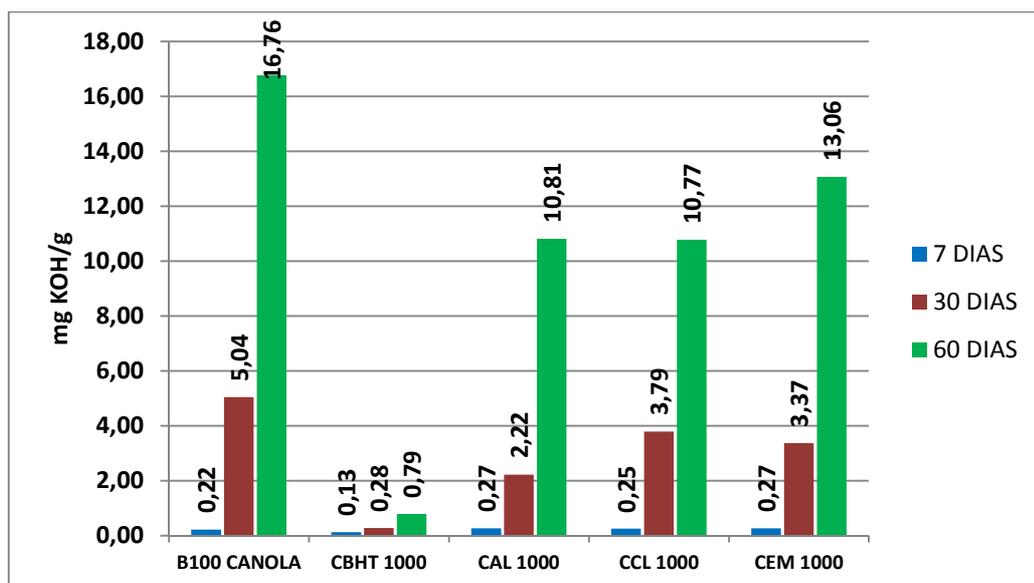


Gráfico 3 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.

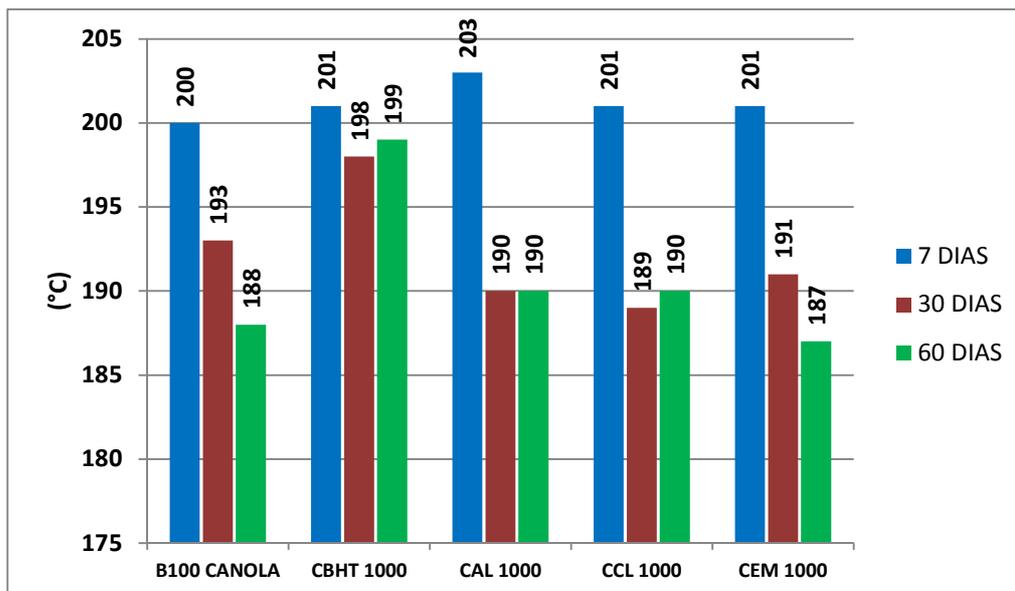


Gráfico 4 – Ti do B100 de canola com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.

A influência da temperatura no B100 de canola puro é bastante significativa no que diz respeito a formação de ácidos livres, conforme podemos ver pelos valores encontrados entre o 7° dia e 60° dia, existiu um aumento no valor do índice de acidez em cerca de 76 vezes do que encontrado no 7° dia de exposição, ou seja, o valor migrou de 0,22 mg KOH/g para 16,76 mg KOH/g e concomitantemente com esse aumento no índice de acidez notou-se queda nos valores de Ti chegando a uma variação de 12 °C entre o 7° dia e o 60° dia.

Para pequenas alterações nos valores do índice de acidez notaram-se pequenas variações nos valores de Ti, conforme podemos observar com a adição de 1.000 mg/L de BHT ao B100. Para as amostras aditivadas com extratos vegetais notam-se maiores quedas de Ti e aumentos significativos nos valores do índice de acidez entre o 7° dia e 60° dia. O biodiesel aditivado com erva mate apresentou maior variação no valor do índice de acidez e maior queda de Ti com uma variação de 14 °C entre o 7° dia e 60° dia.

Para as amostras contendo 1.000 mg/L de extratos vegetais os melhores valores do índice de acidez e Ti foram apresentadas pela amostra contendo extrato de casca de laranja.

✓ **CONCENTRAÇÃO DOS ADITIVOS IGUAL A 2.000 mg/L**

Assim como ocorreu para as amostras contendo 1.000 mg/L de aditivos, a influência do ar atmosférico, luz e temperatura ambiente nas amostras do B100 de canola tiveram pouca influência no valor do índice de acidez e mantiveram os resultados de Ti praticamente estáveis conforme podemos observar nos Gráficos 5 e 6.

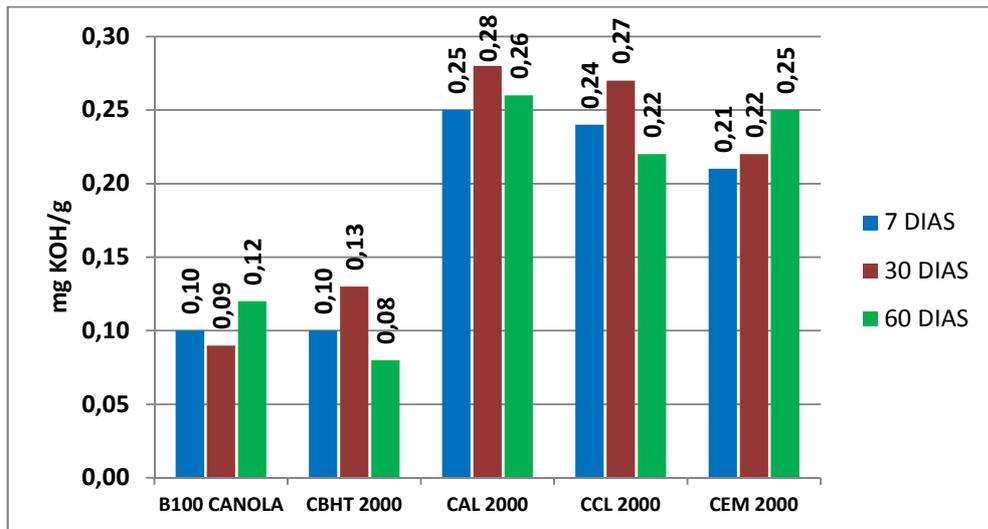


Gráfico 5 – Índice de acidez B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.

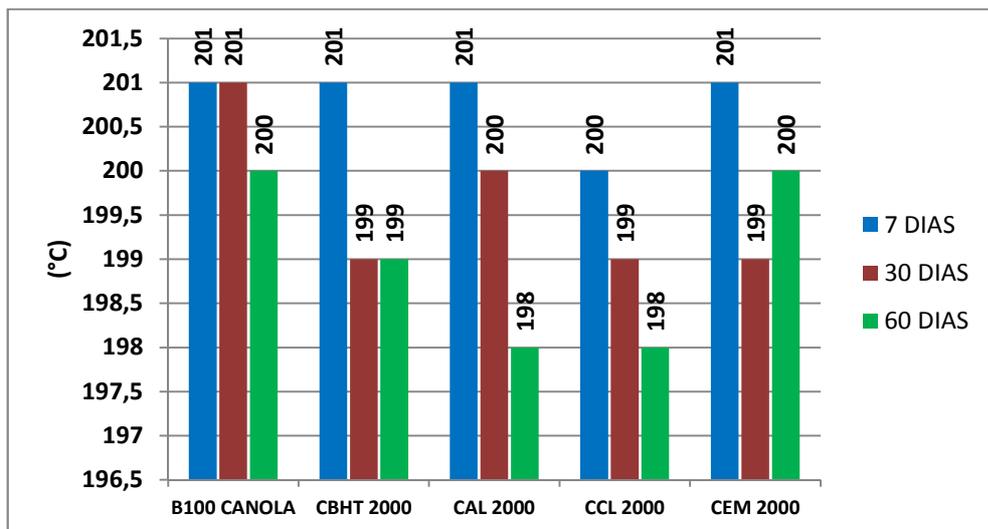


Gráfico 6 – Ti do B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.

Pelas curvas TGA encontrou-se variações de no máximo 2 °C nos valores de Ti, realizadas na condição I e para o índice de acidez a variação máxima foi da ordem de 0,05 mg KOH/g de amostra.

Para as amostras expostas a condição II as variações foram maiores tanto para o índice de acidez quanto para os valores de Ti. Somente a amostra aditivada com BHT manteve seus valores do índice de acidez e Ti praticamente inalterados (Gráficos 7 e 8).

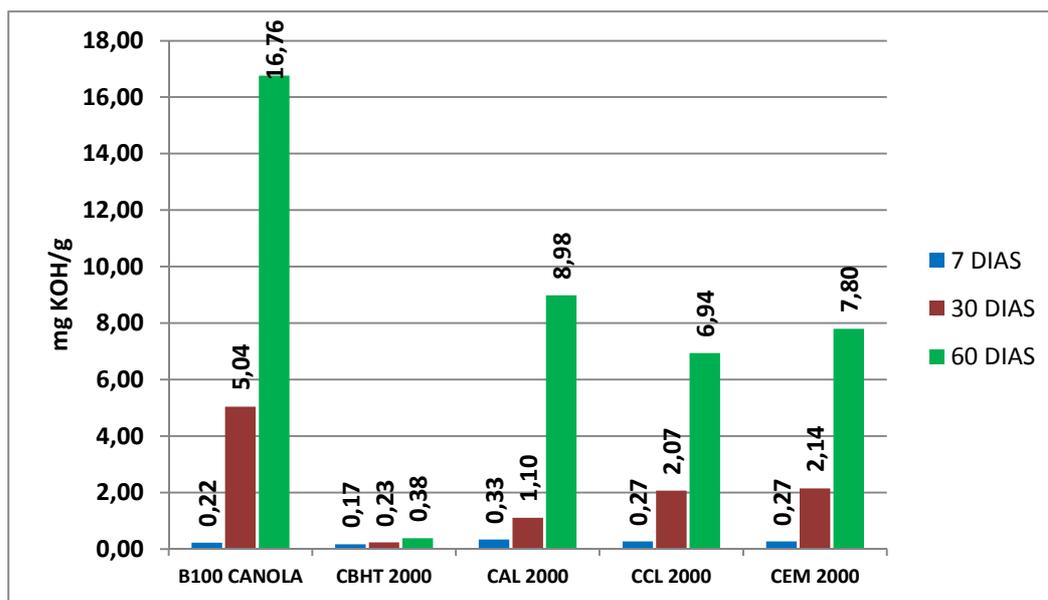


Gráfico 7 – Índice de acidez do B100 de canola com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.

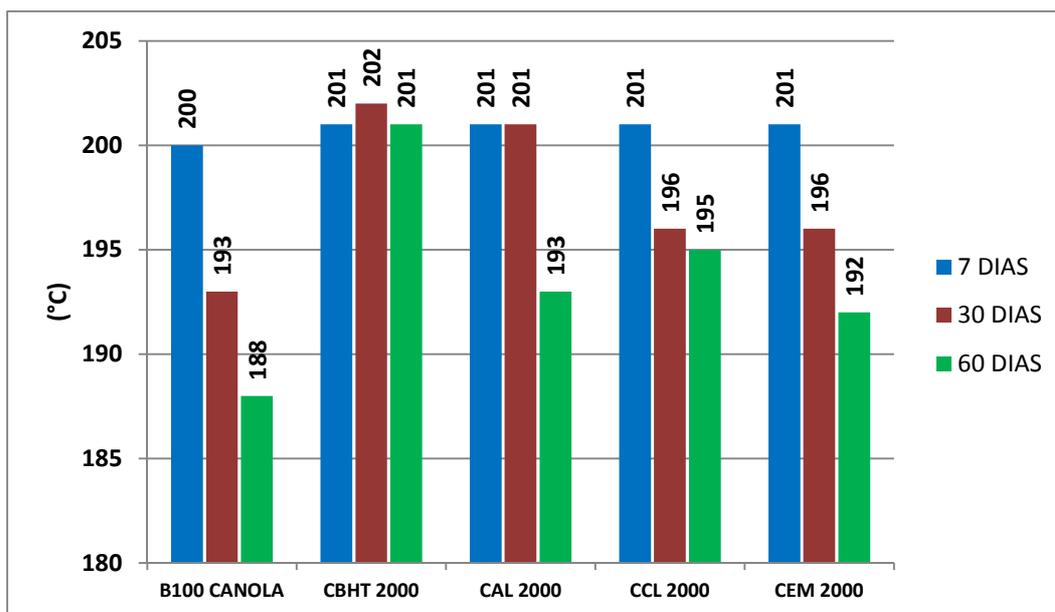


Gráfico 8 – Ti do B100 de canola com aditivos (2000 mg/L) na condição II.

Dentre as amostras com extratos vegetais, as amostras aditivadas apresentaram variações dos valores do índice de acidez próximos e redução de Ti entre o 7° dia e 60° dia também próximas. Cerca de 8 °C para a amostra com extrato de alecrim e 9 °C para a amostra com erva mate.

Como o foco do estudo é estudar alternativas com adições de extratos vegetais nota-se a importância da casca de laranja como agente protetor, pois assim como ocorreu para a concentração de 1.000 mg/L, a amostra do B100 de canola contendo 2.000 mg/L do extrato de laranja apresentou os melhores valores frente aos outros extratos utilizados. Com uma variação aproximada de 7 mg KOH/g e variação de Ti entre o 7° dia e 60° dia de 6 °C.

Comparando-se os valores do índice de acidez e dos valores de Ti nas condições I e II, para o biodiesel de canola, tem-se que a melhor aditivação é com o extrato de laranja na concentração 2.000 mg/L.

#### **4.6.2 B100 DE GIRASSOL COM ANTIOXIDANTES NA CONDIÇÃO I E II**

##### **✓ CONCENTRAÇÃO DOS ADITIVOS IGUAL A 1.000 mg/L**

Diferente do que aconteceu para a amostra do B100 de canola a amostra do B100 de girassol quando exposto na condição I apresentou variação significativa no valor do índice de acidez no 60° dia, pois o valor passou de 0,13 mg KOH/g para 0,59 mg KOH/g e simultaneamente houve queda significativa no valor de Ti que variou de 203 °C no 30° dia para 197 °C no 60° dia essa diferença entre o comportamento dos biodieseis pode ser justificada pela maior número de insaturações do ácidos graxos presente no biodiesel de girassol.

Nenhum extrato vegetal teve melhor eficiência na proteção do biodiesel do que o BHT, pois o produto com antioxidante sintético apresentou os melhores resultados de acidez e Ti no decorrer dos 60 dias de exposição, conforme pode ser observado nos Gráficos 9 e 10 respectivamente.

Dentre as amostras com extrato vegetal, as amostras com extrato de alecrim e casca de laranja foram que apresentaram os melhores resultados frente aos valores do índice de acidez e Ti, pois apesar de sofrerem leves aumentos no índice de acidez e quedas de Ti logo no 7º dia de exposição, estas amostras foram as que apresentaram os valores mais estáveis ao longo dos 60 dias de experimento.

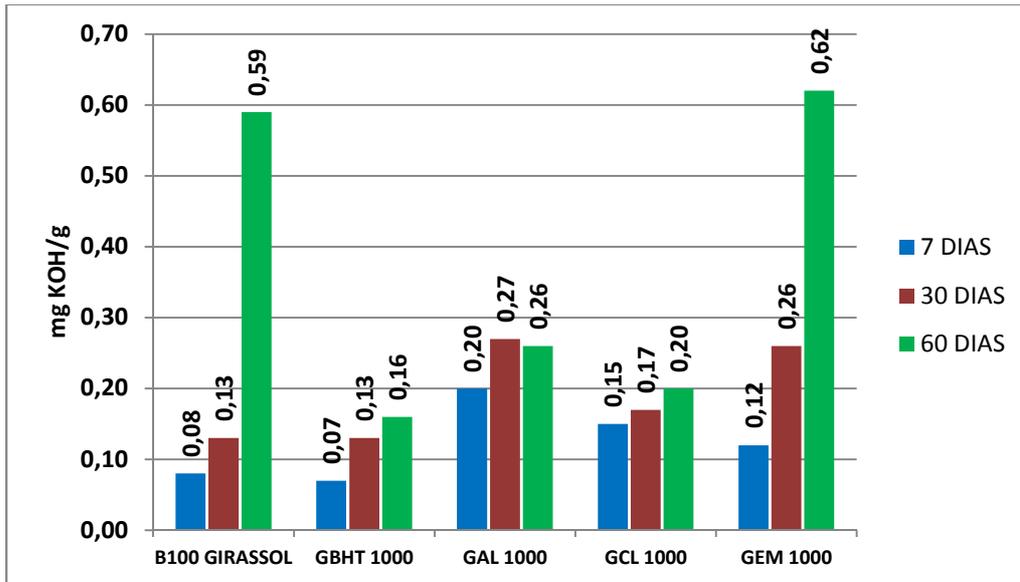


Gráfico 9 - Índice de acidez do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.

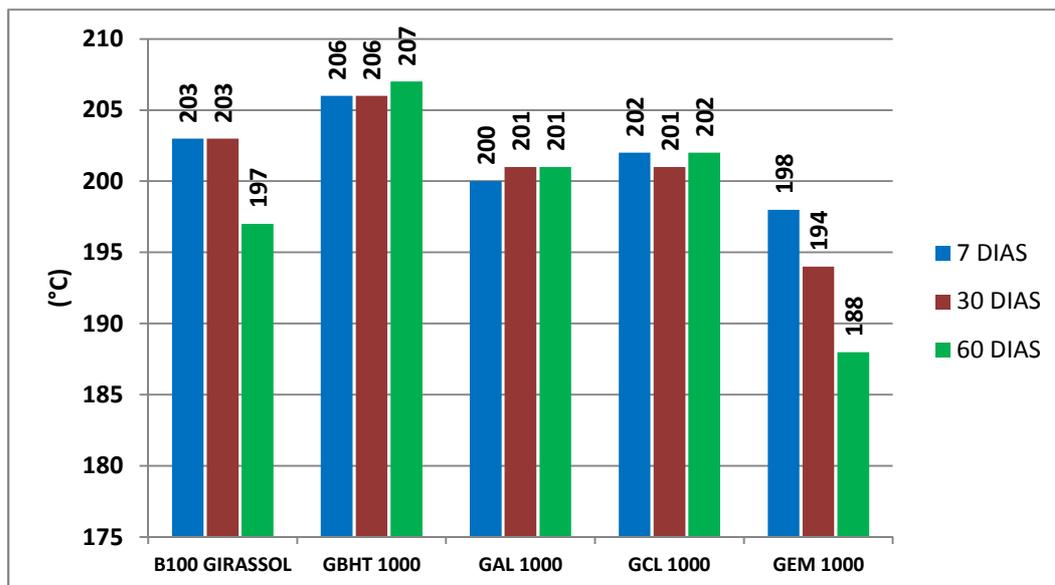


Gráfico 10 - Ti do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição I.

A amostra com extrato de erva mate foi a que apresentou maiores variações do índice de acidez e Ti ao longo dos 60 dias de exposição e inclusive com valores piores do que o B100 sem aditivos como exemplo pode tomar como base o 60° dia do experimento, enquanto a amostra do B100 de girassol puro apresentou valor do índice de acidez igual a 0,59 mg KOH/g e Ti igual a 197 °C o extrato com erva mate apresentou valor de 0,62 mg KOH/g e Ti igual a 188 °C.

Para o B100 de girassol puro e exposto à condição II é notável a maior variação nos valores do índice de acidez e de Ti ao longo dos 60 dias, fato que também ocorreu com o B100 de canola puro e sob a mesma condição.

Diferentemente do que aconteceu para o B100 de canola com 2.000 mg/L de BHT o B100 de girassol com a mesma quantidade do aditivo apresentou variações consideráveis no índice de acidez seguidas de quedas relevantes no valor de Ti, e isto conforme já foi mencionado se deve principalmente a maior composição de ácidos graxos insaturados na estrutura do B100 de girassol.

Para as amostras contendo extratos vegetais os melhores valores do índice de acidez quando relacionados com queda de Ti está relacionado ao produto com casca de laranja, conforme pode ser observado nos Gráficos 11 e 12. Todas as variações tanto do índice de acidez quanto de Ti se apresentaram maiores quando trabalhamos com B100 de girassol.

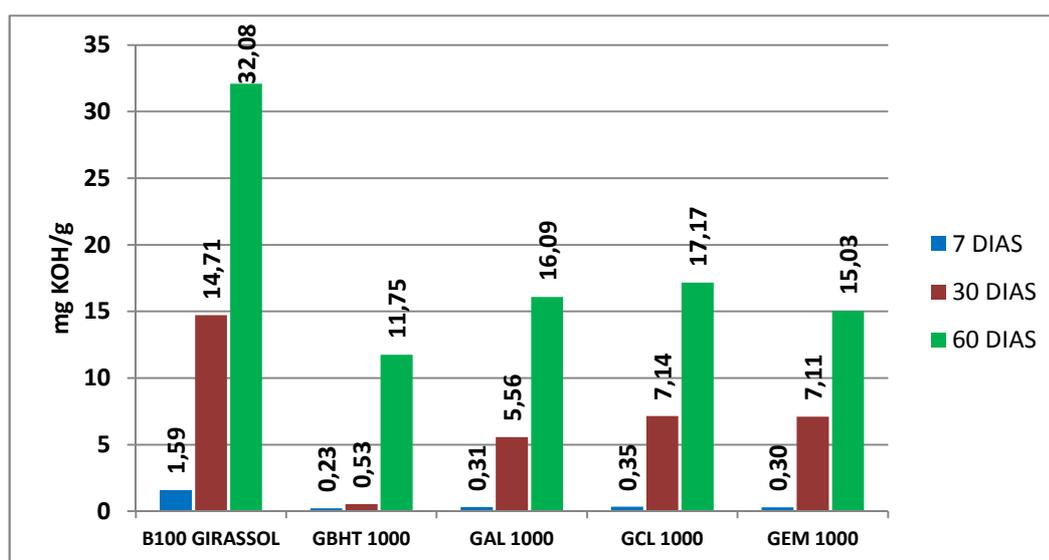


Gráfico 11 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.

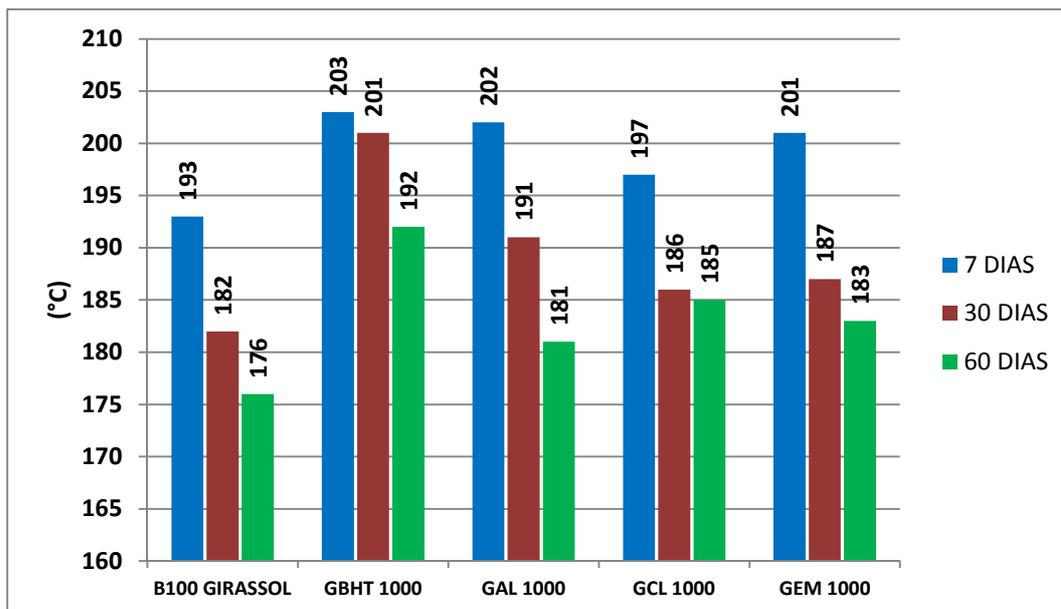


Gráfico 12 – Ti do B100 de girassol com aditivos (1.000 mg/L) na condição II.

Apesar das disparidades encontradas entre os valores do índice de acidez de Ti das amostras do B100 de canola e girassol, um fator comum aos biodieseis deve ser relevada: a de que dentre os produtos com 1.000 mg/L a maior capacidade da ação antioxidante está relacionado ao extrato de casca de laranja.

#### ✓ CONCENTRAÇÃO DOS ADITIVOS IGUAL A 2.000 mg/L

Ao observarmos as adições feitas com 2.000 mg/L de BHT na amostra do B100 de girassol, notamos que assim como ocorreu com a adição realizada com 1.000 mg/L, que estas adições apresentaram o melhor efeito antioxidante, pois os valores do índice de acidez e quedas no valores de Ti foram os menores quando comparados com o produto aditivado com extrato vegetal.

Pela análise dos Gráficos 13 e 14, nota-se a influência do índice de acidez nas quedas de Ti, dentre as amostras com extratos vegetais a amostra contendo casca de laranja foi a que apresentou os melhores resultados do índice de acidez e dos valores de Ti até o 60° dia com uma variação máxima de 0,16 mg KOH/g para o índice de acidez e queda de 2 °C em relação ao valor de Ti inicial do B100 de girassol.

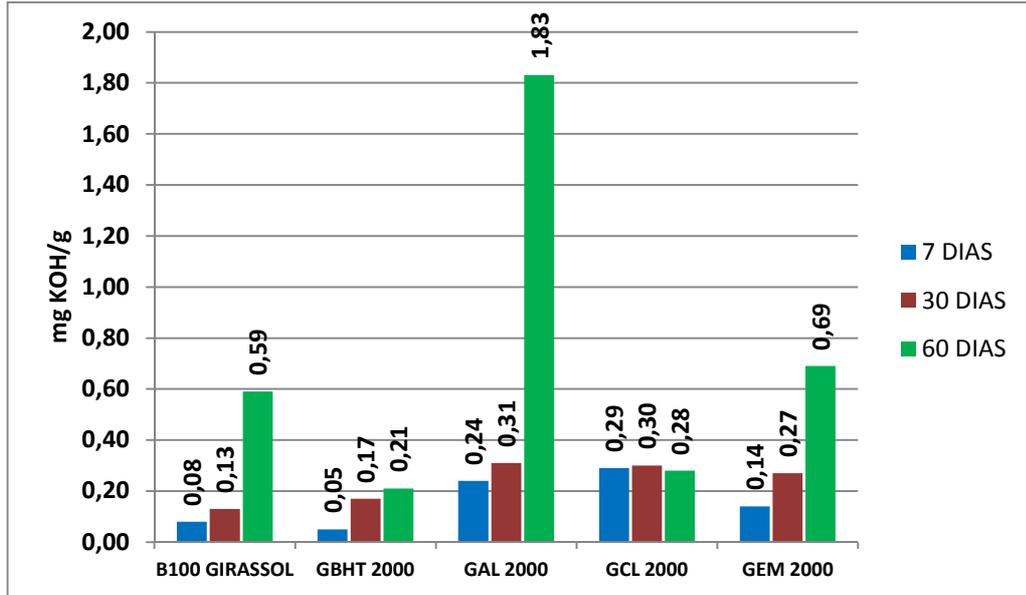


Gráfico 13 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.

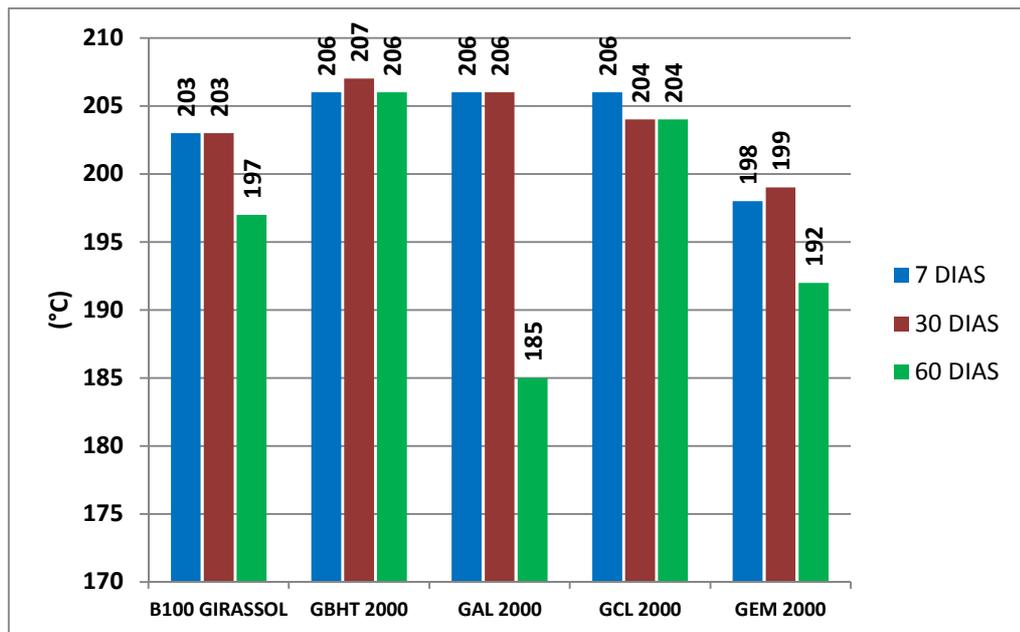


Gráfico 14 – Ti do B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição I.

Com extrato de alecrim a amostra apresentou valores do índice de acidez e Ti praticamente estáveis até o 30º dia de exposição o que comprova a ação do extrato frente ao processo de inibição da oxidação, porém no 60º dia nota-se aumento significativo nos valores do índice de acidez e queda relevante no valor de Ti (185 °C) mostrando-nos mais uma vez o efeito do índice de acidez frente a queda do valor de Ti.

Para amostras com extrato de erva mate pequenas variações no índice de acidez pouco influenciaram nos valores de  $T_i$ , sendo que a amostra apresentou valores iguais a 198 °C e 199 °C para o 7º e 30º dia respectivamente. No 60º dia assim como ocorreram em outros casos, aumento no índice de acidez contribuiu para queda nos valores de  $T_i$ .

As amostras expostas a condição II apresentaram variações do índice de acidez e de  $T_i$  superiores aos apresentados na condição I conforme podemos observar nos Gráficos 15 e 16.

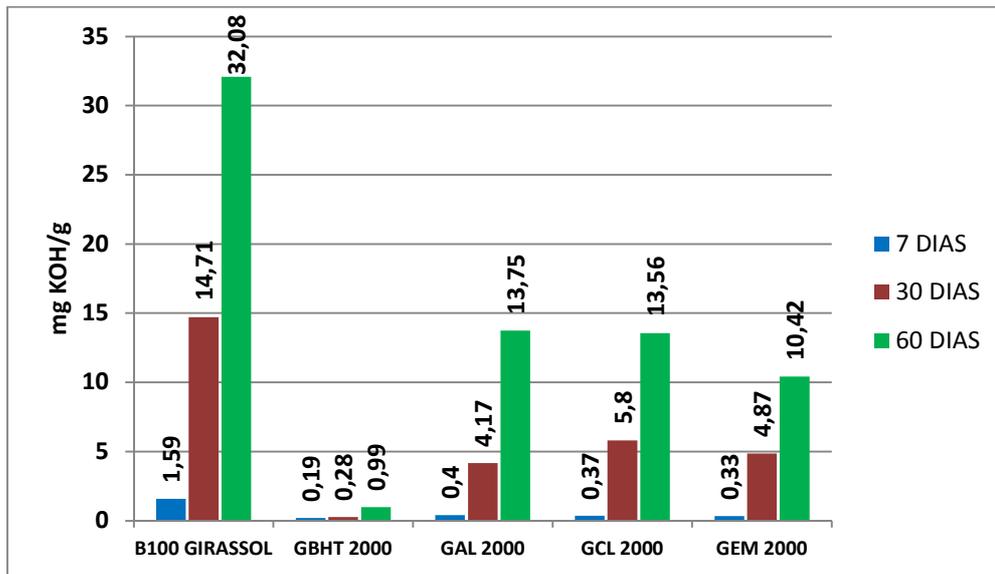


Gráfico 15 – Índice de acidez B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.

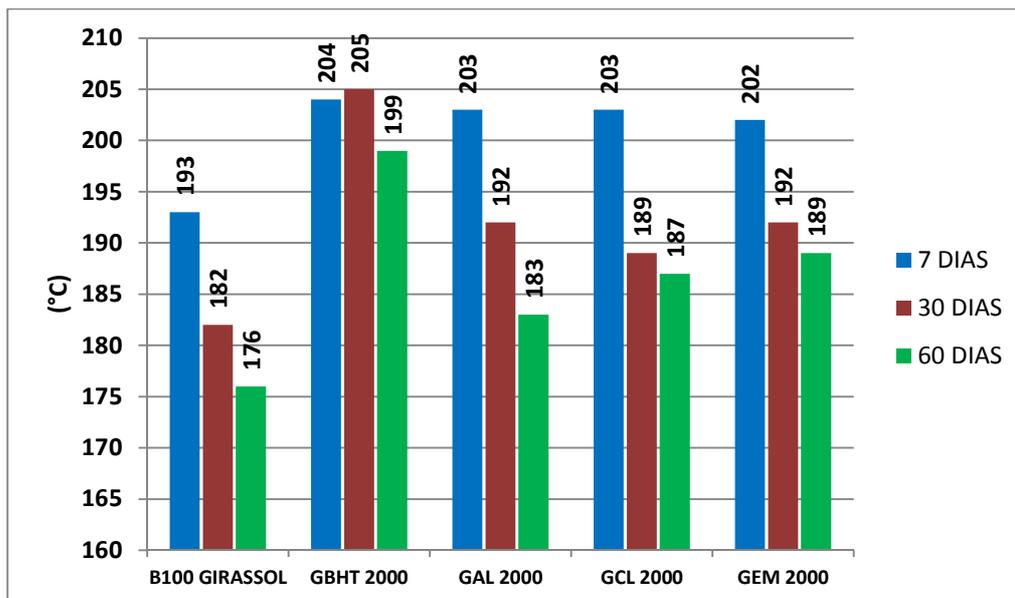


Gráfico 16 –  $T_i$  do B100 de girassol com aditivos (2.000 mg/L) na condição II.

A amostra com BHT assim como ocorreu com a adição de 1.000 mg/L foi a que apresentou maior estabilidade, pois os valores do índice de acidez e de Ti sofreram as menores variações no decorrer no dos 60 dias do experimento, apresentando variações máximas do índice de acidez de 0,85 mg KOH/g e de 7 °C comparado aos valores iniciais do B100 de girassol puro. A eficiência no poder de inibição do BHT manteve-se superior aos demais aditivos utilizados, pois até o 30° dia os valores de Ti e do índice de acidez praticamente mantiveram-se estáveis.

A amostra com folha de alecrim foi a que apresentou os resultados piores dentre as adições feitas com extrato vegetal pois as variações entre o índice de acidez e Ti foram as maiores apresentadas neste experimento com uma variação do índice de acidez com cerca de 13,61 mg KOH/g de amostra e de Ti igual a 23°C.

A amostra com extrato de laranja apresentou resultados intermediários entre as adições feitas com extrato de alecrim e erva mate, apresentando a amostra com erva mate os melhores resultados, ou seja, menor variação do índice de acidez (10,28 mg KOH/g) e queda de Ti em torno de 17 °C. A relação maior índice de acidez acompanhada de maior queda de Ti foi mantida para todas as amostras estudadas.

## 5 CONCLUSÃO

- A melhor técnica para a obtenção dos extrato vegetais concentrados foi a extração Soxhlet;
- Não foi observado efeito antioxidante nos biodieseis aditivados com folhas de alecrim e erva mate em condições estáveis e menos suscetíveis a oxidação, por um período de 90 dias;
- O perfil das curvas TGA dos biodieseis de canola e girassol aditivados com folhas de alecrim e erva mate e do biodiesel de canola com extratos das folhas de alecrim, casca de laranja e erva mate foi semelhante quando expostos a temperatura ambiente;
- Valores do índice de acidez e o perfil da curva TGA indicam que as amostras B100 de canola e de girassol expostas a condição II, sofreram oxidação.
- Amostras B100 de canola expostas a condição II indicam que o extrato da casca da laranja na concentração 2.000 mg/L apresenta o melhor comportamento antioxidante;
- Amostras B100 de girassol expostas a condição I indicam que o extrato da casca de laranja (ambas concentrações), apresenta o melhor comportamento antioxidante;
- As amostras B100 de girassol expostas a condição II, indicam que o extrato de erva mate na concentração 2.000 mg/L, apresenta o melhor comportamento antioxidante;
- Os extratos vegetais estudados apresentaram ação antioxidante, porém nenhum superou a ação antioxidante do BHT;

- Em todos os casos estudados foi observado que a medida que os valores do índice de acidez aumentavam o valor de  $T_i$  diminuía.

## REFERÊNCIAS

ADITIVOS E INGREDIENTES. Vegetais, frutas, ervas, especiarias e chás. **Antioxidantes Naturais**. Disponível em: < [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/129.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/129.pdf)>. Acesso em: 20 abr 2013.

ANAGNOSTOPOULOU, M. A.; KEFALAS, P.; KOKKALOU, E.; ASSIMOPOULOU, A. N.; PAPAGEORGIOU, V. P. Analysis of antioxidante compounds in sweet orange peel by HPLC-diode array detection-electrospray ionization mass spectrometry. **Biomedical Chromatography**, v. 19, p. 138-148, 2005.

ALBULQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2006.

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGINATO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of Rosemary and orégano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, 2000.

ANTUNES, J. M. **Canola: crescimento limitado pela falta de sementes**. Embrapa no Brasil e no exterior, 2013. Disponível em: < <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2013/abril/3a-semana/canola-crescimento-limitado-pela-falta-de-sementes/?searchterm=óleo%20de%20canola>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

AUMENTO na produção de biodiesel exigirá novas matérias-primas. In: Portal Brasil. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2012/11/06/aumento-na-producao-de-biodiesel-exigira-novas-materias-primas>>. Acesso em: 20 jan. 2013.

AZEVEDO, B. C. **Modelagem da extração multiestágio e contracorrente aplicada à cana-de-açúcar**. 77 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 1996.

BANDEIRA, C. F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá – SP, 2011.

BARRERA-ARELLANO, C.; RUIZ-MÉNDEZ, V.; VELASCO, J.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, C. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 82. p. 1696-1702, 2002.

BIODIESEL no Brasil. In: Portal Biodieselbr. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2013.

BORSATO et al. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

BRAGA, E. A. S. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de Tilápia**. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE, 2012.

CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2011.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2008.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 25 abr 2013.

CHAI, M. **Thermal decomposition of methyl esters in biodiesel fuel: Kinetics, Mechanisms and Products**. 193f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Escola de Energia, Meio Ambiente, Biológicas e Engenharia Médica – Universidade de Engenharia e Ciência Aplicada. 2012.

COIMBRA et al. Aplicação de extrato de alecrim em óleo de soja e sua relação com o perfil lipídico *in vivo*. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 18, n. 3, p. 309-314, 2007.

COLLARES, D. G. **Mercado do girassol está crescendo no Brasil**, diz pesquisador da Embrapa em evento no Espírito Santo. 2012. Embrapa no Brasil e no exterior. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2012/julho/3a-semana/mercado-do-girassol-esta-crescendo-no-brasil-diz-pesquisador-da-embrapa-em-evento-no-espírito-santo/?searchterm=óleo%20de%20canola>>. Acesso em: 20 abr. 2013.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2006.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DUTRA, F. L. G; HOFFMANN-RIBANI, R. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante estacionamento da erva mate. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 119-123, 2010.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

FERRUA, F. Q. **Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2001.

FRANKEL, E. N.; HUANG, S. W.; AESCHBACH, R.; PRIOR, E. Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol and rosmarinic acid in bulk oil and oil-in-water emulsion. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 131-135, 1996.

FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1925-1941, 2000.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2006.

GENENA, A. K. **Extração e caracterização do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): estudo de sua ação antioxidante**. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2005.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GONÇALVES, R. M. F. **Estudo da inibição de tripsina por compostos fenólicos isolados de fontes naturais. Efeito antinutricional de bebidas comuns**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ciência e Segurança Alimentar) – Escola de Engenharia – Universidade do Minho. Portugal, 2007.

GUIMARÃES, I. M. G. **Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto. Portugal, 2011.

JACQUES, R. A. **Caracterização química da erva mate (*Illex paraguariensis*): aplicação de diferentes processos de extração e influência das condições de plantio sobre a composição química**. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2005.

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

JÚNIOR, M. R. M.; PASTORE, G. M. Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 382-387, 2007.

JUSTO, O. R.; MORAES, A. M.; BARRETO, G. P. M.; MERCADANTE, A. Z.; ROSA, P. T. V. Avaliação do potencial antioxidante de extratos ativos de plantas obtidos por extração com fluido supercrítico. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1699-1705, 2008.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, v. 31, n. 7, p. 671-701, 1996.

KANAZE, F. I.; TERMENTZI, A.; GABRIELI, C.; NIOPAS, I.; GEORGARAKIS, M.; KOKKALOU, E. The phytochemical analysis and antioxidant activity assessment of orange peel (*Citrus sinensis*) cultivated in Greece-Crete indicates a new commercial source of hesperidin. **Biomedical Chromatography**. v. 23, p. 239-249. 2008.

KNOTHE, G.; STEIDLEY K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **FUEL**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.

KOH, M. Y.; GHAZI, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2240-2251, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250-256, 2006.

LIMA, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. 2008.

LOPES, R. M.; OLIVEIRA, T. T.; NAGEM, T. J.; PINTO, A. S. Flavonóides. **Biociência**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2000.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **VOGEL**. Análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488p.

MÜLLER, P. S. **Microencapsulação do óleo essencial de laranja**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2011.

NEFF, W.E.; MOUNTS, T.L.; RINSCH, W.M.; KONISHI, H. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, n. 2, p. 163-178, 1993.

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. **Melhor dose e dose econômica de TBHQ nos óleos de milho e canola**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP. 2003.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 173 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. Lorena – SP, 2010.

PALLEROS, D. R. **Experimental Organic Chemistry**. Santa Cruz: John Wiley, 1999. 836 p.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1196, 2008.

PEREIRA, M. G. **Aplicação de antioxidantes naturais em carne mecanicamente separada de ave**. 128 f. Dissertação (Mestra em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Centro de Ciências Rurais – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS. 2009.

PRADO, A. **Composição fenólica e atividade antioxidante de frutas tropicais.** 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP. 2009.

RAMALHO, V. C. **Ação antioxidante de  $\alpha$ -tocoferol e extrato de alecrim em óleo de soja submetido à termoxidação.** 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto – SP, 2005.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n° 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMPIN, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos à partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de *Thermomyces lanuginosus* (LIPOZYME TL IM).** 263 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP, 2007.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja.** 153 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2012.

SATO, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. Supercritical fluid extraction on semibatch mode for the removal of terpene in citrus oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 35. p. 1906-1911, 1996.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Chemical Brazilian Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2005.

TOMM, G. O. Situação em 2005 e perspectivas da cultura de canola no Brasil e em países vizinhos. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento Online.**

Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p\\_bp26\\_1.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p_bp26_1.htm)>. Acesso em: 20 jan. 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. **Extração de Eugenol**. Experimento 10 – Destilação por arraste à vapor. Disponível em:<<http://www.qmc.ufsc.br/organica/exp10/arraste.html>>. Acesso em: 10 jul. 2013.

VIANA, M. M. **Inventário do ciclo de vida do biodiesel etílico do óleo de girassol**. 237 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2008.

VILA, F. C. **Identificação dos flavonóides com atividade antioxidante da cana de açúcar (*Saccharum officinarum* L.)**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos – SP, 2006.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**. v. 23. n° 2. p. 141-149, 2008.

ZÁCARI, C.Z. **Estabilidade oxidativa de óleo extra-virgem de castanha do Pará com ervas aromáticas antioxidantes**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP, 2008.

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2159-2175, 2012.