



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de Doutorado

***AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO
DO ÓLEO DE AMENDOIM (*Harachis hypogaea*) DURANTE
ARMAZENAMENTO***

Luzenir Monteiro Pinto

João Pessoa - PB
agosto/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

***AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO
DO ÓLEO DE AMENDOIM (*Harachis hypogaea*) DURANTE
ARMAZENAMENTO***

Luzenir Monteiro Pinto

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos
Prof^ª. Dr^ª. Neide Queiroz

João Pessoa - PB
agosto/2013

P659a Pinto, Luzenir Monteiro.
Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel obtido do óleo de amendoim (*Harachis hypogaea*) durante armazenamento / Luzenir Monteiro Pinto.-- João Pessoa, 2013.

113f. : il.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Neide Queiroz

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Biodiesel de amendoim. 3. Estabilidade oxidativa de armazenamento. 4. Antioxidantes - eficiência.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

**Avaliação da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel
Obtido do Óleo de Amendoim (*Harachis hypogaea*)
Durante Armazenamento.**

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Neide Queiroz
2ª. Orientadora



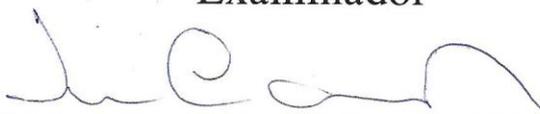
Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
Examinador



Profa. Dra. Adriana Almeida Cutrim
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

DEDICO

Ao meu Deus misericordioso amado pai celestial.

Aos meus pais Lourival (*in memoriam*) e Martinha pelo exemplo de vida e dedicação à família.

As minhas irmãs Marina, Lourimar, Débora e Leanne.

Aos meus irmãos Lourival e Lourivaldo.

Aos meus sobrinhos: Adriano Érick, Bruna Carla, Aline Bianca, Cristian, Lucas, Luan e o pequeno Dimitri, jóias preciosas incorporadas ao meu tesouro.

Ao casal amigo Galvão e Alcinda.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Pai celestial, Deus supremo, fonte de toda sabedoria e criador de todas as coisas existentes aqui na terra.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram nos momentos de decisões e que sempre estiveram ao meu lado, nunca deixando desistir de nenhum caminho até então percorrido.

Ao professor. Dr. Antônio Gouveia de Souza, por ter concedido a chance e oportunidades para a realização deste trabalho e que não mediu esforços para me ajudar. Agradeço com os mais sublimes apreços pela sua preocupação e pelo pai amoroso, zeloso e preocupado que sabe ser, quando repreende nas horas certas. Agradeço de todo o meu coração, ao pai celestial, por ter deixado que ele cruzasse em meu caminho profissional, onde expressei os mais sinceros reconhecimentos pela sua orientação segura, amizade sincera e pelo amigo companheiro que sabe ser. A sua contribuição foi de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Fernando Carvalho Silva pela sua amizade e suas valiosas sugestões, fruto de sua experiência profissional;

A Professora Dra. Iêda que ao término deste trabalho com sua experiência e conhecimentos além de profissionalismo muito me ajudou com suas sugestões seguras, onde tive a imensa sorte de ter compartilhado dos seus conhecimentos.

À Professora Dra. Neide, pela grande colaboração nos resultados finais deste trabalho;

À professora Dra. Antônia Lúcia na ajuda do extrato etanólico para complementação deste trabalho;

Ao Professor Dr. José Régis de Botelho (*in memoriam*), que tive o privilégio de conhecê-lo e desfrutar de sua companhia.

Ao Professor Dr. Soledade pela troca de experiências, pelas proveitosas discussões e pelo convívio agradável.

Aos Professores Dr(s). José Rodrigues Filho e Ary pelas inúmeras contribuições e trocas de experiências as quais me serão muito proveitosas nesta caminhada.

À minha amiga Andrea ("mim irmã"), pela sua amizade sincera e verdadeira. "Quem acha um amigo acha um tesouro".

À minha amiga Kiki (Kiany) pela sua presteza, dedicação, competência e sincera amizade e a quem sempre recorria na ajuda dos experimentos de laboratório. A sua contribuição neste trabalho, é inesquecível.

À Cida (Aparecida) pela sua ajuda, lealdade, participação e por termos estado juntas durante os estudos de biodiesel. Meu sincero, muito obrigada!

À Djá (Djavânia) que sempre está pronta a nos ajudar quando solicitada com a sua maior presteza.

À Eide (Cleidiana) na ajuda do preparo dos extratos e a Sara pelas pernoitadas no laboratório.

À Karlene, Naty, Hilton, Maya, Antônio Carlos, Milena e Sérgio que sempre estiveram presentes na realização dos experimentos para obtenção do biodiesel.

Ao seu Sandro e aos colegas que estiveram comigo nesta caminhada e que muito me ajudaram no decorrer deste trabalho.

À Geuza e seu marido que me acolheram em sua casa num momento muito difícil da minha vida. Sou eternamente grata!

A todos os colegas do Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB (LACOM) pelo acolhimento recebido, em especial aos amigos Manoel, Marcus Aurélio e Andréa Hebron. Exemplos de competência e solidariedade.

Aos técnicos do LACOM, Lúcia, Rogério e a Dra. Evaneide pela realização das análises, troca de experiência e pelo companheirismo e amizades conquistadas.

Aos supervisores do LACOM Dr. Raul e Dra. Nataly pelas proveitosas discussões, transmissão do grande conhecimento em instrumentação, troca de experiência e pelo companheirismo.

Aos colegas do grupo de biodiesel, Alex, Lécia, Rebeca, Verônica, Pedro, João, Jefferson, Hebert, Márcia, Verônica, Andinho meu menino de ouro, Anderson do Peixe, André, Pedro, Cristiano, Poliana, Cassandra e Thiago pelo companheirismo e convívio agradável.

Aos professores do LACOM e do Núcleo de Biodiesel, pela convivência e companheirismo.

Às professoras, Dra(s) Marta Maria e Marta Célia, pelas suas prestações de companheirismo e amizade sincera.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial a Professora Dra. Regiane, a Marcos Pequeno e a Glória e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

À UFPB por ter me dado a chance para a realização deste trabalho.

"Não negue o bem àqueles a quem é devido, quando estiver no poder da tua mão fazê-lo".

(Provérbios 3:27)

"O homem não pode receber nem uma única coisa a menos que lhe seja dado do céu."

(João 3:27)

Título: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel obtido do óleo de amendoim (*Harachis hypogaea*) durante armazenamento

Autora: Luzenir Monteiro Pinto

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Neide Queiroz

Resumo

O biodiesel, mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, sofre durante armazenamento oxidação, devido à degradação dos ésteres insaturados, quando em contato com oxigênio atmosférico ou mudanças de temperaturas e umidade. No biodiesel de amendoim, o oleato e o linoleato representam mais de 80% do total de ésteres, sendo os principais determinantes da sua qualidade. Neste trabalho, biodieseis metílico e etílico foram armazenados e estudados durante 12 meses em estufa a 43 °C, e a sua estabilidade oxidativa foi avaliada por meio de ensaios físico-químicos, estabelecidos pela norma ANP: índice de acidez, viscosidade cinemática a 40 °C, massa específica, estabilidade a oxidação a 110 °C. Foi observado que nos cinco primeiros meses de estocagem as amostras mantiveram seus valores de índices de acidez, viscosidade, densidade e umidade concordante ao estabelecidos pela norma. Após cinco meses de armazenamento os biodieseis apresentaram comportamentos diferenciados. O biodiesel metílico aumentou seus valores de índice de acidez, viscosidade, umidade em relação ao etílico, mostrando que o seu processo de degradação foi mais pronunciado. Foi observado a estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim, sem armazenamento e armazenado, usando as técnicas Rancimat, PDSC e PetroXY: Também foram verificados ensaios preliminares sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim, sem armazenamento e aditivados com os antioxidantes: α -tocoferol, terc-butil hidroquinona (TBHQ) e extrato etanólico de chá verde (EECV) usando as técnicas Rancimat e PDSC. A adição dos antioxidantes melhorou a estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim. A ordem de eficiência dos antioxidantes foram TBHQ > EECV > α -tocoferol.

Palavras-Chave: Biodiesel de amendoim, Estabilidade oxidativa de armazenamento, antioxidantes.

Title: Evaluation of the oxidative stability of biodiesel from peanut (*Harachis hypogaea*) during storage

Author: Luzenir Monteiro Pinto

Advisor: Prof^a. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos

2º Advisor: Prof^a. Dra. Neide Queiroz

ABSTRACT

Biodiesel, mixture of alkyl esters of long chain fatty acids, is oxidized during storage, due to the degradation of the unsaturated esters when in contact with oxygen from atmosphere or due to changes of temperature and humidity. In peanut biodiesel, oleic and linoleic esters represent more than 80 % of the total ester amount determining the biodiesel quality. In this work, ethylic and methylic biodiesels were stored for 12 months of storage in oven at 43 °C and their oxidative stability were evaluated by physico-chemical analysis, established by the ANP standard: acidity index, kinematic viscosity at 40 °C, specific mass, oxidation stability at 110 °C. During the five months of storage, values of acidity index, viscosity, specific mass and humidity were in agreement to the limits established by the standard. After that, biodiesels presented different behaviors. The methylic biodiesel had higher values of acidity index, viscosity, humidity than ethylic one, indicating that a higher degradation occurred. Preliminary essays related to the oxidative stability of peanut biodiesel containing the antioxidants: α -tocoferol, terc-butyl hidroquinona (TBHQ) and green tea ethanolic extract (GTEE) were done, using Rancimat and PDSC. The antioxidant addition improved the oxidative stability of peanut biodiesel. The efficiency order of the antioxidants was TBHQ > EECV > α -tocoferol.

Keywords: *peanut Biodiesel, stability oxidative of storage, antioxidant.*

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 - OBJETIVOS.....	19
2.1 - Objetivo Geral.....	19
2.2 - Objetivos Específicos	19
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 – A produção de oleaginosas no Brasil.....	21
3.2 - Amendoim (<i>Harachis hypogaea L.</i>).....	24
3.2.1 – Óleo de amendoim	27
3.3 – Biodiesel	29
3.3.1 – Síntese de biodiesel	30
3.3.2- Biodiesel de amendoim.....	34
3.3.3 - Estabilidade Oxidativa	36
3.3.4 – Estabilidade oxidativa durante o Armazenamento	42
3.4 – Antioxidantes.....	47
3.4.1 – Antioxidantes adicionados a biodieseis.....	51
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 – Caracterização do Óleo.....	55
4.1.1- Índice de Acidez	55
4.1.2 - Índice de Peróxido.....	56
4.1.3 - Índice de Saponificação.....	57
4.1.4 – Determinação de Umidade (Karl Fischer).....	58
4.1.5 - Índice de Iodo (Método Wijs).....	59
4.1.6 - Análise espectroscópica do óleo na região do infravermelho.....	59
4.2 – Obtenção e Caracterização do Biodiesel.....	60
4.2.1- Caracterização Físico-Química do Biodiesel	62
4.2.2 - Caracterização Química do Biodiesel	63
4.2.3 - Propriedades de fluxo a frio.....	64
4.3 - Armazenamento do Biodiesel a 43 °C	65
4.4 - Estudo da Estabilidade Oxidativa	65
4.4.1 - Método Rancimat (EN 14112).....	65
4.4.2 - Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) ..	66
4.4.3 - Determinação do tempo de oxidação usando PetroOXY	66
4.5 – Adição dos Antioxidantes ao Biodiesel	67
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 – Caracterização do Óleo de Amendoim	69
5.2. Caracterização do Biodiesel	70
5.3 – Armazenamento do Biodiesel e Estudo da Estabilidade oxidativa.....	74

5.4 – Adição de Antioxidantes ao Biodiesel.....	86
5.4.1- Otimização da Concentração de Antioxidante	86
5.4.2 - Estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim aditivado	88
6 – CONCLUSÃO.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO – 01	104
ANEXO - 02.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Percentual de distribuição das oleaginosas nas regiões do Brasil. (Fonte: CONABE/2010)	23
Figura 3.2 - Planta e semente de amendoim (<i>Harachis hypogaea</i>).	24
Figura 3.3 - Produção anual de amendoim nas regiões brasileira.	26
Figura 3.4 - Variedades de sementes de amendoim plantadas na região Nordeste: a) BR-1 b) BRS-151-L7 c) BRS-Havana.	26
Figura 3.5 - Sementes de amendoim branco rasteiro para produção de biodiesel	26
Figura 3.6 - Esquema geral da reação de transesterificação.	31
Figura 3.7 - Mecanismo da reação de transesterificação em meio básico (adaptação: DERMIBA, 2005).	32
Figura 3.8 - Etapa inicial e começo da propagação com formação do peróxido.	38
Figura 3.9 - Representação esquemática da etapa de propagação para um éster oleato.	39
Figura 3.10 - Representação esquemática da etapa de propagação para um éster linoleato, reação de autoxidação (SOLOMONS, 2006).	40
Figura 3.11 - Mecanismo geral para a reação de fotoxidação.....	42
Figura 3.12 - Ensaio da estabilidade à oxidação e curva típica obtida durante o ensaio.....	46
Figura 3.13 - Mecanismo de ação para os antioxidantes primários (adaptação de JORGE e RAMALHO, 2006).	48
Figura 3.14 - Estruturas químicas para os antioxidantes sintéticos: PG, TBHQ, BHA e BHT.	49
Figura 3.15 – Estrutura química de antioxidantes naturais encontrados nos óleos vegetais (adaptação de BRANCO e TORRES, 2011).....	50
Figura 4.1 - Lavagem do biodiesel através do sistema de borbulhamento.	61
Figura 5.1 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o óleo de amendoim.	70
Figura 5.2 - Espectro na região de infravermelho para o BMA e BEA.	74
Figura 5.3 -Cromatograma obtido por CLAE com padrão de α -tocoferol e do óleo.	76
Figura 5.4 - Cromatogramas obtidos para o óleo e para o biodiesel metílico de amendoim	77
Figura 5.5 – Cromatogramas obtidos para o óleo e para o biodiesel etílico de amendoim.	77
Figura 5.6 - Viscosidade cinemática das amostras BMA e BEA armazenadas em estufas a 43 °C.	79
Figura 5.7 - Determinação das massas específicas das amostras de biodiesel armazenadas em estufa a 43 °C.	80
Figura 5.8 - Índice de acidez das amostras de BMA e BEA armazenadas em estufa a 43°C durante 12 meses.....	81
Figura 5.9 - Determinação da umidade durante os 12 meses de armazenamento a 43 °C, usando Karl Fischer.	82
Figura 5.10 - Monitoramento da estabilidade oxidativa das amostras BMA e BEA armazenadas em estufa durante 12 meses usando o teste Rancimat.	83
Figura 5.11 - Curvas P-DSC das amostras de biodiesel de amendoim, (a) antes do armazenamento a 43 °C; (b) depois do armazenamento por 12 meses.	85
Figura 5.12 - Determinação da estabilidade oxidativa do BEA a diferentes concentrações de antioxidantes.....	88
Figura 5.14 - Determinação da estabilidade oxidativa dos biodieseis em diferentes concentrações de antioxidantes.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Produção em média de oleaginosas.....	23
Tabela 3.2 - Composições de ácidos graxos do óleo de amendoim.	28
Tabela 3.3 - Comparação entre os processos de transesterificação rotas metílica e etílica.	33
Tabela 5.1 - Principais ácidos graxos presentes no óleo de amendoim.	69
Tabela 5.2 - Propriedades físico-químicas do óleo de amendoim.	69
Tabela 5.3 - Composição dos principais ésteres de ácidos graxos no BMA e BEA.	71
Tabela 5.4 - Propriedades físico-químicas do BMA e BEA, sem aditivos.	73
Tabela 5.5 - Composição dos principais ésteres de ácidos graxos no BMA e BEA.	75
Tabela 5.6 - Teores de α -tocoferol no óleo de amendoim e das amostras de biodiesel sem armazenamento.	75
Tabela 5.7 - Determinação de estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel do BMA e BEA armazenadas a 43 °C, durante 12 meses.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIOVE – Associação brasileira de óleos vegetais

AOCS – American Oil Chemist's Society

A• - Radical inerte

BHA – Butil Hidroxi Anisol

BHT - Butil Hidroxi Tolueno

BMA – Biodiesel metílico de amendoim

BEA – Biodiesel etílico de amendoim

BMC – Biodiesel metílico de canola

C - Concentração

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CEN – Comitê Europeen de Normalisation

CG/EM – Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectro de Massa

DTBHQ -2,5 -di-terc-butil-hidroquinona

EN - Normalização Européia

EECV – Extrato Etanólico de Chá Verde

Eq - Equivalente

F – Fator de correção

HOO• – Radical peroxila

IA – Índice de Acidez

INT - Instituto Nacional de Tecnologia.

ISO - International Organization for Standardization

IP – Índice de Peróxido

IS – Índice de Saponificação

I.I. - Índice de Iodo

LACOM - Laboratório de Análises de Combustível

MBMTBP – 2,2'-metil-bis-(4-metil-6-terc-butil-Fenol)

m – massa

OIT – Tempo de Indução Oxidativa

p – Peso em grama da amostra
PDA – N,N'-di-sec-butil-p-fenildiamina
PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PF – Ponto de Fluidez
PG – Propil Galato
P.I – Período de Indução
p.m – Peso Molecular
PN - Ponto de Névoa
PY – Pirigalol
ROOH – Hidroperóxido lipídico
ROO• - Radical livre
R• - Radical livre
SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil Fats and Derivates
TBHQ – Terc-Butil Hidroquinona
TG - Termogravimetria
 v_1 – volume inicial
 v_2 – volume final
 α – Alfa
 β –Beta
 γ - Gama
 δ - Delta

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Biodiesel pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, mediante transesterificação de triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos. A cadeia produtiva deste combustível abrange uma ampla gama de matérias-primas e insumos, além de diversos processos de purificação, controle de qualidade, transporte e armazenamento.

O biodiesel, em geral, é menos resistente à oxidação do que o óleo diesel derivado do petróleo. Esse comportamento é devido à presença de cadeias carbônicas insaturadas (estruturas de baixa estabilidade) que, quando degradadas, formam produtos de oxidação prejudiciais ao bom funcionamento dos motores. Os ésteres oleato (C18:1), linoleato e linolenato (C18:3) contribuem na diminuição da estabilidade oxidativa dos biodieseis e os valores para as velocidades relativas de oxidação encontradas na literatura para estes ésteres são: 1 para oléico, 41 para linoléico, 98 para linolênico. A oxidação das cadeias carbônicas é um processo complexo que envolve vários mecanismos, sendo influenciada pela presença de ar, luz, calor, traços de metais e deficiência de antioxidantes.

Apesar de ter sido o primeiro óleo utilizado como combustível, poucos trabalhos reportam o uso do óleo de amendoim como fonte para a síntese do biodiesel. A literatura reporta que biodiesel de amendoim apresenta ésteres de cadeias longas, saturadas que afeta seu desempenho, quando este é usado em regiões de clima frio. Os trabalhos mostram que a técnica de *wintering* melhora as propriedades de fluxo do biodiesel de amendoim. Não foram encontrados trabalhos reportando a sua estabilidade oxidativa ou as transformações durante o seu armazenamento.

Nesse sentido, no presente trabalho foi avaliada a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico e etílico obtido do óleo de amendoim durante seu armazenamento a 43 °C por um período de 12 meses. Assim também como a atividade de 3 antioxidantes frente a sua estabilidade oxidativa.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim obtido pelas rotas etílica e metílico armazenado em estufa (43 °C) por um período de 12 meses, bem como o efeito de antioxidante sintéticos e naturais na estabilidade do biodiesel antes do armazenamento.

2.2 - Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo de amendoim segundo parâmetros físico-químicos, tais como, índice de acidez, umidade e espectroscopia de infravermelho.
- Avaliar algumas propriedades químicas e físico-químicas das amostras de biodiesel puro: segundo alguns parâmetros técnicos adotados pela ANP (Res. 07 de 19/03/2008).
- Avaliar a estabilidade oxidativa a 110 °C do biodiesel metílico e etílico antes e ao longo do armazenamento a 43 °C usando os métodos Rancimat (EN 14112), PetrOXY e PDSC.
- Usar antioxidante na correção da estabilidade oxidativa do biodeisel de amendoim sem armazenamento.

Capítulo 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – A produção de oleaginosas no Brasil

Os óleos são substâncias formadas por moléculas de triacilglicerídeos de cadeias longas. Os ácidos graxos, contidos nessas cadeias, diferem entre si pelo número de insaturações, comprimento das cadeias carbônicas, orientação e da posição das duplas ligações ao longo das cadeias (REDÁ, 2007), sendo que o comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturação são os parâmetros de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais (KNOTHE *et al.*, 2006). As cadeias diferenciadas de ácidos graxos ligadas à molécula de glicerol apresentam características peculiares ao óleo.

Desde 1930, alguns óleos vegetais foram testados como combustíveis alternativos (KNOTHE, 2001), entretanto, estudos mostraram que a alta viscosidade, baixa volatilidade e elevado ponto de névoa dos óleos restringem o seu uso direto em motores a diesel (REDÁ, 2007; KAYA, 2009). A utilização direta de óleo em motor de compressão pode ocasionar a carbonização na cabeça do injetor, resistência à injeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do lubrificante, perda da potência de combustão, polimerização dos triacilglicerídeos, que elevam a formação de depósitos de carbono no motor (KNOTHE, 2001). Ácidos graxos livres, água e impurezas, presentes nos óleos, também restringem seu uso em motores do ciclo diesel (PIGHINELLI, 2007).

O óleo de amendoim foi um **dos** primeiros óleos a ser testado como combustível. Rudolf Diesel desenvolveu um motor originalmente onde funcionou à base de óleo de amendoim. Atualmente o óleo de amendoim continua sendo usado como combustível nas galerias subterrâneas para iluminação das minas (WUST, 2004).

O Brasil detém a maior diversidade biológica do mundo (Floresta Amazônica, Mata Atlântica, Caatinga e Cerrado), com uma flora estimada de 50.000 a 60.000 mil espécies. A sua diversidade permite várias opções de oleaginosas para geração de energia, a partir do biodiesel. Essa possibilidade é bastante

restrita na Europa, que depende de poucas espécies como canola e beterraba e nos Estados Unidos como a soja e o milho (TRZECIAK *et al.*, 2008).

No Brasil, sendo a variedade muito grande, o maior desafio é escolher oleaginosas adequadas para se explorar ao máximo suas potencialidades regionais. A lista de espécies possíveis é superior a cem, das quais pelo menos dez apresentam boa potencialidade para domesticação e futura exploração comercial. Existem ainda algumas espécies que requerem maior estudo e desenvolvimento de melhores tecnologias de produção e de industrialização (CÂMERA, 2006). Outras oleaginosas estão aptas, à espera de projetos que invistam em sua expansão. Algumas espécies potencialmente produtoras de óleos, como algodão, amendoim, canola, girassol e soja são culturas anuais. A cultura do dendê, mamona e pinhão manso são cultivadas de forma perene e sem auxílio de maquinário. Dessas citadas anteriormente todas produzem a partir do primeiro ano, enquanto que o dendê começa a produzir a partir do sétimo ano e o pinhão manso a partir do quarto ano (SINISCALCHI, 2010).

Nos Estados do Amazonas e do Pará, condições como o clima úmido equatorial, solo fértil de pequena profundidade e elevada taxa de precipitação pluvial que pode ocasionar erosão excessiva, não permitem cultivos anuais. Assim, a produção de oleaginosas vem de palmeiras, com destaque para o dendê. Na região semi-árida que abrange quase todos os Estados do Nordeste e Norte de Minas Gerais, o cultivo de oleaginosas pode se basear em lavoura, sem irrigação, como é o caso da mamona e do algodão. Na região Centro-Oeste e Sudeste são cultivados sementes de oleaginosas como soja, canola e girassol durante todo o ano (TRZECIAK, 2008).

Observa-se, portanto, que o potencial agrícola, geográfico, climático e tecnológico brasileiro para a produção de plantas oleaginosas é imensurável.

A Tabela 3.1 mostra a produtividade média de algumas oleaginosas produzidas no Brasil.

Tabela 3.1 - Produção em média de oleaginosas.

Oleaginosas	Litros/hectares	Média
Dendê/palma	5500 a 8000	6750
Macaúba	3500 a 4000	3750
Pinhão/manso	3000 a 3600	3300
Pequi	2600 a 3200	2900
Babaçu	1500 a 2000	1750
Amendoim	800 a 1200	1000
Girassol	800 a 1200	1000
Colza/canola	650 a 1000	825
Mamona	400 a 1000	700
Soja	400 a 650	525

Fonte: EMBRAPA ALGODÃO, 2011

Em termos absolutos, a produção de oleaginosas, em porcentagens de milhões de toneladas, está distribuída de maneira desigual entre as regiões brasileiras conforme mostra a Figura 3.1.

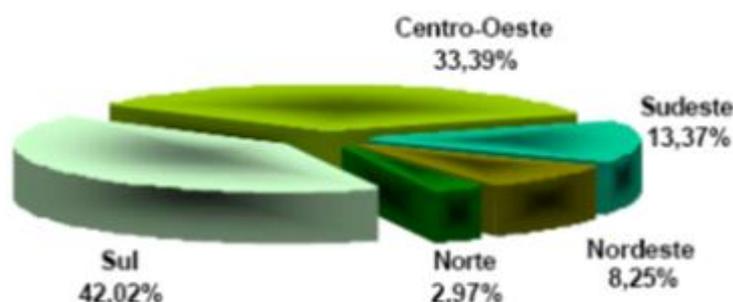


Figura 3.1 – Percentual de distribuição das oleaginosas nas regiões do Brasil. (Fonte: CONABE/2010)

A produção de oleaginosas no Brasil em 2010 ficou estimada em 77 milhões de toneladas. Dessa *produção*, 60 % é derivado da soja, que lidera amplamente a produção nacional. Apesar de seu amplo uso, observa-se uma baixa produtividade dessa oleaginosa por hectare, havendo possibilidade de sua substituição por outras, entre elas o amendoim. Nesse sentido, um aumento na produção de oleaginosas foi observado no Brasil, estando diretamente relacionada à produção de biodiesel (ORGADEM OLEAGINOSAS, 2011).

3.2 - Amendoim (*Harachis hypogaea* L.)

O *Arachis hypogaea* L. é uma planta originária da América do Sul. Nesta espécie, as sementes possuem maior interesse econômico, devido ao seu elevado teor de óleo comestível (BOLONEHZI *et al.*, 2005, e CRIAPLANTAR, 2010). Suas sementes apresentam uma película vermelha ou bege, e suas vagens possuem de 2 a 4 sementes, envolvidas por uma casca rígida com aspecto áspero e rugoso, sendo a parte de maior interesse econômico devido seu elevado teor de óleo (GODOY *et al.*, citado por PITTA, 2008). A vitamina E (Tocoferol), é encontrada em proporções consideráveis no amendoim cru (COPLANA, 2009 e CAMPESTRE, 2010). A Figura 3.2 ilustra a planta assim também como a vagem com suas sementes.

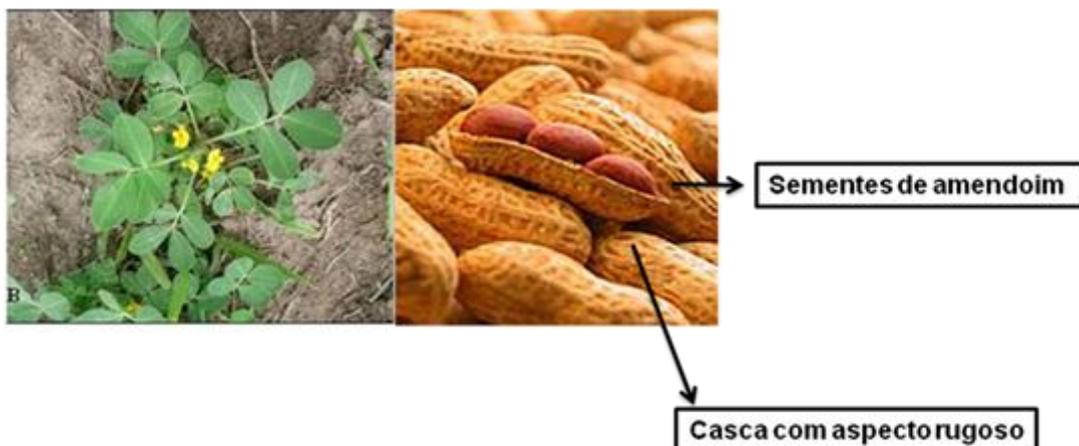


Figura 3.2- Planta e semente de amendoim (*Harachis hypogaea*).

O amendoim é cultivado em mais de 80 países, localizados principalmente em regiões tropicais. Apesar desta ampla adaptabilidade, a produtividade é fortemente influenciada por fatores ambientais, especialmente temperatura, disponibilidade de água e radiação para eficiência da fotossíntese (SINISCALCHI, 2010).

A produção de óleo de amendoim em 2010 e em escala global alcançou 36 milhões de toneladas, tendo como principais produtores a China, a Índia e Estados Unidos (SECEX, 2011).

O Brasil em 2010 exportou 23,5 mil toneladas de óleo de amendoim. A sua produção teve grande importância até o início dos anos 70 ocupando

papel de destaque no suprimento interno de óleo vegetal e na exportação de subprodutos. A prosperidade da cultura foi afetada por vários fatores políticos, tecnológicos e mercadológicos levando à redução do cultivo nacional e modificação do perfil do mercado. São Paulo e Paraná eram responsáveis por 90% da produção nacional, distribuídas de forma a atender a demanda para a alimentação animal, através de farelo e de óleo vegetal para consumo direto ou industrialização de produtos. Foi nessa época que ocorreu a expansão da sojicultura beneficiada por fatores político-econômicos, alterando o perfil da produção e consumo de amendoim no Brasil (FREITAS *et al.*, citado por PIGHINELLI, 2007).

Atualmente o cultivo das sementes de amendoim vem novamente aumentando devido à utilização do óleo de amendoim nos segmentos de cosmética, alimentação, fins medicinais e farmacêuticos e recentemente, em pequena escala, na agroenergia (IBGE, 2010 e JUSRASIL, 2009). Metade da safra produzida de amendoim destina-se ao mercado de alimentos humano "*in natura*" como componentes de iguarias caseiras, 40% é processada pela indústria de confeitaria e 10% à indústria oleoquímica (SANTOS, 2008).

Em termos produtivos, o amendoim brasileiro é cultivado em duas épocas: a primeira é conhecida como safra das águas e representa 75% do volume total correspondendo aos plantios realizados em outubro e novembro nas regiões Sul e Sudeste, na outra safra, o plantio é realizado no mês de março nas regiões Sudeste e Nordeste (SINISCALCHI, 2010). A Figura 3.3 mostra a produção brasileira de amendoim, por região.

O Estado de São Paulo é o maior produtor de amendoim no Brasil, com uma produção de 189,6 mil toneladas de amendoim com cascas na 1^a e 2^a safras em 2010 (EMBRAPA, 2011). A produção brasileira de amendoim com casca vem crescendo. A safra no primeiro semestre de 2011 foi de 300 mil toneladas (CONAB, 2011).

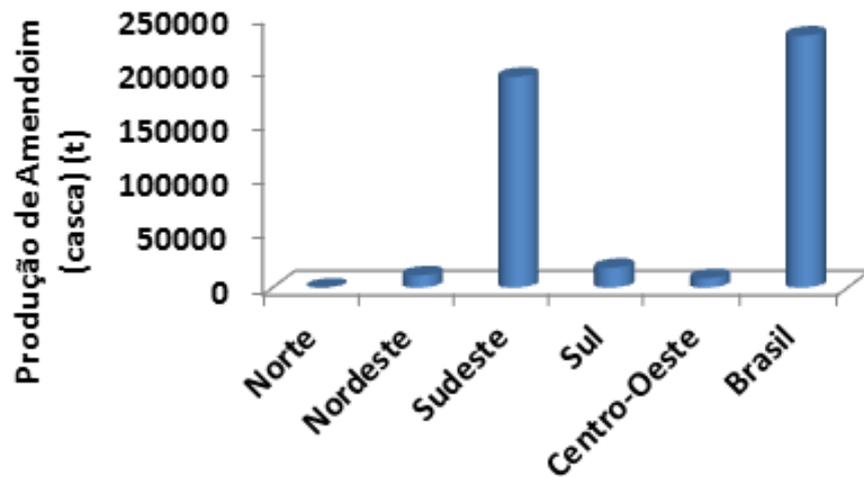


Figura 3.3 - Produção anual de amendoim nas regiões brasileira.
 Fonte: CONAB, 2010.

A EMBRAPA, em âmbito nacional, tem investido no melhoramento genético das sementes de amendoim voltado para a produção de biodiesel, principalmente no tocante ao desenvolvimento de variedades adaptadas ao semi-árido brasileiro (Figura 3.4). A semente desenvolvida pelo projeto “Melhoramento genético”, objetivando o esmagamento, para a obtenção de óleo, não concorre com as cultivares já utilizadas pelo setor alimentício. Esta nova variedade de amendoim foi chamada de BRS-Branco Rasteiro, sendo testada nos Estados do Rio Grande do Norte e Pernambuco. Um dos objetivos desse melhoramento genético é a disseminação da cultura do amendoim na rotação com outras culturas, como a cana-de-açúcar na região Sudeste já em andamento, ou para sistemas consorciados nas regiões Nordeste e Centro-Oeste (EMBRAPA, 2011; JORNAL DA CIÊNCIA, 2010; SANTOS, *et al.*, 2005 e SANTOS *et al.*, 2010).

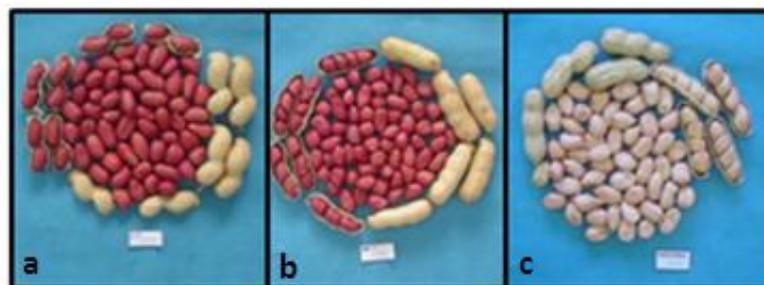


Figura 3.4 - Variedades de sementes de amendoim plantadas na região Nordeste: a) BR-1 b) BRS-151-L7 c) BRS-Havana.
 Fonte: EMBRAPA ALGODÃO, 2011.

O amendoim branco rasteiro (Figura 3.5) tem como principal finalidade a produção de energia, por apresentar 50% de teor de óleo. De acordo com CAVALCANTE (2010), a grande vantagem dessa nova variedade é sua tolerância à seca e doenças folheares, além de não concorrer com o amendoim usado na alimentação como BR-1, BRS-151-L7 e BRS-Havana (PITTA, 2008 e BIOCIÊNICAS, 2007). O seu ciclo produtivo de 115 dias, que possibilita sua adoção tanto no manejo de agricultura familiar quanto no extensivo. A sua resistência à seca facilita seu plantio na região Nordeste (EMBRAPA ALGODÃO, 2011).



Figura 3.5 - Sementes de amendoim branco rasteiro para produção de biodiesel. Fonte: EMBRAPA ALGODÃO, 2011.

3.2.1 – Óleo de amendoim

O óleo de amendoim pode ser extraído das sementes por prensagem mecânica e por solvente (KAYA *et al.*, 2009), sendo que em algumas variedades o rendimento chega a 50% (BOLONEHZI *et al.*, 2005). Apresenta cor amarelo pálido, odor e sabor suaves característicos, seu alto teor de tocoferóis auxilia na sua conservação. Devido às suas características, o óleo de amendoim é usado na indústria pesqueira para o cozimento de sardinha e na indústria farmacêutica e cosmética. O óleo também é usado como lubrificante. Em 2010, o Brasil exportou 23,5 mil toneladas de óleo, sendo 18,4 mil toneladas para a Itália e, para a China 2 mil toneladas (ADL: agricultura donegá, 2011).

Para conseguir óleo de boa qualidade e também bom rendimento o amendoim deve ser maduro e seco. Quando colhido antes do momento apropriado é obtido um óleo de baixa qualidade e rico em ácidos graxos livres, cuja correção, para sua entrega ao consumo, é muito cara. O óleo extraído das sementes descascadas, sem película e sem embrião se mostra mais puro e de maior valor comercial (CAMPESTRE, 2010). A Tabela 3.2 mostra a composição do óleo de amendoim.

Tabela 3.2 - Composições de ácidos graxos do óleo de amendoim.

Ácidos graxos	Quantidade de carbonos	Valores de referência (%)
Ácido hexanóico (Palmítico)	C16:0	6,0 – 16,0
Ácido Esteárico	C18:0	6,5 – 13,0
Ácido Oléico (ômega 9)	C18:1	35,0 – 72,0
Ácido Linoléico (ômega 6)	C18:2	13,0 – 45,0
Ácido linolênico	C18:3	0,8 - 1,4
Ácido Araquídico	C20:0	1,0 -3,0
Ácido Eicosenóico	C20:1	0,5 – 2,1
Ácido Behênico	C22:0	1,0 - 5,0
Ácido Erúcido	C22:1	<0,3
Ácido Lignocérico	C24:0	0,5 -3,0

Fonte: ANVISA, 1999.

O teor de ácidos graxo oléico e linoléico presentes no óleo de amendoim são muito próximo ao óleo de canola (PEDERSSETTI, 2008 e MORETTO, 1989). Por sua vez, o óleo de soja apresenta em sua composição teor de ácido linolênico de 6-10% (COSTA, 2008), enquanto no óleo de amendoim esse percentual de ácido linolênico não chega a 2%, o que o torna menos susceptível aos *processos* oxidativos. O óleo de amendoim possui teor de ácidos graxos saturados em torno de 20-25%, maior que os valores normalmente observados em outros óleos, como soja (15%), girassol (11%) e óleo de oliva (14%) (PEDERSSETTI, 2008).

A relação dos teores dos ácidos oléico e linoléico (O/L) pode ser utilizada como parâmetro para avaliar a resistência do óleo à rancificação. Quanto maior a relação O/L maior a capacidade de armazenamento do óleo, sem alteração de sua qualidade sendo essa a relação determinante da vida de prateleira dos óleos. O óleo de amendoim apresenta ainda vantagem de

ser livre de fosfatídeos e outros componentes não-oleosos que estão presentes em outros óleos (MARTIN *et al.*, 2007).

3.3 – Biodiesel

De modo geral, biodiesel é definido pela “*National Biodiesel Board*” dos Estados Unidos da América como derivado mono-alquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão, ou seja, motor do ciclo diesel (BRANDÃO, 2007 e CRESTANA, 2005).

O biodiesel se encontra registrado como combustível e como aditivo para combustível na Agência de Proteção Ambiental (*Environment Protection Agency – EPA*) dos Estados Unidos da América. Pode ser usado como combustível puro (B100), ou como uma mistura que pode variar de 5% (B5) a 20% (B20) de biodiesel no diesel. Em baixas proporções (1 a 4%) é considerado como um aditivo. Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel possui as seguintes características (CHAVES, 2008):

- (a) é livre de enxofre e aromático;
- (b) tem elevado número de cetano;
- (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%;
- (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional.

A escolha de uma melhor oleaginosa para a produção do bicomcombustível está relacionada às características das plantas, como a adaptação destas a cada região além de preço, oferta e disponibilidade. Porém todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel (ARAUJO *et al.*, 2008; ADL- AGRICULTURA DONEGÁ, 2011).

De acordo com CRESTANA (2005) as espécies de vegetais mais cultivadas para a produção de biodiesel no mundo são canola, soja, mamona e pinhão manso. No Brasil, a soja representa 82% da matéria-prima usada

para a produção do biodiesel, enquanto o sebo representa 14%. Outras oleaginosas, como algodão e pinhão manso, possuem menor participação.

As sementes de amendoim têm potencial para substituir a soja na extração de óleo para fabricação de biodiesel, uma vez que algumas variedades produzem até 50% de óleo, bem acima dos 20% produzidos pela soja.

O Brasil está entre os quatro maiores produtores de biodiesel no mundo, estando na sua frente, a Alemanha, os Estados Unidos e a Malásia (SECEX, 2011). No Brasil a produção de biodiesel em 2010, totalizou 5.256 milhões de m³/ano e nos dois primeiros meses de 2011 a produção alcançou 5.609 milhões de m³ (ANP, 2011).

3.3.1 – Síntese de biodiesel

O óleo pode ser convertido em biocombustível. Transesterificação é o processo utilizado para a produção de biodiesel e consiste em uma reação química entre o triacilglicerídeo e um álcool, da qual resulta um novo éster e a glicerina. Pode ser catalisado por ácido ou base, usando o processo catalítico homogêneo ou heterogêneo (DEMIRBA, 2005 e MACEDO, 2004).

A estequiometria da reação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerídeo para fornecer 3 mols dos ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina. O processo global compreende uma sequência de 3 reações consecutivas e reversíveis em que monoglicerídeos e diglicerídeos são produtos intermediários (CHAVES, 2008). A Figura 3.6 mostra o esquema geral de obtenção do biodiesel, através da reação de transesterificação.

lado, o etanol é menos tóxico que o metanol e produzido em grande escala no país, a partir de fontes renováveis (SCHUCHARDT, 2005). A seleção do processo de produção de biodiesel, pela rota metílica ou etílica deve obedecer aos fatores técnicos, econômicos e ambientais. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol (obtido a partir de fontes renováveis) leva vantagem sobre o metanol (geralmente obtido a partir do petróleo). A Tabela 3.3 mostra a comparação entre o uso de metanol e etanol na produção de biodiesel.

Tabela 3.3 – Comparação entre os processos de transesterificação rotas metílica e etílica.

Metanol	Etanol
Pode ser produzido a partir da biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil.	Se for feito a partir de biomassa (como é o caso de quase toda totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável.
O Consumo de metanol é cerca de 45% menor que a do etanol anidro.	Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.
O custo pela rota metílica é menor que a etílica.	Apresenta azeotropia, quando misturado em água. Com isso, sua desidratação requer maiores gastos energéticos, e investimentos em equipamentos.
Mais reativo.	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a separação.
Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol.	Produção alcooleira no Brasil já está consolidada.
Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo da rota etílica e o consumo de eletricidade é menos da metade.	Produz biodiesel com maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico.
A capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.	Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural.
É mais volátil, apresentando maior risco de incêndios (Chama invisível).	Apresenta menor risco de incêndios.
É bastante tóxico.	Não é tóxico como o metanol.

A produção de Biodiesel é vista como uma importante alternativa à diversificação da matriz energética, tanto brasileira como mundial. A produção deste combustível gera benefícios econômicos, sociais e

ambientais, na medida em que gera emprego e renda, diminui a emissão de gases de efeito estufa, além de aumentar as divisas do país.

3.3.2- Biodiesel de amendoim

Pérez *et al.* (2011), obtiveram biodiesel do óleo de amendoim através da reação de transesterificação usando metanol e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Através da Cromatografia Gasosa analisaram as concentrações dos ésteres saturados e insaturados, assim também como as suas propriedades de fluxos a frio, ou seja, ponto de névoa (PN), ponto de fluidez (PF) e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). Este estudo mostrou que o biodiesel de amendoim apresenta ésteres de cadeias longas e saturadas como araquídico (C20:0), bohênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) e que afetam de forma significativa o seu desempenho, quando este é usado em regiões de climas frios. Através da técnica de *wintering*, que consiste na separação dos ésteres usando diferenças de pontos de solidificação (cristalização/filtração) e metanol como solvente, os cientistas melhoraram as propriedades de fluxo a frio desse biodiesel através da redução das porcentagens dos ésteres de cadeias longas e saturadas do biodiesel de amendoim. Após a técnica de *wintering*, o biodiesel foi analisado usando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados mostraram uma melhora nas propriedades de fluxo a frio. O ponto de névoa (PN) reduziu de 20 °C, para 0 °C, ponto de fluidez (PF) de 15 °C para -6 °C e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) de 17 °C para -8 °C. Com a técnica de *wintering*, o biodiesel de amendoim teve suas propriedades de fluxo a frio semelhantes a outros biodieseis como soja, girassol e colza.

Pighinelli (2010) avaliou o processo de prensagem para extração de óleo de amendoim com casca, utilizando um planejamento experimental. O autor avaliou a influência da temperatura (25 a 110 °C) e teor de umidade (4 a 13,95%) dos grãos e da rotação da prensa (85 a 119 rpm), no rendimento em óleo bruto e também na qualidade do óleo para ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Para a extração do óleo

de amendoim, a melhor condição obtida foi para a faixa de rotação entre 80 e 90 rpm, temperatura entre 40 e 50 °C e teor de umidade entre 8 e 12%, com 95,74% de óleo removido. O biodiesel obtido pela rota etílica, usando óleo de amendoim bruto foi purificado por lavagem com água acidificada, sílica e por destilação e em seguida a qualidade do produto final foi avaliada conforme legislação da ANP. Dos resultados obtidos a destilação foi o melhor método de purificação do biodiesel de amendoim. O maior rendimento alcançado para o biodiesel de amendoim obtido do óleo bruto foi de 96,82% para razão molar de 9:1 e 3% de catalisador.

Kaya *et al.* (2009) extraíram óleo das semente de amendoim usando hexano como solvente com rendimento de 50% (m/m). O óleo bruto foi usado na obtenção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação alcalina usando excesso de metanol. A razão molar para óleo e álcool foi de 1:6 (m/m). Kaya *et al.* (2009) também determinaram as propriedades físico-químicas para o biodiesel de amendoim. Os resultados encontrados mostraram que o biodiesel de amendoim apresentou viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade e número de iodo dentro dos valores estabelecidos pela norma EN 14214. O ponto de fulgor para o biodiesel metílico de amendoim foi de 166 °C, sendo que o valor da norma é de 120 °C, o que é uma garantia para transporte e armazenamento de forma segura. Para o número de cetano, o valor foi de 53,59, o que resulta em uma melhor eficiência durante a sua combustão (a norma exige um valor mínimo de 51). Os valores para ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio mostraram que o biodiesel apresenta uma quantidade elevada de compostos saturados, o que teria contribuído para apresentar ponto de nevoa em 0 °C e ponto de entupimento de filtro a frio em -8 °C.

Davis *et al.* (2009) obtiveram óleo de amendoim de oito diferentes cultivares. Em seguida, o óleo refinado foi usado para obtenção do biodiesel metílico usando KOH como catalisador. Os biodieseis obtidos foram comparados nas suas propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade cinemática e dinâmica e sendo analisados em três diferentes temperaturas de 15, 40 e 100 °C. Os diferentes cultivares apresentam

diferentes propriedades, especialmente nas análises em baixa temperatura, entretanto, não foram observadas correlações lineares entre os perfis dos ácidos graxos presentes nos biodieseis metílicos de amendoim à baixas temperaturas. Foi também medida a temperatura de cristalização dos biodieseis de amendoim, através da Calorimetria Diferencial de Varredura, sendo que a baixa temperatura de cristalização do biodiesel está associada à composição dos ácidos graxos de cadeia longa como C24:0. Também foi feita *wintering* dos biodieseis de modo que a temperatura de cristalização foi melhorada quando comparada com os biodieseis de soja e canola. Os resultados da literatura sugerem a redução das cadeias longas e saturadas para a melhoria no desempenho do biodiesel de amendoim.

Meneghetti *et al.* (2007) obtiveram biodiesel de óleo de amendoim bruto em presença de catalisadores básicos (NaOH) e ácidos como H₂SO₄ empregando metanol e etanol como agentes de alcoólise. Os resultados indicaram que o óleo de amendoim apresentou valores adequados para seu emprego na reação de transesterificação, principalmente no que diz respeito ao índice de acidez, que é um parâmetro bastante importante quando são empregados catalisadores básicos, como hidróxidos e alcóxidos. A catálise básica mostrou-se bem mais eficiente que a catálise ácida.

Não foram encontrados trabalhos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel do óleo de amendoim. Por outro lado, outros biodieseis já foram estudados como os provenientes dos óleos de soja, canola e girassol, (CANDEIA, 2008; LEUENG *et al.*; 2005; FERRARI e SOUZA, 2009).

3.3.3 - Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa constitui um parâmetro de grande relevância para o controle da qualidade do biodiesel, uma vez que o atendimento a esse requisito influi na sua integridade, desde, o momento da sua síntese e purificação, passando pelo de estocagem, distribuição e, finalmente, durante o seu armazenamento e uso (FERRARI *et al.*, 2005).

Garcia *et al.* (2006), por exemplo, compararam a estabilidade oxidativa de 3 diferentes biodieseis: metílico misto de soja (90% soja e

10% nabo forrageiro), biodiesel etílico de soja e biodiesel metílico de palma e dos óleos que constituem sua matéria-prima. Os resultados mostraram que a estabilidade oxidativa dos biodieseis mostrou-se bastante inferior à dos óleos que os originaram. Os resultados do teste de Rancimat para os biodieseis metílico misto e etílico de soja analisados tiveram período de indução (PI) de 3 e 1 hora, respectivamente, a 110 °C, não atendendo às especificações da ANP (mínimo 6 horas a 110 °C). O biodiesel de palma foi o único que apresentou período de indução de 6 horas a 110 °C.

De acordo com as observações de BOBBIO e BOBBIO (2001) a disponibilidade de oxigênio e à presença de ésteres monoalquílicos insaturados são fatores determinantes na estabilidade a oxidação das cadeias carbônicas lipídicas.

De modo geral cadeias de ésteres de ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados e a presença de insaturações favorece os processos oxidativos, sendo então necessário, o controle desse processo, através de substâncias que mantenham essa estabilidade (HAIYNG *et al.*, 2008).

De acordo com estudos já publicados, existem dois caminhos pelos quais os óleos podem sofrer oxidação: autooxidação e fotoxidação (DOMINGOS, 2005).

3.3.3.1 - Autooxidação

A autooxidação lipídica é caracterizada como uma reação em cadeia, que ainda não foi completamente entendida. A oxidação de lipídios pode ser iniciada por espécies endógenas (H_2O_2 , ROOH); radicais ($\cdot O_2$, ROO \cdot , $\cdot OH$) ou por espécies exógenas (1O_2 , O_3) e agentes com radiação (UV; radiação ionizantes ou calor) (SIMIC *et al.*, citado por OLIVEIRA 2003).

A oxidação de ácidos graxos com diferentes graus de insaturações está relacionada ao seu mecanismo de oxidação. A oxidação de substâncias lipídicas é uma reação em cadeia como apresentado a seguir: formação do radical livre, formação do hidroperóxido, decomposição do hidroperóxido e formação de produtos de oxidação. Para que ocorra a autooxidação é

necessária a presença do oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$). O processo é bastante complexo e envolve uma série de radicais livres, em que há a geração de produtos primários, secundários e terciários, e é dividida em 3 etapas bem distintas como já bastante divulgado na literatura: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação, ocorre a formação do radical livre que é estimulado pela presença de substâncias ou espécies suficientemente reativas capazes de abstrair um átomo de hidrogênio a partir de grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), formando o radical livre do carbono, que pode ser estabilizado por ressonância formando um dieno (LIMA *et al.*, 2001). O grupamento metílico adjacente a uma ligação dupla é ativado pelo elétron da dupla ligação, tornando-se um sítio mais vulnerável para o ataque de uma molécula de oxigênio, conforme demonstrado na Figura 3.8.

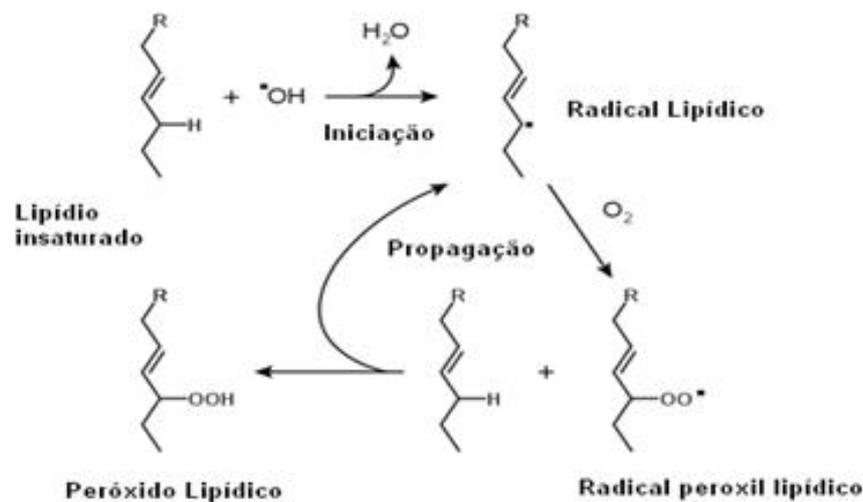


Figura 3.8 - Etapa inicial e começo da propagação com formação do peróxido.

A propagação é caracterizada como uma etapa em que ocorre grande consumo de oxigênio e formação de peróxidos. O radical livre (R^\bullet) reage com o oxigênio do ar, em meio aeróbico, formando o radical peróxido (HOO^\bullet). Este pode abstrair um hidrogênio alílico de outro ácido graxo gerando mais um radical do carbono (R^\bullet). Na propagação, ocorre a formação do hidroperóxido lipídico (ROOH). É uma etapa caracterizada pela formação dos produtos primários, que são os peróxidos e os hidroperóxidos.

Também podem ser formados peróxidos cíclicos, mas isto só ocorre se o radical peroxila (**ROO•**) reagir com uma dupla ligação na mesma cadeia do ácido graxo (LIMA *et al.*, 2001). A Figura 3.9 mostra a etapa de propagação. A Figura 3.9 mostra a etapa de propagação.

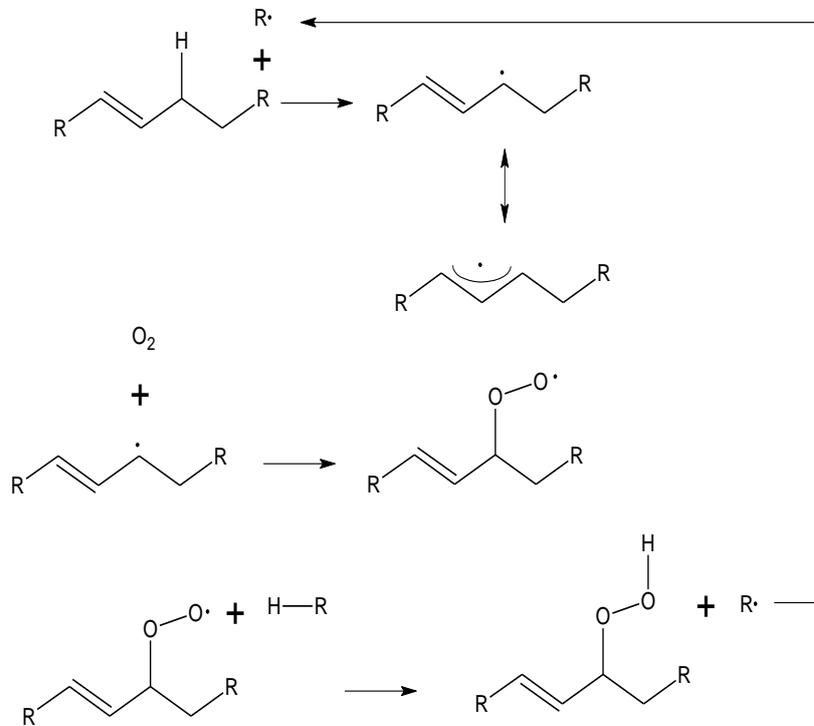


Figura 3.9 - Representação esquemática da etapa de propagação para um éster oleato.

Na etapa de terminação os radicais livres originam os produtos não radicalares, que são produtos estáveis, sendo chamados de produtos secundários de oxidação como os derivados: hidroxil, ceto, cetohidroxil epóxi-hidroxil-ácido (FERRARI e SOUZA 2009).

Cadeias carbônicas monoinsaturadas, diinsaturadas e poliinsaturadas, como as que constituem alguns ácidos graxos de ocorrência natural, como o oléico ($C_{18}:\Delta^9$), linoléico ($C_{18}:\Delta^{9,12}$) e linolênico ($C_{18}:\Delta^{9,12,15}$) são mais susceptíveis à oxidação. Isso ocorre porque, as posições CH_2 -alílicas e *bis*-alílicas, são mais sujeitas à oxidação (KNOTHE, 2007; KNOTHE *et al.*, 2006). A maioria dos diferentes tipos de biodiesel contém quantidades significativas dos ésteres dos ácidos oléico, linoléico e linolênico.

Na Figura 3.10, pode ser vista a etapa de propagação da reação de oxidação para um éster de linoleato.

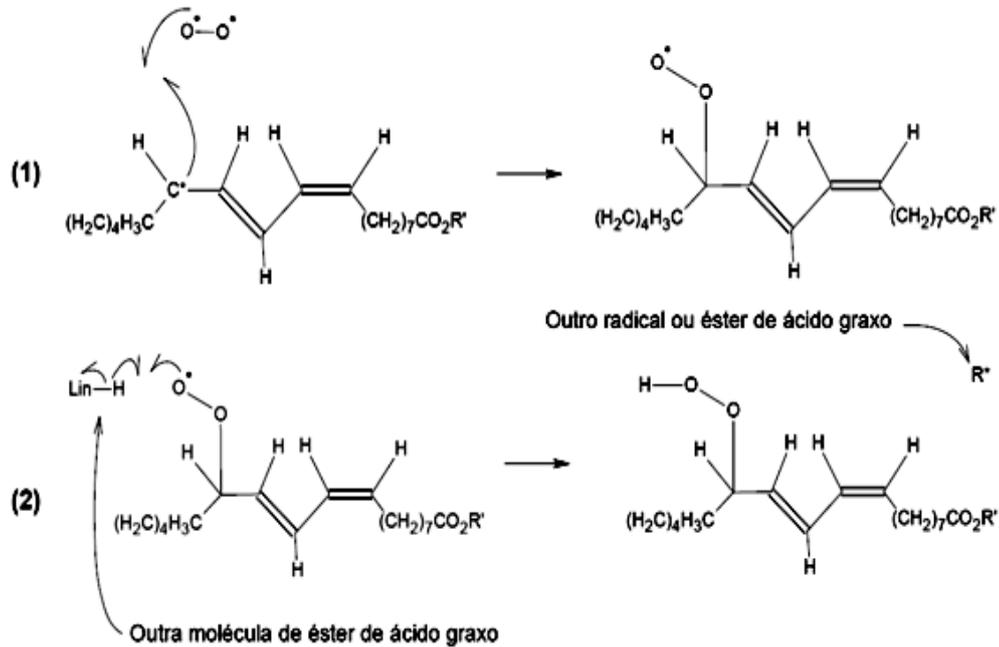


Figura 3.10 - Representação esquemática da etapa de propagação para um éster linoleato, reação de autooxidação (SOLOMONS, 2006).

O processo de autooxidação normalmente exibe um tempo de indução durante o qual a reação global é lenta, seguido por uma etapa mais rápida. De acordo com estudos desenvolvidos por pesquisadores, as cadeias alquílicas monoinsaturadas, como dos ácidos oléico apresentam velocidade de degradação lenta, devidas às posições alílicas terem menores energias (KINNEY *et al.*, 2005). Os valores para as velocidades relativas de oxidação encontradas na literatura são: 1 para oleato, 41 para linoleato, 98 para linolenato (TOLETINO, 2008).

Se os ésteres apresentarem antioxidantes, a etapa de iniciação da reação radicalar será ainda mais lenta, a etapa de propagação será pequena ou a etapa de terminação será prolongada. Óleos vegetais ou biodieseis podem diferir devido à presença de pró-oxidante e antioxidantes naturais. KNOTHE (2007) destaca que a presença de compostos antioxidantes pode retardar a oxidação, mas não preveni-la completamente.

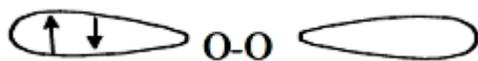
Os produtos de oxidação em cadeias podem gerar uma variedade de compostos oxigenados (aldeído, cetona, ácidos etc.). Duplas ligações podem orientar a reação de polimerização com outros radicais e produzir moléculas

de elevada massa molar, formando, no biodiesel, um sedimento insolúvel ou goma. Em alguns casos essas insaturações podem se quebrar produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos (TOLETINO, 2008 e DOMINGOS, 2005).

3.3.3.2- Foto-oxidação

O biodiesel é sensível à luz estando, portanto, sujeito à degradação por foto-oxidação. Nesse processo, não há indução nem reação em cadeia sendo diferente da autoxidação. Essa reação prejudica de imediato os óleos e também os ésteres no que diz respeito a sua estabilidade (TOLETINO, 2008). A radiação ultravioleta (UV) tem maior energia ($\lambda=200$ a 380 nm) do que a emitida na região do visível ($\lambda=380$ a 700 nm) de modo que a fotoxidação é promovida essencialmente por radiações UV em presença de fotossensibilizadores, pela ação de O_2 no estado excitado.

A estrutura básica destas moléculas fotossensibilizadoras envolve a presença de um metal no anel porfirínico coordenado a um átomo central (SILVERSTEIN, 2006). Por sua vez a molécula de oxigênio, no seu estado fundamental, apresenta-se na sua forma triplete (3O_2). Nesse estado, os dois elétrons de maior energia têm spins paralelos e se encontram em orbitais moleculares diferentes $[\uparrow][\uparrow]$ (TOLETINO, 2008). Quando a molécula no seu estado triplete recebe radiação no comprimento de onda próximo ao do visível, esta é transformada em oxigênio singlete (1O_2) que é o seu estado excitado, sendo mais reativa por ter seus elétrons alinhados em orbital na forma antiparalela $[\uparrow][\downarrow]$, podendo ainda ocupar o mesmo orbital molecular $[\uparrow\downarrow]$. Além disso, é mais eletrofílico que o oxigênio triplete



. O oxigênio singlete tem velocidade de reação 1500 vezes mais rápida que o oxigênio triplete e pode ser formado por processos enzimáticos, químicos e fotoquímicos (RONSEIN, *et al.*, 2006). Este tipo de oxigênio reage diretamente com as duplas ligações presentes nos ésteres e sua reação pode produzir hidroperóxidos conjugados e não conjugados (ANTONIASSI, 2001 e KNOTH, 2007).

As subsequentes reações dos hidroperóxidos fazem com que estes sofram rearranjos quebrando-se facilmente e gerando moléculas voláteis de cadeias curtas com uma variedade de produtos da oxidação secundária, como aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (SILVA *et al.*, 2006).

A complexa variedade dos produtos de degradação secundária é reflexo do complicado processo de decomposição dos hidroperóxidos (VELASCO *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2009). A Figura 3.11 mostra um esquema para reação de fotoxidação.

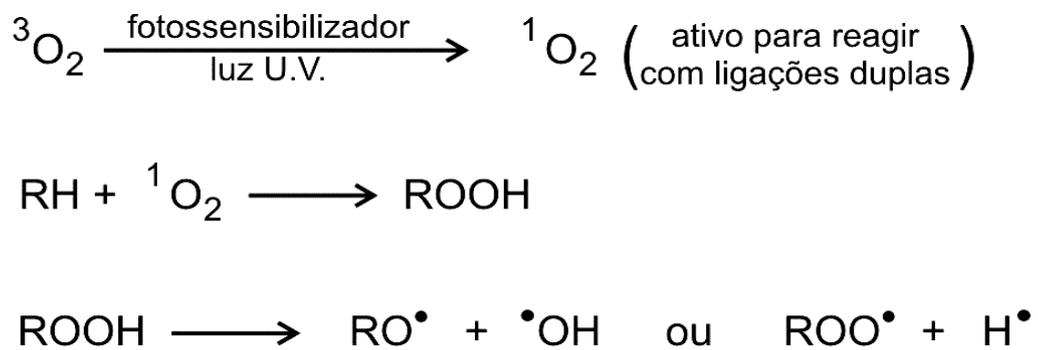


Figura 3.11- Mecanismo geral para a reação de fotoxidação.

Os hidroperóxidos são produtos instáveis formados em ambos os processos de oxidação (autoxidação e fotoxidação) (MONYEM e VAN, 2001). A sua formação está associada ao aumento no índice de acidez com grandes implicações para a garantia da qualidade do produto (LUTTERBACH *et al.*, 2006).

3.3.4 – Estabilidade oxidativa durante o Armazenamento

O biodiesel deve apresentar estabilidade térmica e oxidativa suficiente para se manter estável quando submetido a mudanças físicas e químicas que podem ocorrer durante seu armazenamento.

Candeia (2008) investigou alterações ocorridas em biodiesel metílico e etílico de soja, durante 90 dias de armazenamento. As amostras foram

armazenadas em recipientes de aço-carbono com tampa de teflon, expostos às variações climáticas ambientais, entre os meses de maio a agosto, na cidade de João Pessoa-PB. As amostras foram coletadas a cada 15 dias e analisadas por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). Tendo em vista que a técnica possibilita avaliação dos processos oxidativos a temperaturas inferiores, as técnicas atualmente utilizadas. E com isso, evita a decomposição por degradação térmica dos voláteis de baixo peso molecular, que são gerados durante o processo de propagação oxidativa. Antes das amostras de biodiesel metílico e etílico serem armazenadas apresentava temperatura inicial de oxidação de 136 e 146 °C respectivamente. Os resultados indicaram a redução nas temperaturas iniciais, nos tempos de indução oxidativa (OIT) e nas energias entálpicas, ao longo dos três meses de armazenamento dos dois biodieseis. Dessa forma foi possível verificar que o biodiesel metílico de soja apresentou menor estabilidade termoxidativa, que o biodiesel etílico de soja. Tal fato pode estar associado a fatores tais como a presença de vapor d'água, ocasionando a formação de emulsões, bem como reações radiculares devido à presença de oxigênio entre a superfície do líquido e a tampa do recipiente, além de temperaturas elevadas, uma vez que o recipiente estava exposto às condições do ambiente externo.

Piatinicki *et al.* (2008) estudaram o efeito da degradação oxidativa do biodiesel de soja (B100) em relação à corrosão do aço carbono 1020, durante armazenamento. O parâmetro utilizado foi índice de acidez (IA) e, de acordo com o estudo, os valores para IA para o B100 evoluem com o tempo, passando de 0,32 mg KOH/g no início da imersão para 0,50 mg KOH/g após uma semana. Este comportamento pode ser atribuído à degradação oxidativa do B100, comportamento já relatado na literatura para outros ésteres de ácidos graxos (LEUNG *et al.*, 2006).

Lueng *et al.* (2005) observaram o comportamento de degradação do biodiesel metílico de canola (B100) sob efeito da temperatura, quando armazenado a 4, 20 e 40 °C, durante 52 semanas e em condições diferentes de ambiente. O estudo demonstrou que em ambiente fechado e com

variação de temperatura, o biodiesel apresentou menor degradação, se comparado com amostras armazenadas em ambiente aberto com água e sem água. O estudo demonstrou ainda que alta temperatura, juntamente com exposição ao ar aumentou consideravelmente a taxa de degradação do biodiesel, mas alta temperatura ou exposição ao ar isoladamente tiveram pouco efeito.

Vecchi *et al.* (2004) armazenaram biodiesel metílico de soja e avaliaram a exposição à irradiação solar com temperatura de 40 °C. A amostra de biodiesel metílico de soja foi deixada exposta à irradiação solar, em ambiente aberto por um período de seis meses e outra a 40 °C, sem sofrer ação de irradiação. As amostras armazenadas foram analisadas por cromatografia gasosa e espectroscopia de absorção eletrônica. A análise por cromatografia gasosa com espectrométrico de massa detectou a autooxidação do biodiesel exposto à temperatura de 40 °C e a oxidação fotoquímica do biocombustível irradiado sob luz solar a 226,5 W/m² durante 100 horas. A concentração inicial de 50,68% do éster etílico do ácido linoléico no biodiesel foi reduzida a 26,39% após tratamento térmico e 9,94% após degradação fotoquímica. Ocorreu aumento na porcentagem relativa dos ésteres etílicos de ácido palmítico, oléico e esteárico, além da formação de produtos como aldeído e cetona, diferindo no tipo e na porcentagem em ambos os processos de degradação no biodiesel. Vecchi *et al.* também observara que na amostra não irradiada, o processo de degradação foi autoxidativo, sendo esta responsável pelo surgimento de produtos que aumentaram consideravelmente a absorbância. O mecanismo de autooxidação do biodiesel ocorreu via radical livre e foi favorecido pelas condições de temperatura na amostra e que a degradação do BMS através da irradiação solar ocorreu via mecanismo de foto-oxidação e foi desencadeada pelo oxigênio singlete.

Não foram encontrados, na literatura, trabalhos relatando o comportamento do biodiesel de amendoim durante armazenamento.

3.3.4.1 – Métodos acelerados de avaliação da estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um parâmetro estimativo muito utilizado para o controle de qualidade de matérias-primas, bem como no estudo do biodiesel, alterações na composição dos ésteres, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (KNOTHE, 2006).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), na Resolução ANP Nº 07, de 19/03/2008, estabelece a determinação da estabilidade oxidativa e o valor mínimo de estabilidade à oxidação de seis horas, de acordo com a norma EN 14112. Esse tempo é avaliado mediante método Rancimat a uma temperatura de 110 °C, como proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher para o estudo de óleos (ANTONIASSI, 2001). No teste Rancimat uma amostra de 3,0 gramas é colocada em um bloco de aquecimento, sendo a temperatura elevada para 110 °C e injetado um fluxo de oxigênio. Após oxigenação contínua da amostra, os vapores desprendidos são coletados na água medindo-se a sua condutividade. Durante todo o teste, os íons presentes na água são monitorados continuamente por um condutivímetro. Como os produtos de oxidação são solubilizados, a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água. O esquema básico de funcionamento do Rancimat é mostrado na Figura 3.12. A resistência à oxidação pode ser expressa através do seu período de indução (PI), ou seja, o tempo necessário para que a condutividade da água aumente de forma brusca.

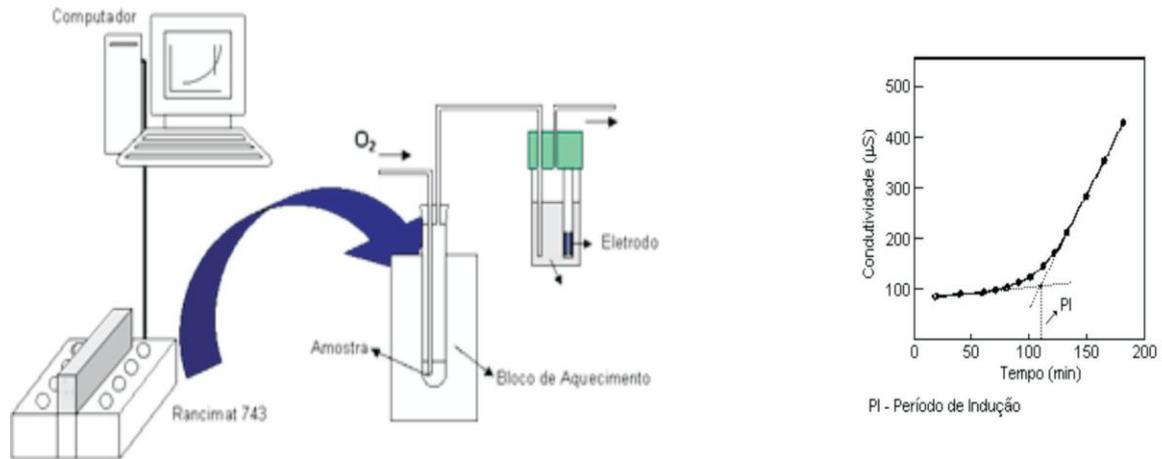


Figura 3.12- Ensaio da estabilidade à oxidação e curva típica obtida durante o ensaio.

Tendo em vista as diversas técnicas aplicáveis à avaliação da estabilidade oxidativa de um óleo ou de gorduras, muitos pesquisadores têm procurado por técnicas que sejam eficientes em respostas, reprodutíveis em seus resultados e que levem menor tempo de análise (ANTONIASSI, 2001).

PetroOXY leva vantagens sobre o Rancimat pelo fato de levar menor tempo em análise e com boa reprodutibilidade. Durante o ensaio, submetida à pressurização em oxigênio com elevação da temperatura, propiciando uma oxidação rápida. O processo é descrito em três fases, sendo representado por uma curva pressão versus tempo. A primeira fase inicia quando a amostra é pressurizada com oxigênio puro atingindo 700 kPa, e em seguida tem sua temperatura elevada até o valor previamente selecionado. Devido ao volume na câmara permanecer constante e a temperatura sofrer elevação, o valor da pressão aumentará gradualmente até atingir um valor máximo de acordo com a origem do biodiesel analisado. A segunda fase reflete o princípio do processo de propagação, pois indica o início do consumo de oxigênio e, conseqüentemente um decaimento lento da pressão, evidenciado por uma ligeira inclinação linear no gráfico. A terceira fase inicia quando é registrado um ponto de inflexão no gráfico apresentando uma queda considerável de pressão. Esta etapa finaliza quando é observada uma queda de 10% no valor da pressão máxima atingida na primeira fase do teste (ARAÚJO *et al.*, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2011).

Outra técnica que pode ser usada na determinação da estabilidade oxidativa é a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC). Diferente das outras técnicas, nesta tem-se o controle da pressão do sistema, possibilitando ensaios em temperaturas mais baixas e também com pouca quantidade de amostra. Os resultados da análise são obtidos diretamente da amostra, diferentemente do método Rancimat que avalia os produtos de decomposição da amostras volatilizada (CANDEIA, 2008). A técnica PDSC mede um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variação de temperatura e pressão (PDSC não-isotermal). A oxidação é caracterizada por um evento exotérmico.

O tempo de indução oxidativa (OIT), usando a técnica PDSC, é definido como o tempo de início da oxidação (onset do pico exotérmico) de uma amostra exposta a um gás oxidante. Neste sentido, tem-se aplicado a técnica PDSC na avaliação de lubrificantes sintéticos, biodiesel, óleo de aviação e polímeros (SANTOS, 2008). Da mesma forma, pesquisas também têm mostrado a importância de estudos de PDSC não-isotérmico para determinar os efeitos dos tipos de antioxidantes e suas concentrações nas estabilidades de biodiesel (GALVÃO, 2007).

Embora a oxidação natural seja mais lenta e a curva de PDSC uma técnica de oxidação acelerada, esta fornece informações que podem servir como referencial para fins de armazenamento e transporte (SANTOS, 2008).

3.4 – Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias que apresentam a capacidade de interferir no processo de oxidação inibindo a ação de radicais livres em organismos biológicos. São utilizados para inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos e, recentemente ésteres de ácidos graxos (FERRARI *et al.*, 2005). Uma diversidade de substâncias como vitaminas, minerais, enzimas, pigmentos naturais e outros compostos vegetais tem a capacidade de bloquear efeitos danosos dos radicais livres e por isso podem ser chamadas de antioxidantes (BRANCO e TORRES, 2011).

Para evitar o processo de degradação de materiais graxos como óleos e gorduras, há necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que favoreçam tal processo, como diminui ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais, evitando ao máximo o contato com oxigênio, bloqueando assim, a formação de radicais livres (JORGE e RAMALHO, 2006).

Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Para o biodiesel, os mais utilizados são os antioxidantes primários que são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (Figura 3.13). O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

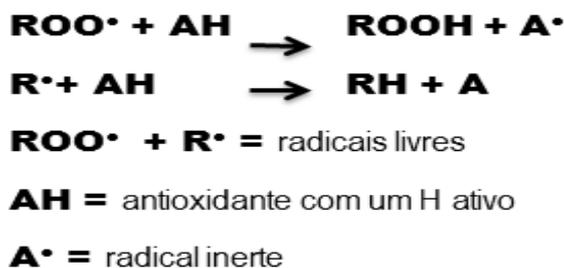


Figura 3.13 - Mecanismo de ação para os antioxidantes primários (adaptação de JORGE e RAMALHO, 2006).

Os antioxidantes primários sintéticos mais conhecidos são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil-galato (PG). Uma grande variedade de antioxidantes naturais está presente nos óleos vegetais, tais como os tocóis

(α -, β -, γ - e δ -tocoferol e tocotrienol), os carotenoides, os compostos fenólicos e também os esteróis.

A Figura 3.14 mostra algumas estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.

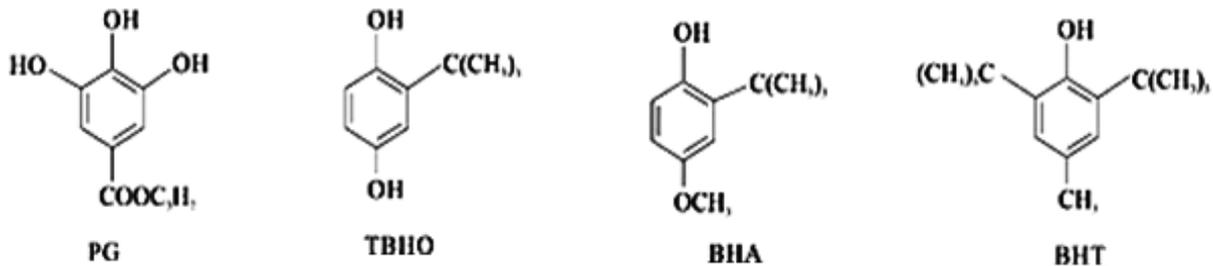


Figura 3.14 - Estruturas químicas para os antioxidantes sintéticos: PG, TBHQ, BHA e BHT.

Os tocoferóis, por serem uns dos melhores antioxidantes naturais, são amplamente aplicados para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A legislação brasileira permite a adição de 300 mg/kg de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos antioxidantes (FERRARI e SOUZA, 2009). Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais e em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem oito tipos de tocoferóis agrupados em duas séries de compostos, tocoferóis e tocotrienóis, com estrutura química semelhante (GUINAZI, 2009). Os tipos de tocoferóis são definidos segundo a localização dos grupos metila no anel, recebendo o nome de α -, β -, γ -, δ - tocoferol e α -, β -, γ - e δ -tocotrienol. Os compostos da série tocoferol possuem cadeia saturada ligada ao anel, enquanto que os da série tocotrienóis possuem cadeia insaturada (TIRAPEGUI, 2006). Figura 3.1.5.

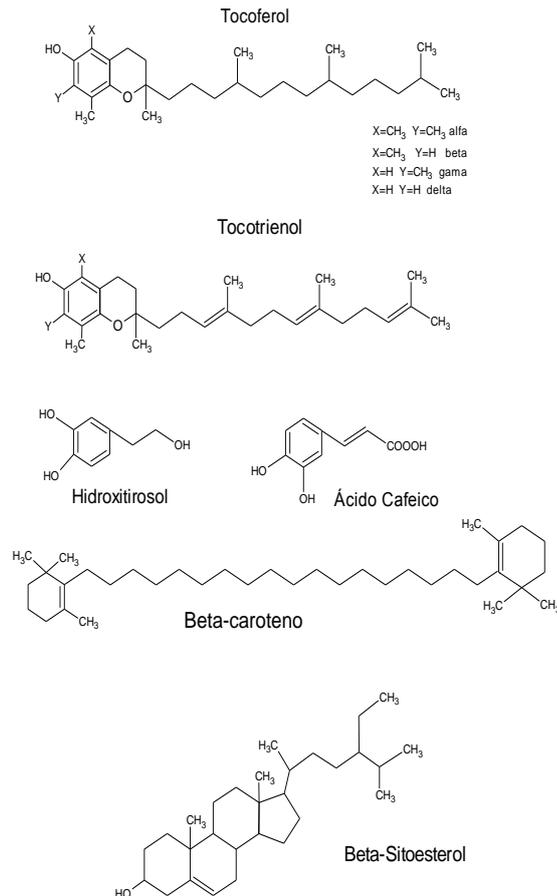


Figura 3.15 – Estrutura química de antioxidantes naturais encontrados nos óleos vegetais (adaptação de BRANCO e TORRES, 2011).

Diversos antioxidantes sintéticos podem ser adicionados aos óleos com a finalidade de protegê-los da oxidação, tais como BHA, BHT e TBHQ. Atualmente, sugere-se que a atividade dos compostos antioxidantes dependa de diversos fatores físico-químicos, como, por exemplo, interações entre os compostos antioxidantes e destes com outros componentes do meio, como ácidos graxos quimicamente ligados a fosfolipídeos ou triacilgliceróis. Portanto, o estudo de um composto, isoladamente, pode levar a resultados limitados. Por isso, existe um crescente interesse por métodos capazes de avaliar de forma integrada a ação de compostos antioxidantes presentes nos óleos e recentemente em biodiesel (FERRARI e SOUZA, 2009 e CALIXTO, 2011).

3.4.1 – Antioxidantes adicionados a biodieseis

Não foram encontrados trabalhos reportando a adição de antioxidantes em biodiesel do óleo de amendoim. Alguns dos biodieseis já estudados incluem os de soja, canola, girassol, gorduras residuais etc.

Chen *et al.* (2011) determinaram a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico derivado de resíduos gordurosos da indústria de processamento de óleo de palma usando o teste Rancimat. O PI do biodiesel foi de 0,2 h. No sentido de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, foram avaliados 11 antioxidantes: antioxidante fenólico natural como α -tocoferol (α -T) e antioxidantes fenólicos sintéticos: *terc-butil*-hidroquinona (TBHQ), 2,2'-metil-*bis*-(4-metil-6-*terc-butil*-fenol (MBMTBP); *butil*-hidroxil-anisol (BHA), Propil-Galato (PG), Pirogalol (PY) butil hidroxil tolueno (BHT), 2,5- *di-terc-butil* hidroquinona (DTBHQ), antioxidante amínico, etanox 4740, e etanox 4760E; N,N'-*di-sec-butil-p*-fenildiamina (PDA). A faixa de concentração dos antioxidantes foi 100-1000 mg.Kg⁻¹ e os biodieseis aditivados foram monitorados por seis meses. Os resultados mostraram que todos os antioxidantes elevaram a estabilidade oxidativa do biodiesel armazenado na concentração de 1000 mg.Kg⁻¹, sendo o melhor desempenho na ordem BHT>MBMTB~TBHQ> α -T. Os antioxidantes fenólicos sintético tiveram os melhores resultados quando comparados com o amínico e o α -tocoferol.

Ryu (2010) investigou os efeitos dos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, assim também como o desempenho do motor aos escapes das emissões para o biodiesel com e sem aditivação. Foram avaliados cinco antioxidantes sintéticos: BTHQ, BHA, BHT e PG e como antioxidante natural, o α -Tocoferol. A faixa de concentração para os antioxidantes foi de 100- 2000 mg/kg⁻¹. Os resultados encontrados apontam que a eficiência dos antioxidantes na estabilidade à oxidação do biodiesel de soja foi na ordem de TBHQ>PG>BHA>BHT. Quanto às emissões de fumaça, os resultados mostraram que para o biodiesel, a fumaça foi menor do que para o diesel em todas as condições de carga, mas não foram observadas diferenças significativas entre os biodieseis com e sem antioxidantes.

Tang *et al.* (2010) obtiveram biodiesel de soja de duas diferentes usinas SBO-I e DSBO-II e em seguida avaliaram a sua estabilidade quando armazenados. Tang *et al.* também avaliaram a eficácia do efeito de diferentes antioxidantes isolados e na forma binária. Foram adicionados 1000 mg/kg⁻¹ dos antioxidantes: α -tocoferol (α -T), BHA, BHT, TBHQ, DTBHQ, ionol BF200 (IB), PG, PY aos biodieseis SBO-I e DSBO-II. Foram adicionados 500 mg/kg⁻¹ dos antioxidantes binários nas proporções: TBHQ/BHA (2:1), TBHQ/PG (1:1), e TBHQ/PY (1:1), sendo em seguidas as amostras purgadas com gás nitrogênio e armazenadas em recipientes de aço-carbono, em temperatura ambiente (23 °C), por um período de seis meses. A estabilidade oxidativa do biodiesel sem e com aditivos foi determinada usando o equipamento Rancimat, de acordo com a normalização europeia EN 14112. Os resultados mostraram que os valores de PI dos biodieseis SBO-I e DSBO-II, sem armazenamento foram 3,52 e 0,27 horas, respectivamente. As diferenças nos valores encontrados foram atribuídas a destilação que o biodiesel DSBO-II foi submetido quando purificado. Dos resultados encontrados para os antioxidantes binários, TBHQ/THA foram os que apresentaram melhores respostas à estabilidade oxidativa entre todos os antioxidantes usados tanto o isolado quanto em formas combinadas. O antioxidante α -T foi o que apresentou menor resposta de estabilidade oxidativa para os dois biodieseis SBO-I e DSBO-II.

Ryu (2009) investigou o efeito de cinco antioxidantes na estabilidade oxidativa de três biodieseis: soja, canola e de óleos de frituras os quais foram obtidos através da reação de transesterificação. Os antioxidantes sintéticos usados foram: BHT, BHA, TBH, PG e um antioxidante natural α -Tocoferol na faixa de concentração de 100-2000 mg/kg⁻¹. Também foram realizados testes com um motor a Diesel. No estudo da estabilidade foi usado o teste usando o equipamento Rancimat. Os resultados mostraram que os antioxidantes sintéticos TBHQ e PG foram mais eficazes do que o antioxidante natural α -tocoferol em termos de sua capacidade de melhorar a estabilidade à oxidação de biodiesel. A ordem de eficiência dos antioxidantes investigada neste estudo foi de TBHQ > PG > BHA > BHT > α -tocoferol. Os

resultados indicaram que os antioxidantes sintéticos foram os mais eficazes sendo que o antioxidante natural, α -Tocoferol, foi o menos eficaz para aumentar a estabilidade oxidativa dos biodieseis. Os resultados indicaram ainda que o α -Tocoferol não é indicado como antioxidante para elevar a estabilidade oxidativa atendendo as especificações da normalização européia que são de 6 horas. A combustão e das emissões de gases do motor a Diesel não foram influenciadas pela adição de antioxidantes ao biodiesel.

Ferrari e Souza (2009) avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol puro e do mesmo contendo 0,5% os antioxidantes sintéticos: BHT, TBHQ e BHA. Eles usaram para as análises o teste de oxidação em estufa, absorvância específica no UV a 232 e 270 nm e o equipamento Rancimat. Constataram que o biodiesel de girassol puro apresentou menor período de indução, sendo seguido das amostras contendo BHA e BHT, que não são eficientes em elevar o período de indução a um valor superior à 6 horas, como determinada pela ANP. Observaram também que apenas a amostra contendo o TBHQ apresentou período de indução maior que o limite estabelecido, sugerindo que no futuro será necessária a utilização deste, ou de outro de mesma eficácia, a fim de atender as especificações exigidas.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Caracterização do Óleo

O óleo usado na obtenção do biodiesel já estava purificado, tendo procedência nacional (Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais, (Lote 0003/080). Antes do uso, 8 litros do óleo de amendoim foram desumidificados em estufa a 102 °C, durante 1 hora.

A fim de verificar a sua qualidade, aplicabilidade e rendimento na obtenção do biodiesel metílico e etílico de amendoim, foram feitas análises físico-química, no óleo de amendoim. As análises físico-químicas determinadas, no óleo de amendoim, foram índice de acidez, peróxido, saponificação, umidade, iodo e espectroscópica. Também foi observada a quantidade de antioxidante α -tocoferol presente no óleo de amendoim (ANEXO 01).

As determinações físico-químicas como índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, realizadas nas amostras do óleo de amendoim, em estudo, foram realizadas no Laboratório de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão. As outras análises como determinação da umidade (karl Fischer), índice de iodo e a análise espectroscópica foram obtidas no Laboratório da Universidade Federal da Paraíba (LACOM).

4.1.1- Índice de Acidez

O índice de acidez em óleos é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em 1 grama da amostra. Este índice revela o estado de conservação dos óleos, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres.

O índice de acidez do óleo foi calculado pela Equação 4.1

$$I.A. = \frac{v \times N \times f \times 5,61}{m} \quad 4.1$$

onde:

I.A. = índice de acidez;

v = volume, em mL, da solução etanólica de hidróxido de potássio;

N = concentração da solução etanólica de hidróxido de potássio;

f = fator de correção da solução de hidróxido de potássio;

m = massa, em g, da amostra.

4.1.2 - Índice de Peróxido

O índice de peróxido (IP) foi determinado para medir o estado de oxidação do óleo, sendo uma medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1 Kg de óleo ou de gordura. Os peróxidos são os primeiros compostos formados quando uma gordura deteriora, de modo que todo óleo ou gordura oxidadas dão resultado positivo nos testes de peróxidos.

O IP é determinado dissolvendo-se uma massa de gordura ou óleo em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionando-se iodeto de potássio e titulando o iodo liberado com solução padrão de tiosulfato de sódio, usando amido com indicador.

O resultado é expresso como equivalente de peróxido por 100 g de amostra (Equação 4.2).

$$\text{I.P. (\%)} = \frac{v \times N \times f \times 1000}{m} \quad 4.2$$

onde:

I. P. (%) = índice de peróxido;

v = v₂ - v₁;

v₁ = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio, usada no teste em branco;

v_2 = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio, usada no teste com o óleo ou gordura;

N = concentração da solução de tiosulfato de sódio usada;

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa, em g, da amostra.

4.1.3 - Índice de Saponificação

O índice de saponificação do óleo é determinado como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise completa de 1 grama de amostra.

Este índice é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alta e baixa massa molecular. Os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais álcalis para a saponificação, portanto o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triacilglicerídeos.

O método consiste em aquecer a amostra do óleo em banho termostático com solução alcoólica de hidróxido de potássio em refluxo por 60 minutos, adicionar fenolftaleína e titular o excesso da base com ácido clorídrico padronizado. Os resultados foram encontrados usando as Equações 4.3 e 4.4.

Como o n° de mmol (KOH) = n° de mmol (HCl), então temos:

$$\frac{m}{p.m.} = v \times c \times f \quad (4.3)$$

$$I.S. (\%) = \frac{Eq \times v_f \times c \times f}{m} \quad (4.4)$$

onde:

I.S.(%) = índice de saponificação;

E_q = massa molecular de KOH = 56,1;

$v_f = V_2 - V_1$;

v_1 = volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste em branco;

v_2 = volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste com o óleo;

c = concentração da solução de HCl usada;

f = fator de correção da solução de HCl;

m = massa, em g, da amostra;

p.m. = peso molecular do HCl;

v = volume do ácido clorídrico usado no preparo da solução;

4.1.4 – Determinação de Umidade (Karl Fischer)

Com auxílio de uma seringa pesou-se, por diferença, uma quantidade, de amostra do óleo e em seguida transferiu-se para o vaso titulante do potenciômetro no Equipamento Karl Fischer. Sob agitação magnética iniciou-se a titulação usando o reagente Karl Fischer. O ponto final da titulação foi dado pela variação brusca na corrente elétrica, a qual é registrado no equipamento. Para cada análise repetiu-se três vezes esse procedimento. A calibração da solução titulante para determinação do equivalente em água do Reagente Karl Fischer foi feita de modo similar ao descrito, usado água destilada no lugar do óleo.

O cálculo foi feito usando a seguinte Equação 4.5:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{100 \times E_q \times v}{M_{\text{óleo}} \text{ (g)}} \quad (4.5)$$

Onde temos:

E_q = equivalente em água do reagente Karl Fischer (g/mL);

v = volume da solução Karl Fischer gasto na titulação do óleo (mL);

$\% \text{ H}_2\text{O}$ = quantidade de água em porcentagem;

$M_{\text{óleo}} \text{ (g)}$ = massa do óleo em gramas;

4.1.5 - Índice de Iodo (Método Wijs)

O índice de iodo (II) foi determinado usando o método de Wijs (Cd 1-25 da AOCS-1998). Este método quantifica as insaturações contidas em amostras que contêm ácidos graxos sendo expresso em termos da quantidade em centigramas de iodo absorvidos por grama de amostra em percentagem do iodo absorvido. Para tanto, a solução de Wijs foi misturada à amostra, deixada em repouso por 30 minutos e depois titulada com solução de tiosulfato de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), usando amido como indicador.

O cálculo dos valores do índice de iodo para as amostras de óleo de amendoim foram feitas usando a Equação 4.6:

$$\text{I.I.} = \frac{(b - a) \times f \times 1,27}{m} \quad (4.6)$$

onde:

I.I. = índice de iodo;

b = volume da solução titulada para o branco;

a = volume da solução titulada para as amostra de biodiesel;

f = fator da solução de tiosulfato de sódio, usada para titular as amostras;

m = massa da amostra (g)

4.1.6 - Análise espectroscópica do óleo na região do infravermelho

A amostra de óleo de amendoim foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho (IV). A análise consistiu em adicionar a amostra de óleo sobre uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr), atravessar um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, e registrar a quantidade de energia absorvida. Repetiu-se esta operação ao longo de uma faixa de

comprimentos de onda de interesse, nesse caso na faixa de 4000-400 cm^{-1} . O espectro de absorção na região IV foi obtido em um espectrômetro MB-102, marca BOMEM.

4.2 – Obtenção e Caracterização do Biodiesel

Na reação de transesterificação alcalina foram usados metanol e etanol, ambos PA. O metanol e etanol foram usados em excesso evitando dessa maneira a reversibilidade da reação e obtenção de máximo rendimento de éster. As razões molares óleo:álcool foram de 1:8 (m/m) para o biodiesel metílico de amendoim (PIGHINELLI, 2007) e 1:11 para o biodiesel etílico (PIGHINELLI, 2010). O catalisador usado foi hidróxido de potássio (KOH).

A reação de transesterificação foi realizada usando um agitador mecânico e de acordo com o seguinte procedimento (BRANDÃO, 2007): inicialmente foram dissolvidos 1,5 g de KOH em 49,5 ml de álcool. Após obtenção da mistura álcool e catalisador, foi adicionado 100 gramas do óleo à mistura sendo em seguida deixado sob agitação mecânica constante a 1000 rpm, por um tempo de 40 minutos para o biodiesel metílico (BMA) e 90 minutos para o biodiesel etílico (BEA). Estes valores foram definidos a partir de trabalhos já publicados (PIGHINELLI e ZORZETO 2007). A temperatura usada na reação de transesterificação foi a ambiente.

Após a reação de transesterificação, a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso para total separação entre glicerina e o biodiesel, obtida de forma completa após 12 horas de decantação.

Após o tempo de decantação, foi feita a purificação do biodiesel, que consistiu na lavagem com água destilada a temperatura ambiente para retirar impurezas como vestígios do catalisador, álcool, glicerina livre residual, sais de ácidos graxos, tri, di e mono glicerídeos. Para neutralizar traços do catalisador, a primeira lavagem do biodiesel foi feita com uma

solução de HCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Para cada 100 mL aproximadamente de biodiesel obtido foram adicionados 50 mL da solução de HCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para facilitar a interface de contato entre a água e o biodiesel, e acelerar o processo de partição das impurezas entre as fases foi utilizado um "sistema de borbulhamento de ar", permitindo uma agitação e, conseqüentemente, o arraste de pequenas quantidades de água com os contaminantes solúveis. A velocidade e o tempo de borbulhamento foram monitorados para evitar emulsificação, o que dificulta a separação do biodiesel da fase aquosa (COLLABORATIVE BIODIESEL TUTORIAL, 2009) (Figura 4.1).

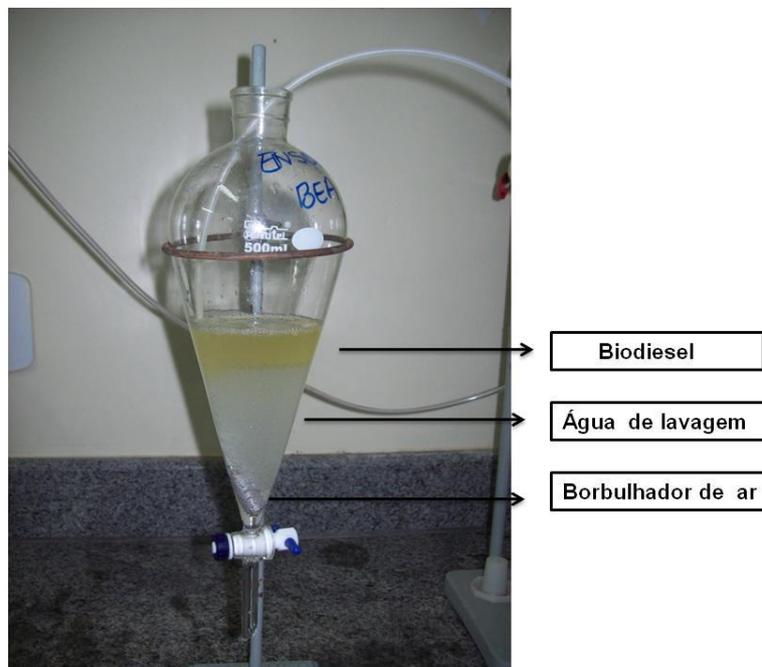


Figura 4.1- Lavagem do biodiesel através do sistema de borbulhamento.

O tempo de borbulhamento foi de 20 minutos, com tempo de repouso de 30 minutos entre cada lavagem. O pH da água de lavagem foi monitorada até atingir um pH próximo a 7,0 (pH da água em temperatura ambiente).

Após as etapas de purificação (decantação e lavagem), o biodiesel foi seco em estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 2 horas para eliminar água residual. Algumas análises fizeram-se necessárias no sentido de confirmar a qualidade do produto antes que as amostras de biodieseis fossem

encaminhadas para armazenamento. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.2.1- Caracterização Físico-Química do Biodiesel

As amostras de biodiesel metílico e etílico obtidas do óleo de amendoim foram analisadas, segundo o regulamento técnico nº 07/2008 (resolução da ANP - anexo 02), em que foram empregadas as normas internacionais da ASTM e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN) e as normas da *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT). As análises físico-químicas como massa específica, viscosidade cinemática, determinadas no biodiesel de amendoim, foi realizada no Laboratório de Combustível e Materiais (LACOM), na Central Analítica da Universidade Federal do Maranhão e o setor de biocombustível do Laboratório do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

Os índices de acidez e iodo dos biodieseis obtidos foram determinados de forma similar ao óleo, descrito nos itens 4.1.1 e 4.1.5 respectivamente. Além disso, também foram determinadas a viscosidade cinemática e a massa específica para essas amostras.

4.2.1.1 - Determinação da massa específica a 20 °C

A massa específica relativa a 20 °C das amostras de biodiesel foi determinada utilizando um densímetro Digital DA-110M, da Metter Toledo. O equipamento foi calibrado usando água destilada na temperatura de 20 °C.

4.2.1.2 - Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática foi realizada utilizando um equipamento modelo V18, marca Julabo, utilizando um capilar de vidro calibrado do tipo Cannon Fenske, em banho térmico a 40 °C. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a Equação 4.7:

$$v = c \times t \quad (4.7)$$

onde temos:

v = viscosidade cinemática (mm^2/s);

c = constante ($0,03301 \text{ mm}^2/\text{s}$)

t = tempo (s)

4.2.2 - Caracterização Química do Biodiesel

As análises de caracterização do biodiesel amendoim usando espectros de infravermelho e cromatografia gasosa (CG/EM) foram realizadas no Laboratório LACOM da Universidade Federal da Paraíba.

4.2.2.1 - Cromatografia gasosa – CG/EM

A identificação dos ésteres de ácidos graxos nas amostras de biodiesel metílico e etílico de amendoim foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/EM), equipado com injetor split, SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com um mostrador automático. A coluna capilar utilizada foi DB-23 (30 m; $0,25 \mu\text{m}$), o gás de arraste utilizado foi o hélio ($96 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), e o volume de injeção da amostra foi de $1,0 \mu\text{L}$.

Para determinar o percentual de conversão em ésteres do biodiesel de amendoim, foram obtidos cromatogramas dos biodieseis, metílico e etílico. O cálculo do rendimento foi feito somando a massa de todos os percentuais de ésteres obtidos dos dados cromatográficos (Equação 4.8).

$$R(\%) = \frac{m_{biod} \times m \cdot m_{\acute{o}leo} \times E \times 100}{m_{\acute{o}leo} \times MM_{biod}} \quad (4.8)$$

onde:

$R(\%)$ = valor para os rendimentos dos ésteres;

m_{biod} = massa do biodiesel purificado;

$mm_{\acute{o}leo}$ = massa molar média do óleo de amendoim;

E = teor dos ésteres em termo de pureza do biodiesel;

$M_{\text{óleo}}$ = massa do óleo;

MM_{biod} = massa molar média do biodiesel;

4.2.2.2 - Obtenção dos espectros na região do infravermelho.

As amostras de biodiesel foram avaliadas por espectroscopia de IV para confirmação da conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos pelo CG/EM. O procedimento usado na obtenção dos espectros de IV do biodiesel foi o mesmo utilizado no óleo.

4.2.3 - Propriedades de fluxo a frio

As propriedades de fluxo a frio, ponto de entupimento, ponto de névoa e fluidez foram determinadas no Laboratório LACOM da Universidade Federal da Paraíba.

4.2.3.1- Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi realizada em um equipamento AFP-102 de marca TANAKA Scientific Limited Scientific Limited, modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D6371-99.

4.2.3.2- Ponto de névoa e fluidez

A determinação da fluidez (PF) e o ponto de névoa (PN), foi realizada em um equipamento MPC-102L, marca TANAKA, modelo de acordo com as normas ASTM D 250 e ASTM D 97, respectivamente.

4.3 - Armazenamento do Biodiesel a 43 °C

As amostras de BMA e BEA foram colocadas em 8 frascos de vidro da cor âmbar com capacidade de 1000 mL para cada biodiesel. Estes foram fechadas com tampas de teflon e armazenadas em estufa da marca Orion modelo 515, em temperatura de 43 °C e isento de luz, por um período de 12 meses. Mensalmente eram retiradas alíquotas de aproximadamente 300 mL.

A escolha do valor da temperatura de 43 °C foi baseada nos métodos analíticos experimentais para a determinação da oxidação, armazenamento e estabilidade térmica do biodiesel realizado pelo Projeto BIOSTAB, desenvolvido pela Comunidade Européia (BIOSTAB, 2008).

Após a retirada da estufa, as amostras foram colocadas em um dessecador para serem resfriadas e embaladas para posteriores análises.

Antes e durante o armazenamento, estas foram monitoradas por índice de acidez, umidade usando Karl Fisher, viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C, assim como também a determinação da sua estabilidade oxidativa a 110 °C, pelos métodos Rancimat, PDSC e PetroOXY.

4.4 - Estudo da Estabilidade Oxidativa

Para a determinação da estabilidade oxidativas do biodiesel de amendoim amostras eram retiradas mensalmente da estufa. As análises da estabilidade oxidativa do biodiesel usando o método rancimat, calorimetrias exploratória diferencial e PetroOXY foram realizadas no Laboratório LACOM da Universidade Federal da Paraíba.

4.4.1 - Método Rancimat (EN 14112)

Na determinação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, foi usado o método EN 14112, em equipamento Rancimat modelo 743, marca Methrom. O método foi baseado na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. As medidas da estabilidade

oxidativa do biodiesel foram obtidas e registradas automaticamente, como Período de Indução (PI) em horas.

No experimento, foram usados 3,0 gramas de amostra de biodiesel, a 110 °C, sob fluxo constante de gás oxigênio (10 L/h). Os gases voláteis formados foram coletados em água deionizada, cuja condutividade foi monitorada continuamente. O tempo decorrido até da observação de um súbito aumento na condutividade da água é dito período de indução, sendo expresso em horas.

4.4.2 - Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)

As curvas PDSC foram obtidas sob elevadas pressões e utilizando um calorímetro exploratório diferencial PDSC 2920 acoplado a uma célula de pressão, TA Instruments. Na análise do biodiesel, foram utilizadas duas condições de análises: análise dinâmica (a fim de auxiliar na seleção da temperatura da isoterma), e análise isotérmica (com a finalidade de determinar o Período de Indução à Oxidação – OIT, do inglês).

Todas as curvas de PDSC foram obtidas utilizando cadinho de platina, com cerca de 8,0 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (1400 kPa). Uma razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C foi adotado para obter as curvas não isotérmicas, sendo de 110 °C.

4.4.3 - Determinação do tempo de oxidação usando PetroOXY

O equipamento PetroOXY, marca Metron, foi usado para avaliar a *estabilidade* dos biodieseis. Neste método, uma amostra de biodiesel de 5 mL foi oxidada em uma célula, sob pressão de oxigênio puro a 650 KPa, em temperatura ambiente. Ao estabilizar a pressão, a temperatura foi elevada até 110 °C, dando então início ao processo de absorção do oxigênio pela amostra. O final da análise de estabilidade oxidativa é registrado quando se atinge o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual a amostra foi submetida.

4.5 – Adição dos Antioxidantes ao Biodiesel

Para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim metílico e etílico, sem armazenamento, adicionou-se diferentes concentrações de cada do antioxidante, o TBHQ, o α -tocoferol e o extrato etanólico de chá verde (EECV) nas concentrações de 500, 1.000, 1.500 e 2.000 mg/kg⁻¹. O método Rancimat foi empregado para avaliar a melhor concentração de antioxidantes.

As amostras aditivadas que apresentaram maior estabilidade oxidativa também foram analisadas pelo PDSC, conforme descrito anteriormente.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização do Óleo de Amendoim

A Tabela 5.1 mostra a composição percentual dos principais ácidos graxos contidos no óleo de amendoim.

Tabela 5.1- Principais ácidos graxos presentes no óleo de amendoim.

Nomes dos principais ácidos graxos			Massa Molar	Teor (%)
Oficial	Comum	Fórmula		
Octadecanóico	Esteárico	C18:0	284	5,80
Tetradecanóico	Mirístico	C14:0	228	3,93
Hexadecanóico	Palmítico	C16:0	256	6,31
Octadecenóico	Oléico	C18:1	282	49,19
Octadecadienóico	Linoléico	C18:2	280	32,94

Observou-se predominância de ácidos com cadeias insaturadas na sua composição, valores concordantes com os dados da literatura (ANVISA, 2009 e MELO, 2010).

Tabela 5.2- Propriedades físico-químicas do óleo de amendoim.

Ensaio físico-químico	Valores encontrados	Especificações
Índice de acidez	0,27 mg KOH/g óleo	AOCS
Viscosidade Cinemática 40 °C	35,81 mm ² /s	ASTM-445
Massa Específica a 20 °C	878,9 Kg/m ³	ASTM-4052
Índice de Iodo	168,75 mgI ₂ /100	EN14111
Umidade	0,07 ± 0,01 %	SMAOFD 2.602
Índice de Peróxido	6,24 ± 0,1 %	SMAOFD 2.501

A Tabela 5.2 mostra algumas características físico-químicas do óleo de amendoim analisados e indicam que o mesmo estava de acordo com as especificações para a produção de biodiesel, com umidade abaixo de 0,5 % e acidez inferior a 0,5 mg de KOH/g óleo. A baixa acidez dificulta a produção de sais de ácidos graxos associados às reações paralelas de saponificação (CANAKCI, 2001). Por sua vez, a baixa umidade evita que o óleo durante a reação de transesterificação sofra processo de hidrólise e dessa maneira, reduzindo o rendimento da reação.

O espectro de infravermelho para o óleo de amendoim mostra as absorções características para os ésteres, Figura. 5.1. As bandas de absorção vibracionais na região de 2928 a 2950 cm^{-1} são atribuídas às deformações axiais das ligações C-H (saturadas). Em 1743 cm^{-1} é observado uma banda referente à deformação axial de C=O do éster. O valor de absorção da banda em 1458 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica no plano do grupamento O=C-O-CH₂_n característico de éster (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A ausência de bandas características de grupamento OH na região 3400 cm^{-1} indica baixa umidade e acidez.

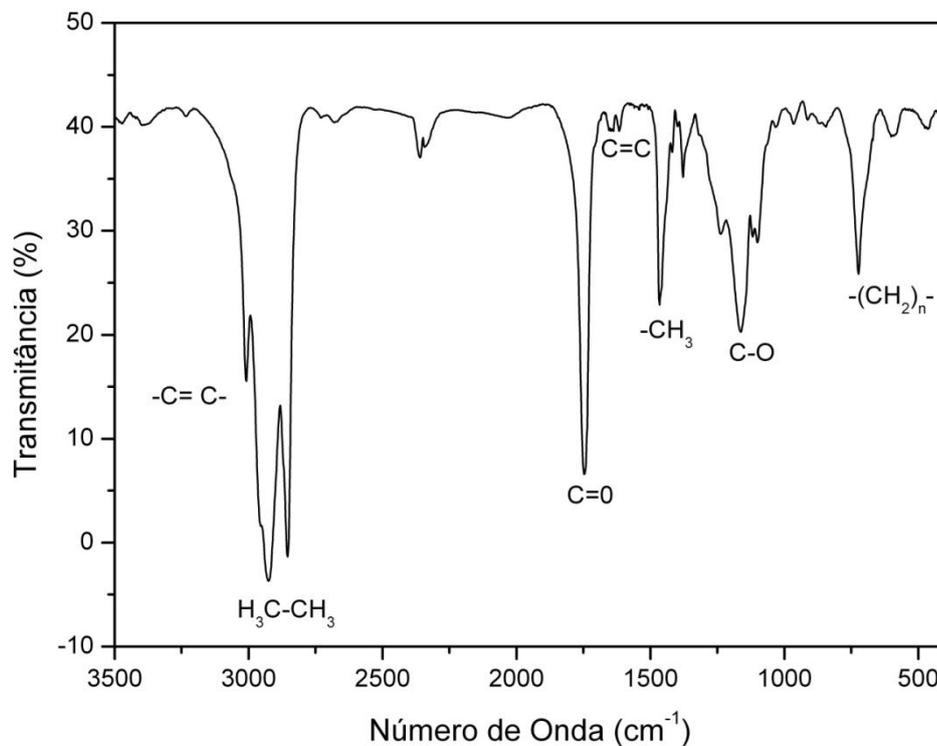


Figura 5.1- Espectro de absorção na região do infravermelho para o óleo de amendoim.

5.2. Caracterização do Biodiesel

A análise cromatográfica das amostras de BMA e BEA (Tabela 5.3) forneceu as concentrações em porcentagens dos principais ésteres de ácidos graxos.

Tabela 5.3 - Composição dos principais ésteres de ácidos graxos no BMA e BEA.

Ésteres derivados dos ácidos graxos		Biodiesel sem armazenamento	
		BMA (%)	BEA (%)
Hexadecanoato		11,21	12,00
Octadecanoato		4,21	4,10
Eicosanoato		2,03	1,80
Docosanoato		5,08	4,75
Tetracosanoato		3,00	2,80
Octadecenoato		40,33	42,50
Octadecadienoato		30,84	31,10
Octadecatrienoato		0,92	0,90
TOTAL	Saturados	25,53	25,45
	Insaturados	72,09	74,50

Os resultados demonstraram que os biodieseis são constituídos pelos ésteres correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de amendoim, com predominância de 31% e 40% dos ésteres linoléico e oléico respectivamente. Estes ésteres são responsáveis pela aceleração da oxidação em materiais lipídicos conforme relatos da literatura (FERRARI, *et al.*, 2009; KNOTHE, 2007, e TANG, 2010).

Na determinação físico-química (Tabela 5.4) para o biodiesel de amendoim foram observados valores de viscosidade assim também como índice de acidez concordantes com as especificações vigentes esperados para um biodiesel ser considerado apto a ser utilizado, sem causar dano ao motor.

Os valores de viscosidades obtidas para o BMA e BEA (Tabela 5.4) foram 4,53 e 4,72 mm²/s respectivamente e são valores dentro da faixa limite da ANP (Resolução da ANP nº 07/2008). Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor (CORRÊIA, *et. al.*; 2008, KNOTHE *et. al.*, 2008). Por outro lado, como o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os

triglicerídeos, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

O ponto de névoa (PN) é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez (PF) é a temperatura em que o líquido não mais escoava livremente. Tanto os PN e PF do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura do ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. O PN para o BMA e BEA encontrados foram respectivamente 15 e 16 °C. Enquanto que o PF para o BMA foi de 11 °C e BEA 14 °C. O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) para os biodieseis apresentou valores dentro da norma exigida para ambos os biodieseis.

Os valores das propriedades de fluxos para o biodiesel de amendoim, obtidos no presente trabalho, foram inferiores ao reportado por PÉREZ *et al* (2011), sendo menos susceptível ao processo de cristalização. Essas variações estão relacionadas às espécies cultivadas, o que pode alterar a composição química do biodiesel. Esse problema pode ser corrigido pela “*winterização*” do biodiesel ou pelo uso de aditivos anticongelantes.

O ponto de fulgor para os biodieseis metílico e etílico foram 156 e 140 °C respectivamente, indicando que o combustível não é inflamável nas condições de armazenamento, estando acima do valor estipulado pela ANP, trazendo uma boa segurança durante o seu armazenamento, transporte e manuseio.

Em relação a estabilidade oxidativa, os resultados mostraram que os biodieseis de amendoim apresentaram valores de período de indução (PI) inferiores ao considerado pela norma, mesmo antes de serem armazenados. Para que um biodiesel possa ser considerado apto a ser comercializado seu valor de estabilidade oxidativa deve ser igual ou superior a 6 horas (ANP, 2011). A estabilidade oxidativa para os biodieseis metílico e etílico de amendoim é maior quando comparada à estabilidade oxidativa do biodiesel

de soja, devido a presença de ácidos oléico e linoléico em quantidade expressiva nesse último (CANDEIA 2008).

Os valores para índice de iodo no BMA e BEA foram de 120,84 e 110,19 mgI₂/100, respectivamente. De acordo com a literatura (KNOTHE, 2006 e CECCHI, 2003) valores para índice de iodo acima de 130 mgI₂/100 caracterizam biodieseis propícios a sofrerem processos de polimerização, indicando que o biodiesel de amendoim não é susceptível à oxidação.

Os demais parâmetros (Tabela 5.4) como massa específica, teor de ésteres, água e glicerina livre, do biodiesel metílico e etílico de amendoim encontraram-se de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução nº 07/2008 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), para produção e comercialização brasileira de biodiesel.

Tabela 5.4- Propriedades físico-químicas do BMA e BEA, sem aditivos.

Propriedades físico-químicas	BMA	BEA	Limites (Anexo-02)	Método
Massa específica, 20 °C (Kg/m ³)	877,3	873,0	850-900	ASTMD402
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	4,53	4,72	3,0-6,0	ASTM D445
Ponto de fulgor (°C), mín	156	140	100	ASTM D 93
Período de indução a 110 °C pelo método Rancimat	3,79	4,95	6 h	EN 14112
Índice de iodo (mgI ₂ /100)	120,1	110,2	Anotar	EN 14111
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	16	16	19	EN 116
Índice de acidez (mg KOH/g), máx.	0,27	0,32	0,50	664
Teor de ésteres (%), mín	97,68	87,62	96,5	EN 14103
Glicerina livre (%), máx.	0,01	0,01	0,02	6584
Ponto de Fluidez (°C)	11	14	n.i*	ASTM D 250
Ponto de névoa (°C)	15	16	n.i*	ASTM D 97
Teor de água (mg/Kg) máx.	274,5	296	500	ASTM D6304

n.i* = não indicado

As amostras de BMA e BEA foram analisadas pela técnica espectroscópica, na região do infravermelho, Figura 5.2.

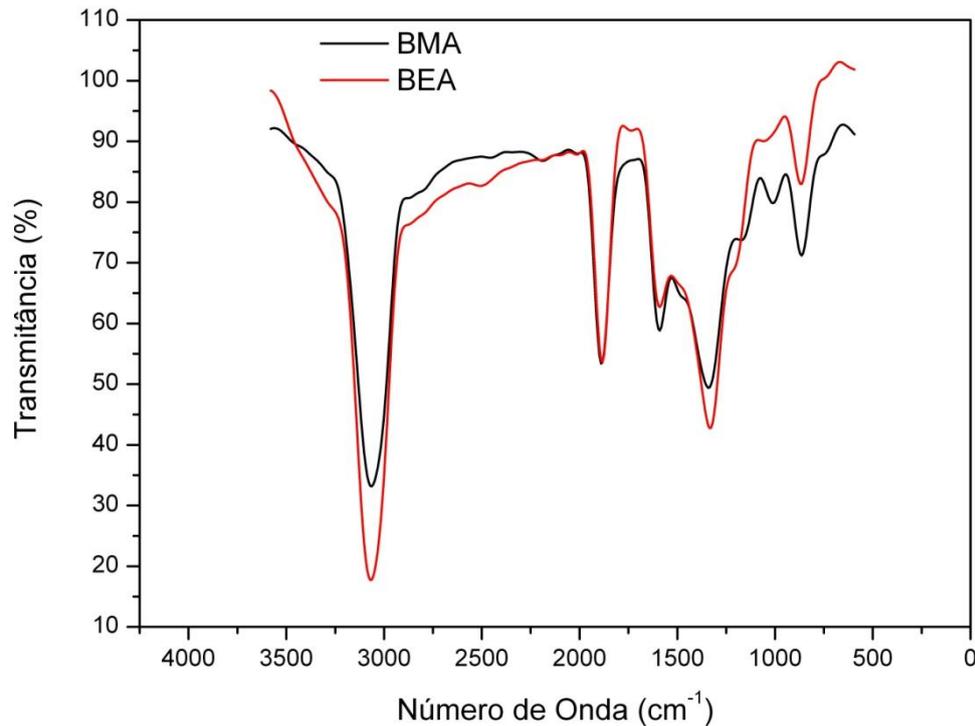


Figura 5.2- Espectro na região de infravermelho para o BMA e BEA.

Os resultados mostraram que após a reação de transesterificação dos ácidos graxos, os ésteres mantêm as bandas de absorção características similares às observadas para o óleo de amendoim, sendo observado deslocamento de absorções do grupamento característico do éster C=O da deformação axial para frequência mais baixa, ou seja, 1743 para 1735 cm^{-1} atribuído à perda do glicerol.

Foram observadas absorções de bandas intensas em 2923 cm^{-1} características de grupos CH_2 . Na região de 1180 cm^{-1} , observou-se uma banda de deformação axial referente a vibrações assimétricas acopladas, C-C(=O)-O. A banda com intensidade baixa na região 727 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano $(\text{CH}_2)_n$, característica de cadeias longas.

5.3 – Armazenamento do Biodiesel e Estudo da Estabilidade oxidativa

Os dados cromatográficos dos biodieseis armazenados não mostram evidências significativas da sua degradação, Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Composição dos principais ésteres de ácidos graxos no BMA e BEA.

Ésteres de ácidos graxos	N° de Carbonos	Biodiesel 12 meses armazenados	
		BMA (%)	BEA (%)
Hexadecanóico (Palmítico)	C16:0	11,22	11,95
Octadecanóico (esteárico)	C18:0	3,97	4,00
Eicosanóico (araquídico)	C20:0	2,00	1,79
Docosanóico (behênico)	C22:0	4,56	4,70
Tetracosanóico	C24:0	2,91	2,79
9-Octadecenóico (oléico)	C18:1	40,00	42,49
9,12-Octadecadienóico (linoléico)	C18:2	29,45	31,00
9,12,15-octadecatrienóico (linolênico)	C18:3	0,54	0,86
TOTAL	Saturado	24,66	25,23
	Insaturado	69,99	73,86

Uma vez que, não houve variações significativas nas concentrações dos ésteres saturados e insaturados. Isto provavelmente está associado ao fato de o biodiesel conter, como ésteres majoritários, o éster oléico, que apresenta apenas uma insaturação na sua cadeia. De acordo com a literatura, cadeias de ácido oléico apresentam degradação lenta quando comparados com cadeias de ácidos linoléico e linolênico (KNOTHE, 2007). Também podemos associar ao fato do biodiesel ter sido armazenado na ausência da luz o que teria minimizado as reações fotooxidativas.

A presença de antioxidantes naturais no biodiesel, oriundos de óleos vegetais, pode conferir uma melhora na sua estabilidade à oxidação. Neste sentido, a quantidade de α -Tocoferol foi avaliada na amostra de óleo e do biodiesel (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Teores da α -tocoferol no óleo de amendoim e das amostras de biodiesel sem armazenamento.

Amostras	α -tocoferol (ppm)
Óleo	5,20
BMA	0,09
BEA	0,35

Os dados obtidos mostraram que no processo de obtenção do biodiesel houve um decréscimo na concentração do antioxidante, o que pode ser atribuído a perda do antioxidante durante a reação de transesterificação.

Outros picos além do α -Tocoferol foram observados nos cromatogramas do óleo de amendoim e biodiesel, Figura 5.3. Estes picos não foram identificados com padrões, mas de acordo com trabalhos descritos na literatura, podem ser atribuídos aos isômeros γ , β e δ -Tocoferol (LIMA e GONÇALVES, 1997). A eluição dos compostos seguiu a ordem característica para um sistema de fase reversa. A similaridade dos cromatogramas e condições de análises indicam que o pico que antecede ao do α -Tocoferol seja do γ -Tocoferol. Desta forma, analisando a área de ambos os picos tem-se que o γ -Tocoferol estava em maior concentração, tanto no óleo como no biodiesel.

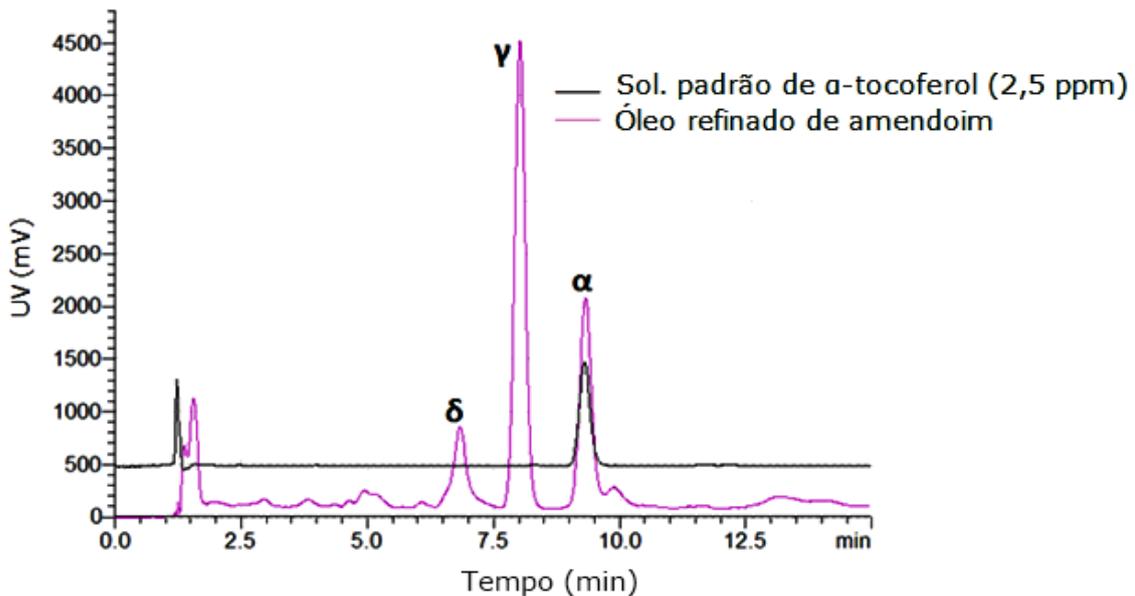


Figura 5.3 - Cromatograma obtido por CLAE com padrão de α -tocoferol e do óleo.

Também foram obtidos cromatogramas após um mês de armazenamento das amostras de biodiesel BMA e BEA (Figuras 5.4 e 5.5).

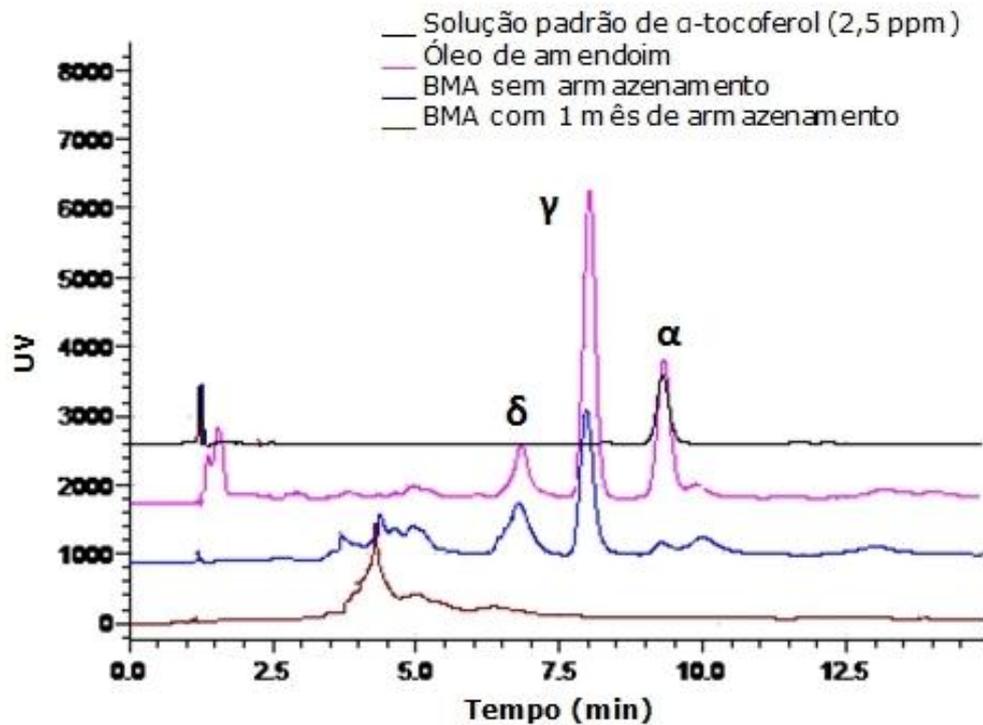


Figura 5.4- Cromatogramas obtidos para o óleo e para o biodiesel metílico de amendoim.

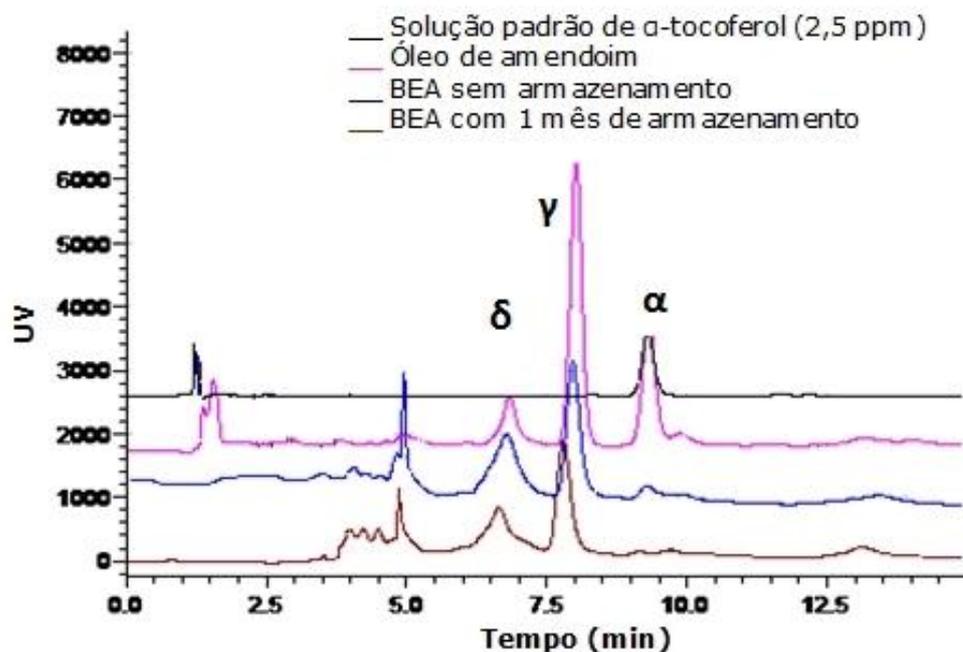


Figura 5.5 – Cromatogramas obtidos para o óleo e para o biodiesel etílico de amendoim.

Os resultados cromatográficos mostraram que o antioxidante α -tocoferol é totalmente degradado após um mês de armazenamento sob temperatura de 43 °C provavelmente este comportamento pode ser atribuído a atividade físico-química deste antioxidante com o meio, mostrando, dessa maneira sua baixa estabilidade como antioxidante para ésteres de biodieseis (TANG, 2010). Para o γ e δ -tocoferol, observa-se sua eliminação durante o armazenamento do BMA, mas não do BEA. O índice de iodo e período de indução indicou que o BEA é menos susceptível à oxidação que o BMA, justificando esse comportamento. A literatura (PLAYER, *et al.*, 2006) reporta que o α -tocoferol doa seus hidrogênios com mais facilidades que os outros isômeros, tendo maior atividade antioxidante, o que pode ter facilitado a sua degradação.

Durante o processo de degradação oxidativa do biodiesel, os ésteres reagem com o oxigênio presente na atmosfera, produzindo compostos responsáveis pelas alterações nas propriedades físico-químicas do biodiesel, como acidez, massa específica e viscosidade (REDÁ, 2007). Isto ocorre porque à medida que se formam compostos de degradação, vão se formando moléculas de massas molares intermediárias, levando ao aumento da viscosidade e massa específica no biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). Além disso, a formação dos peróxidos durante a propagação também altera essas propriedades.

As insaturações presentes nas cadeias são fatores que contribuem para o aumento da oxidação. Como já citado anteriormente, o biodiesel de amendoim apresenta grandes quantidades de ésteres de ácidos oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), cujas estruturas apresentam insaturações. KNOTHE *et al.*, (2006) observaram que duplas ligações podem orientar às reações de polimerização o que levariam, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível.

Nas amostras armazenadas do BMA e BEA foram observadas mudanças na viscosidade não ultrapassando o valor estipulado pela norma ANP que são de 6,0 mm²/s (EN 3104). Esse resultado é um indício de que, durante a degradação do biodiesel de amendoim, não houve formação de

substâncias de massa molares elevadas, o que conduziria a sedimentos e goma, levando a viscosidades superiores a $6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (Figura 5.6). A forma de armazenamento das amostras em frasco fechado e na ausência da luz também deve ter minimizado o processo de oxidação fotooxidativa e que poderia ter contribuído também para que a viscosidade não tivesse aumentado tanto durante os 12 meses de armazenamento.

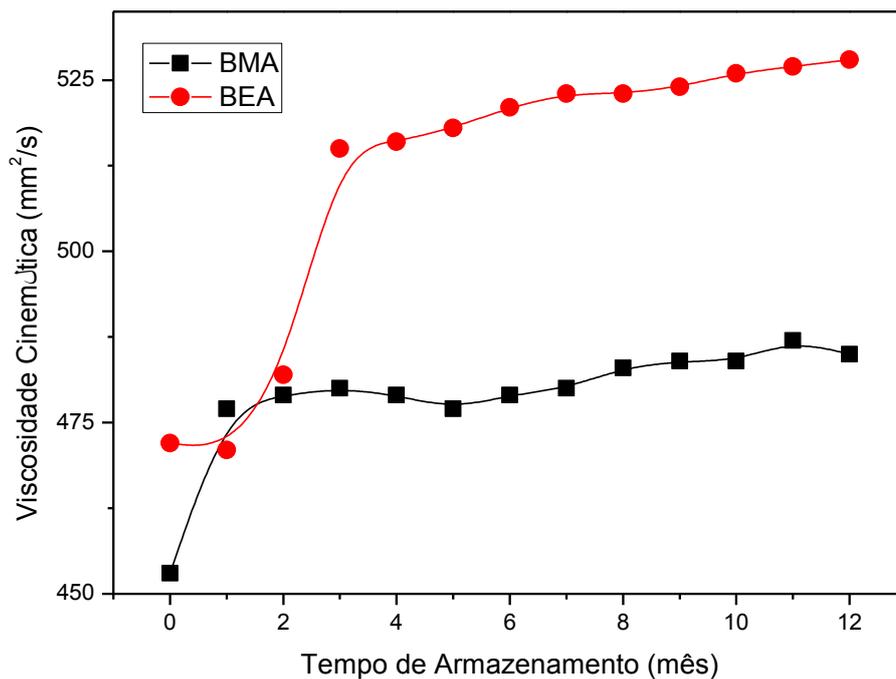


Figura 5.6 - Viscosidade cinemática das amostras BMA e BEA armazenadas em estufas a 43 °C.

Também foi observado que, nos dois primeiros meses de armazenamento, o BMA e BEA tiveram um ligeiro aumento na viscosidade mantendo-se em seguida com valores aproximados de degradação durante todo seu armazenamento. A viscosidade final de armazenamento dos ésteres etílicos foi de $5,28 \text{ mm}^2/\text{s}$ (12 % de aumento) sendo ligeiramente superior à dos ésteres metílicos, e que foi de $4,85 \text{ mm}^2/\text{s}$ (7,1 % de aumento).

Esse resultado não é consistente com os dados de PI do biodiesel antes do armazenamento, que indica que o BMA é mais susceptível a oxidação.

Acredita-se que o aumento da viscosidade está relacionada a formação dos peróxidos, aumentando a polaridade das cadeias e, conseqüentemente, as interações dipolo-dipolo. Essa etapa do processo oxidativo não é detectada pelo teste Rancimat, que avalia os produtos voláteis formados no início da terminação.

Para a massa específica do biodiesel, foi observado um comportamento similar ao da viscosidade, aumentando com o tempo de armazenamento, porém mantendo seus valores na faixa estabelecida pela norma EN 3675, Figura 5.7. Além disso, nos dois primeiro meses de armazenamento também foi observado um pequeno aumento nos valores de densidade. Este pode ser um indicativo que a degradação das amostras esteja ocorrendo, sem formação de substâncias de elevadas massas molares, podendo estar relacionada à formação dos hidroperóxidos, como já comentado anteriormente.

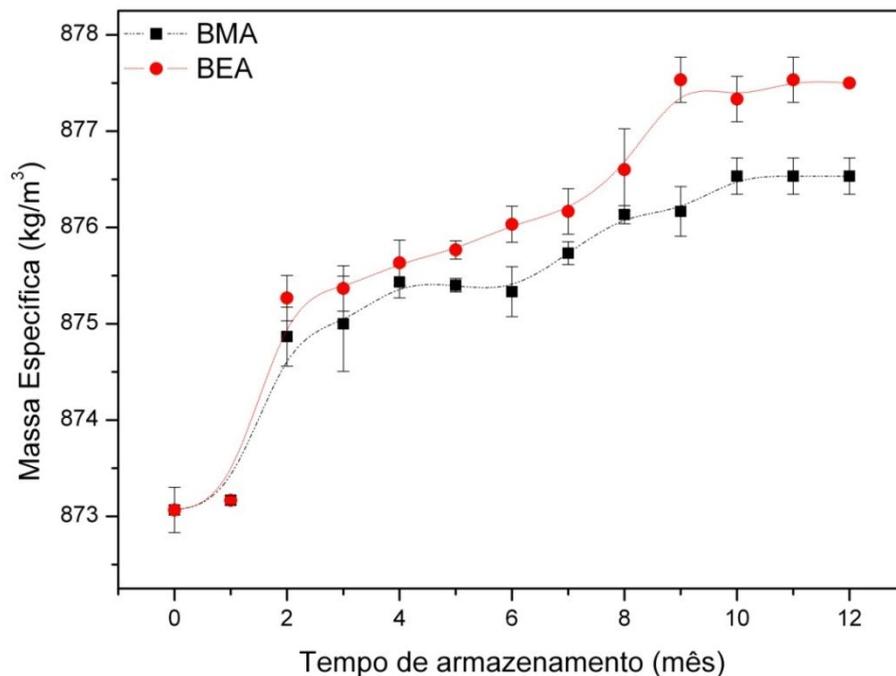


Figura 5.7 - Determinação das massas específicas das amostras de biodiesel armazenadas em estufa a 43 °C.

Outra propriedade relacionada com a degradação do biodiesel é o índice de acidez o qual indica a quantidade de ácidos graxos livres. Um processo de decomposição seja por hidrólise ou oxidação altera, quase

sempre, a concentração de íons hidrogênio no meio. Estudos têm mostrado que um índice de acidez elevado favorecerá a corrosão em tanques de estocagem levando à deposição de sedimentos (DOMINGOS, 2005; DANTAS 2010).

Na Figura 5.8 são mostrados os valores para o índice de acidez das amostras do BMA e BEA. Os resultados indicaram que até o quinto mês, os valores para índice de acidez permaneceram dentro do limite estabelecido pela norma. A partir do sétimo mês o BMA apresentou índice de acidez mais elevado que o BEA, provavelmente, devido ao processo de degradação diferenciado dos íons peróxidos e hidroperóxidos, presentes nas amostras. Isto está associado à complexa variedade dos produtos secundários da degradação gerados a partir dos íons peróxidos e hidroperóxidos.

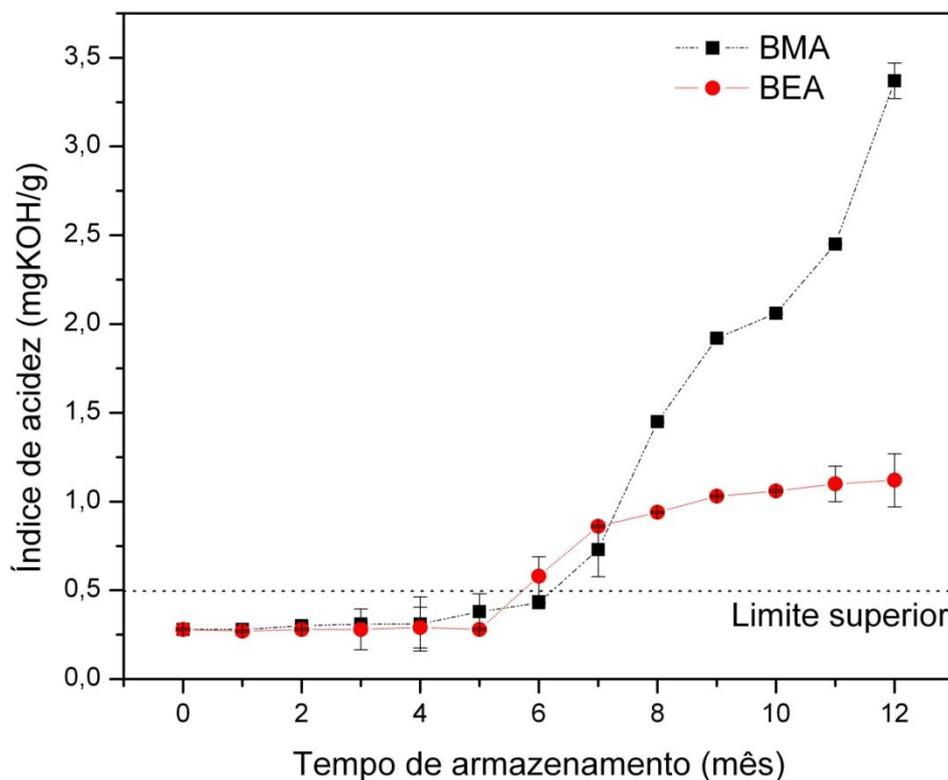


Figura 5.8 - Índice de acidez das amostras de BMA e BEA armazenadas em estufa a 43°C durante 12 meses

A formação de ácidos ocorre na etapa de final do processo oxidativo, ao contrário da formação de hidroperóxidos que ocorre durante a propagação. Isto é mais uma indicação de que o aumento inicial da

viscosidade e da massa específica nos dois primeiros meses de armazenamento está relacionado à formação dos hidroperóxidos enquanto a formação dos ácidos ocorre posteriormente.

Os resultados de umidade em função do tempo de armazenamento são apresentados na Figura 5.9. O comportamento observado é semelhante aos dados de acidez. Além disso, este resultado pode estar relacionado ao comportamento da massa específica do BMA que aumentou seus valores após o sexto mês, se aproximando dos valores do BEA.

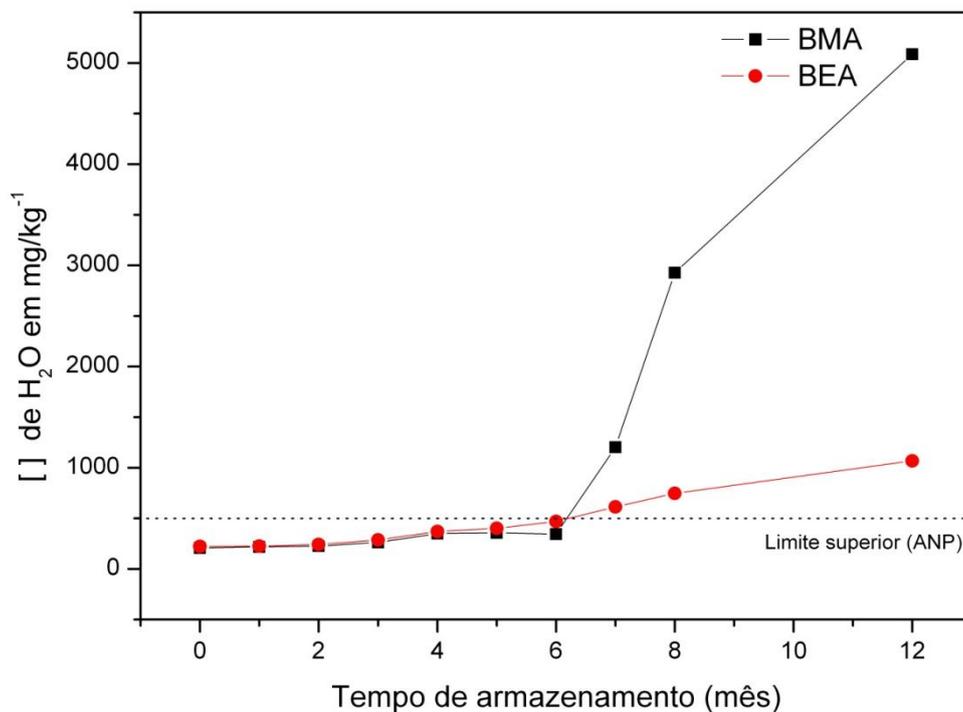


Figura 5.9 - Determinação da umidade durante os 12 meses de armazenamento a 43 °C, usando Karl Fischer.

A água pode ser proveniente da absorção do meio, do próprio processo de oxidação, ou do processamento inadequado de purificação. Os dados de umidade antes do armazenamento indicam que a purificação foi feita de forma adequada.

O éster reage com a água através do processo de hidrólise, formando ácidos graxos livres que comprometem a qualidade do biodiesel. Desse modo, a presença de água favorece a formação de ácidos que, por sua vez,

favorecem a absorção de mais água. Além disso, também pode ocorrer a proliferação de microorganismos.

A retirada da alíquota mês a mês aumenta a área livre no frasco, favorecendo o processo de absorção de água do ambiente entre a superfície do líquido e a tampa do recipiente. Este pode ser um dos motivos da umidade aumentar mais intensamente a partir do sexto mês.

Na análise da estabilidade oxidativa usando o teste Rancimat, para o BMA e BEA, no tempo zero, foi observado um período de indução (PI) abaixo de 6 horas exigidos pela norma EN 14112. Para o BEA, o PI inicial foi de 5,0 e do BMA foi de 3,6 horas (Figura 5.10).

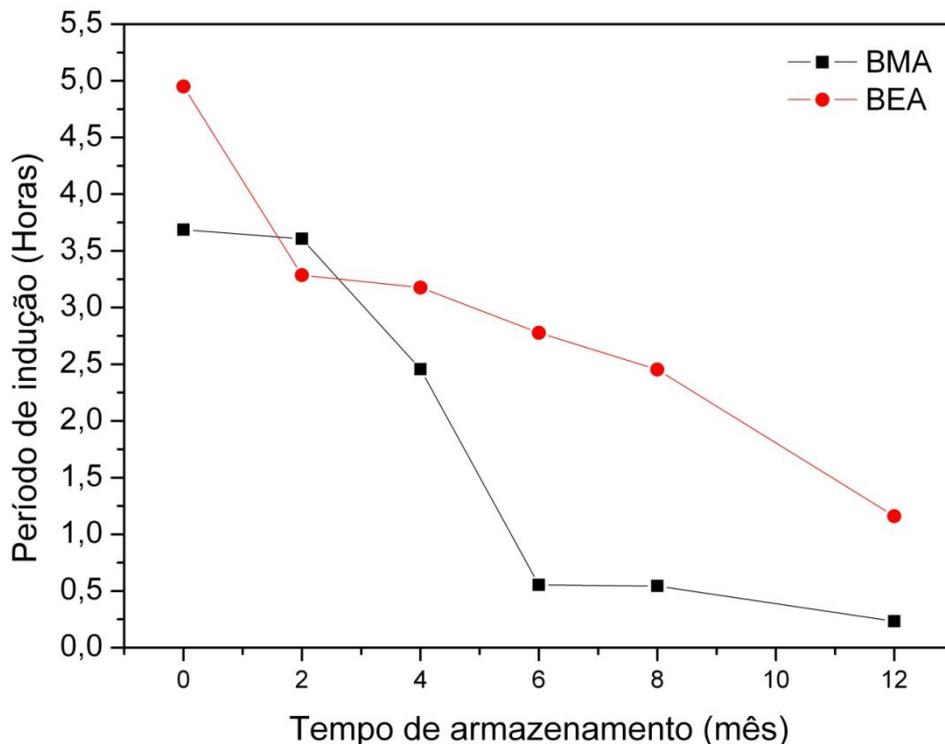


Figura 5.10 - Monitoramento da estabilidade oxidativa das amostras BMA e BEA armazenadas em estufa durante 12 meses usando o teste Rancimat.

Nos dois primeiros meses de armazenamento do BEA foi observado um abaixamento nos valores de PI de uma forma bem acentuada. Para o BMA ocorreu o inverso houve nos dois primeiros meses de armazenamento valores de PI constantes. Após o segundo mês até o sexto mês, o BMA produziu grande quantidade de moléculas voláteis caracterizando a sua

maior degradação e após seis meses manteve valores de PI constantes caracterizando o término da formação de moléculas voláteis. O BEA mostrou melhor estabilidade, mostrando valores de PI maiores durante quase todo o armazenamento. A técnica Rancimat registra a condutividade, resultante da formação de moléculas voláteis de baixo peso molecular. Comparando como os resultados anteriores, acredita-se que no início do armazenamento ocorreu a formação dos hidroperóxidos (como indicado pelo aumento da viscosidade e massa específica aparente), que reagem rapidamente no caso de BEA, e mais lentamente para o BMA, levando à formação dos primeiros produtos voláteis, detectada pelo Rancimat.

É importante ressaltar que os antioxidantes naturais são totalmente consumidos no primeiro mês de armazenamento do BMA, o que não ocorre no BEA.

A comparação entre os resultados de Rancimat e de acidez/umidade indica que a maior parte dos ácidos formados é decorrente do processo de hidrólise devido à absorção de água da atmosfera (região entre a superfície do líquido e tampa), que aumenta a medida que alíquotas são retiradas.

As técnicas PDSC e PetroOxy permitem avaliar a mesma etapa do processo oxidativo, a propagação, uma vez que a OIT, determinada por PDSC se refere ao início da oxidação (exotérmica) e o PI, obtido pelo PetroOxy está relacionado ao consumo de oxigênio. Nesse sentido, ambas indicam que a formação dos hidroperóxidos continua ocorrendo durante os doze meses de armazenamento, em quantidade suficiente para que produtos voláteis sejam formados levando a baixos valores de PI, pela técnica Rancimat.

O método isotérmico usando PDSC foi utilizado com a finalidade de determinar o tempo de indução oxidativa (OIT) das amostras de biodiesel de amendoim, antes e após um ano de armazenamento, Figura 5.11.

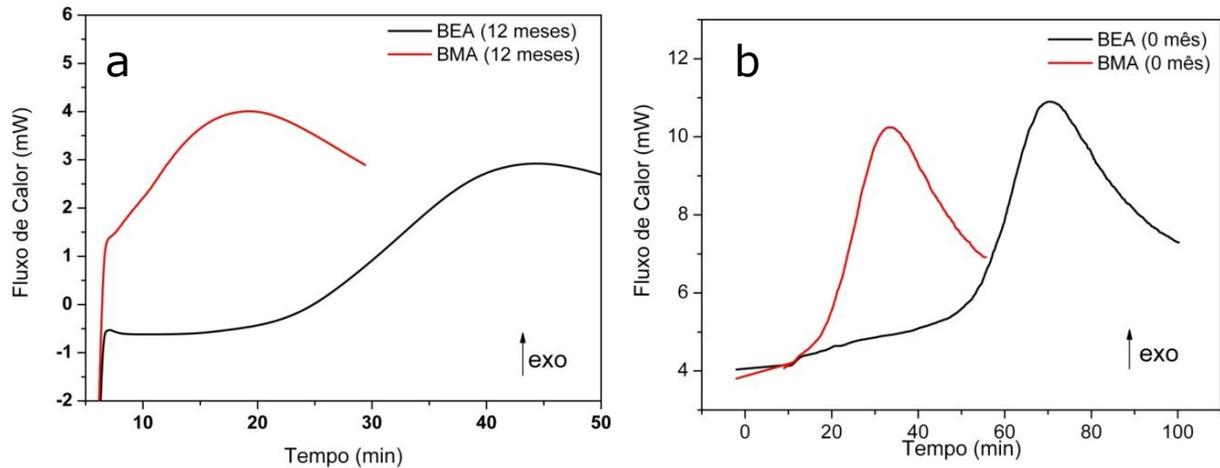


Figura 5.11 - Curvas P-DSC das amostras de biodiesel de amendoim, (a) antes do armazenamento a 43 °C; (b) depois do armazenamento por 12 meses.

Os valores de tempo de indução oxidativa (OIT) para BMA e o BEA sem armazenamento foram de 19 e 52 minutos, respectivamente. Observa-se que o OIT do BMA (0 mês) é menor do que o do BEA (0 mês), o que pode ser devido à presença de antioxidantes naturais em quantidades diferentes, favorecendo melhor estabilidade oxidativa do BEA. Para os resultados das amostras armazenadas durante 12 meses, o OIT do BMA (Figura 5.11b) foi 8 minutos, enquanto que o do BEA 24 minutos, confirmando a sua melhor estabilidade oxidativa.

A determinação da estabilidade oxidativa usando o método PetroOxy mostrou que o período de indução também foi menor para o BMA, confirmando os resultados obtidos por outras técnicas, Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Determinação de estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel do BMA e BEA armazenadas a 43 °C, durante 12 meses.

Tempo de armazenamento (mês)	BMA (P.I)			BEA (P.I)		
	Rancimat (h)	PetroOXY (h)	PDSC (min)	Rancimat (h)	PetroOX Y (h)	PDSC (min)
0	3,68	1,01	19	4,95	1,20	52
12	0,07	0,7	8	1,16	0,25	24

Conforme pode ser observado no estudo das análises da estabilidade oxidativa usando as técnicas Rancimat, PetroOxy e PDSC, os resultados aqui encontrados mostraram que o BEA foi o que apresentou melhor estabilidade

oxidativa no tempo zero e durante todo o armazenamento, mesmo não tendo seu valor de estabilidade oxidativa inicial de seis horas exigido pela ANP.

Os valores para índice de estabilidade oxidativa, via teste do Rancimat, para o biodiesel metílico e etílico de amendoim sem armazenamento encontraram-se muito abaixo do exigido pela ANP. Após armazenamentos esse valor caíram ainda mais o que comprovou a sua instabilidade quando armazenados a temperatura de 43 °C. O biodiesel de amendoim é susceptível à oxidação quando armazenado e este comportamento pode estar associado à existência das cadeias insaturadas como dos ésteres oléico (C18:1) e linoléico (C18:2). A utilização do biodiesel de amendoim com a qualidade exigida pelas normas de comercialização brasileira poderá ser alcançada com a sua aditivação.

5.4 – Adição de Antioxidantes ao Biodiesel

Com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim foram adicionadas a ele, aditivos ao biodiesel antioxidantes. Três aditivos com diferentes concentrações (500, 1000, 1500 e 2000 mg/kg) foram investigados: *terc-butil*-hidroquinona (TBHQ), α -tocoferol e extrato etanólico de chá verde (EECV).

5.4.1- Otimização da Concentração de Antioxidante

O estudo da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel com diferentes concentrações dos antioxidantes naturais e sintéticos usando o método Rancimat (Figura 5.12) mostrou que o BMA aditivado com TBHQ teve aumento de valor de PI em as concentrações de aditivação acima de 6 horas. Para o BEA, o uso de TBHQ apresentou melhora na estabilidade oxidativa somente nas concentrações de 500 e 2000 mg/kg com valores de 14 e 35 horas, respectivamente.

O EECV mostrou melhora da estabilidade oxidativa do BMA, visto que aumentou o PI para 7 horas nas concentrações acima de 1500 mg//kg. Para o BEA foi observado o aumento do PI nas concentrações de 1500 e 2000 mg/kg, com valores constantes em torno de 7 horas.

O antioxidante α -tocoferol não mostrou melhora na estabilidade oxidativa para ambos os biodieseis com os valores de PI abaixo dos valores encontrados para os biodieseis sem aditivação, em todas as concentrações analisadas, o que provavelmente está associado a ação pró-oxidante do α -tocoferol. Bruscato *et al.* (2007) observou que o α -tocoferol tem baixa estabilidade oxidativa quando submetido a temperaturas maiores que 100 °C. A baixa estabilidade observada para o antioxidante α -tocoferol pode está diretamente relacionada a sua alta capacidade de doar o seu hidrogênio fenólico aos radicais livres (radical peroxil), os quais foram produzidos durante a degradação do biodiesel quando aquecido acima de 100 °C (PLAYER *et al.*, 2006).

Tal explicação corrobora com o estudo de Jorge e Ramalho (2006) que afirmam que o α -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar os estágios oxidativos.

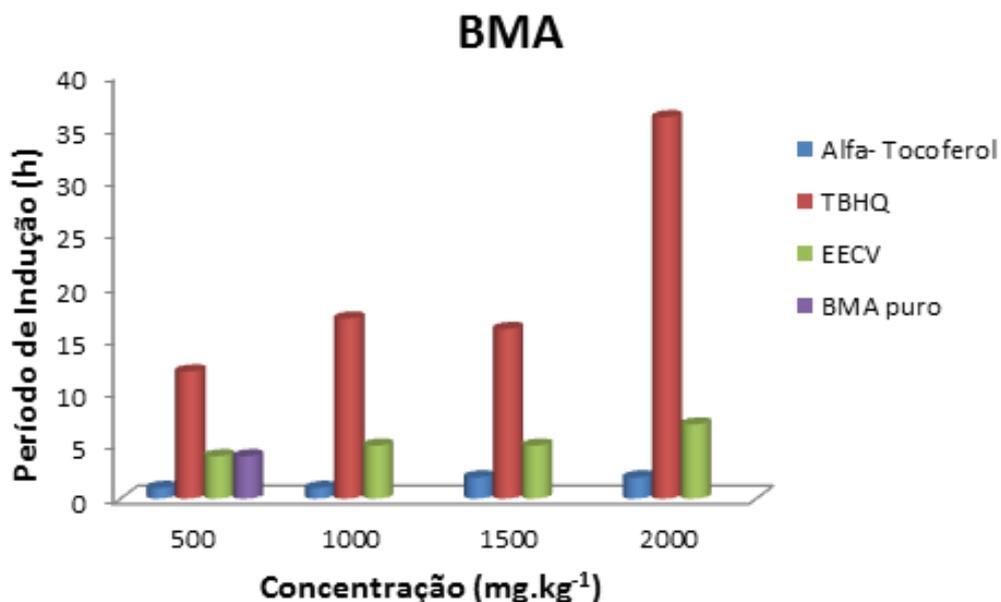


Figura 5.12 - Determinação da estabilidade oxidativa do BMA a diferentes concentrações de antioxidantes.

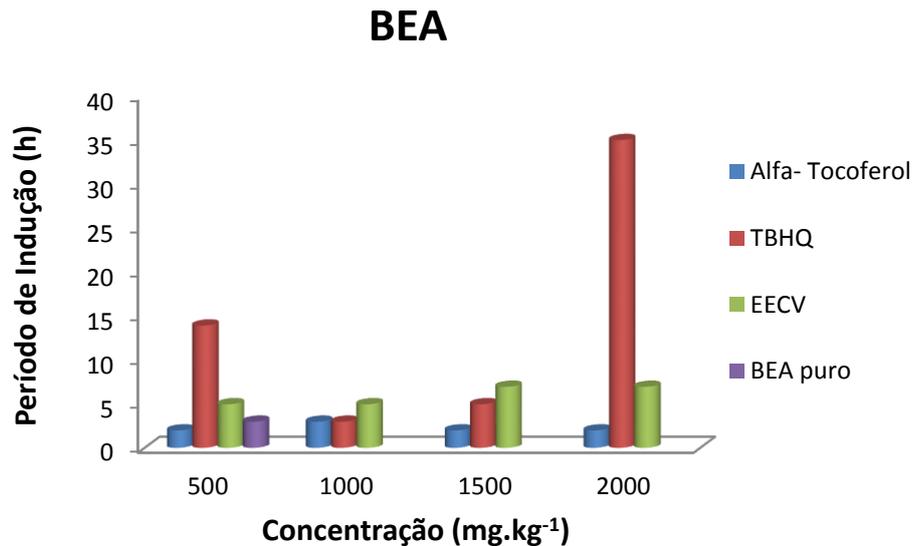


Figura 5.13 - Determinação da estabilidade oxidativa do BEA a diferentes concentrações de antioxidantes.

No estudo da estabilidade oxidativa do BMA usando a técnica Rancimat foi observado que o antioxidante sintético TBHQ foi o que levou a uma melhor estabilidade oxidativa do BMA, elevando o PI a valores acima do estipulado pela norma ANP, em todas as concentrações analisadas. Para o BEA essa melhoria foi observado somente nas concentrações de 500 e 2000 mg/kg.

O EECV mostrou-se eficiente para ambos os biodieseis nas concentrações acima de 1500 mg/kg.

5.4.2 - Estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim aditivado

A avaliação do comportamento dos biodieseis aditivados com antioxidantes, usando a técnica PDSC foi verificada apenas nas concentrações que foram mais efetivas, de acordo com o método Rancimat. (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 - Valores da estabilidade oxidativa usando PDSC dos biodieseis adicionados a diferentes concentrações de antioxidantes.

Biodiesel + concentrações dos antioxidantes (mg/kg)	PDSC (min)
BMA _{PURO}	33
BEA _{PURO}	35
BMA + 500 de TBHQ	62
BEA + 500 de TBHQ	48
BEA + 1500 de EECV	69
BMA + 2000 de EECV	55
BMA + 2000 de TBHQ	82
BEA + 2000 de EECV	60
BEA + 2000 de TBHQ	85

No estudo da estabilidade oxidativa usando PDSC são observados comportamentos similares de estabilidade para os dois biodieseis, sem aditivação, com valores de OIT a 110 °C para o BMA e BEA de 33 e 35 minutos, respectivamente. O antioxidante TBHQ na concentração de 500 mg/kg elevou as estabilidades oxidativas dos dois biodieseis. O BMA apresentou OIT de 62 minutos e o BEA 48 minutos. As respostas para a aditivação com TBHQ na concentração de 2000 mg/kg foram praticamente iguais para o BMA e BEA, com valores de OIT de 85 e 82 minutos, respectivamente. Esse resultado confirma o melhor desempenho desse antioxidante (Figura 5.14).

Nas análises do comportamento do antioxidante EECV nos biodieseis, a concentração que melhor favoreceu o aumento da estabilidade oxidativa do BMA e BEA foi a de 2000 mg/kg, elevando a OIT para 55 e 60 minutos, respectivamente. Estes valores ficaram bem abaixo do obtido com TBHQ. Por se tratar de um extrato, a concentração do princípio ativo antioxidante é menor que a concentração nominal utilizado. Dados da literatura indicam que os principais constituintes fenólicos do EECV são taninos (ácido gálico) e flavonóides (quercetina, mircetina, canferol e catequinas), além do ácido hidroxicinâmico e hidroxibenzóico (FARHOOSH, 2007 CALIXTO, 2011). Como consequência dos diferentes antioxidantes presentes, pode ocorrer efeito de sinergismo entre eles.

O TBHQ apresentou melhor eficiência em retardar o processo oxidativo dos biodieseis de amendoim, comparado ao EECV e α -tocoferol, fato este relacionado à estrutura química do mesmo que forma um radical mais estável, levando, posteriormente, à formação de hidroquinona.

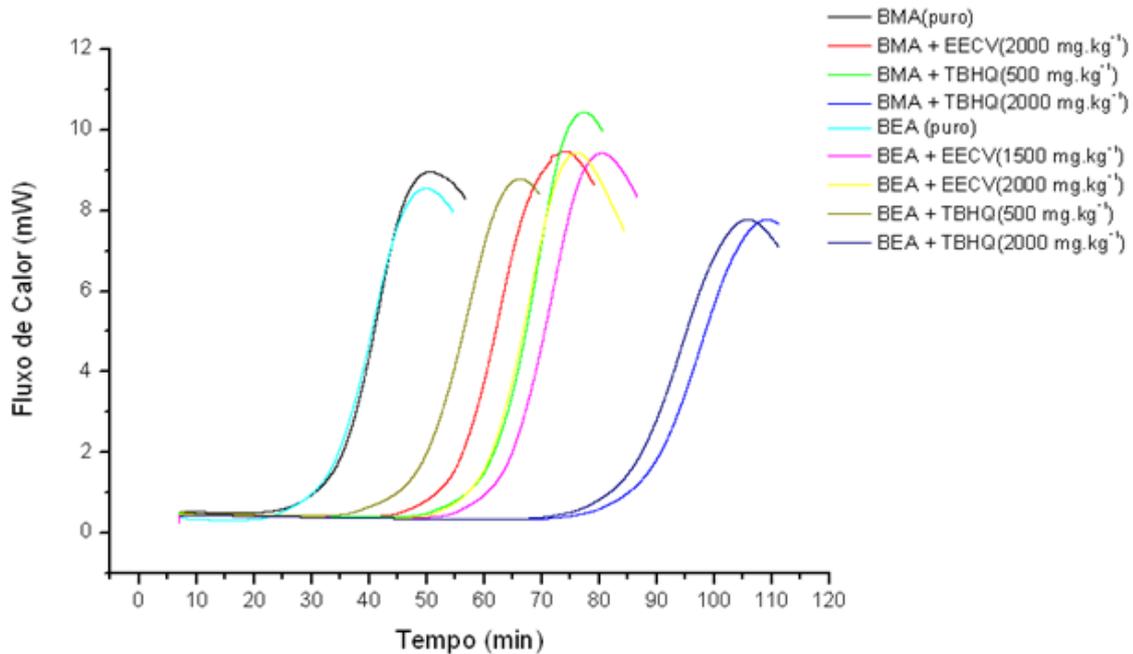


Figura 5.14 - Determinação da estabilidade oxidativa dos biodieseis em diferentes concentrações de antioxidantes.

A técnica PDSC mostra-se promissora para o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de amendoim aditivado ou na ausência de antioxidantes. Aliada à rapidez do ensaio, encontra-se o menor tempo de análise e também menores quantidades de amostra.

Os tratamentos com inibidores de oxidação mostram-se promissores, uma vez que garantem a estocagem em tanques sem perda de qualidade do combustível.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6 – CONCLUSÃO

A partir deste trabalho foi possível chegar aos seguintes conclusões: Os dados cromatográficos do óleo confirmaram a predominância da composição química de ácidos graxos insaturados, sendo os ésteres de ácidos graxos oléico e linoléico majoritários, estando em concentrações semelhante nos biodieseis obtidos.

A caracterização físico-química do biodiesel, antes do armazenamento, indicou que o mesmo se encontrava dentro dos limites estabelecidos pelo regulamento técnico da ANP, com exceção do índice de estabilidade oxidativa que não obedecia ao regulamento.

Durante o armazenamento, ocorreu um pequeno aumento da viscosidade e da massa específica dos biodieseis nos dois primeiros meses, o que pode ser devido à formação dos hidroperóxidos, o que normalmente ocorre no início da etapa de propagação. Em seguida, ocorre a formação dos produtos voláteis, detectados pela técnica de Rancimat. No monitoramento para o índice de acidez, não foi observada a sua formação nos cinco primeiros meses de armazenamento, aumentando consideravelmente nos meses seguintes, concomitantemente ao aumento da umidade. Esses resultados indicaram que a formação dos ácidos é decorrência da hidrólise, como consequência da absorção de água do ambiente.

O BEA quando comparado ao BMA, mostrou melhores resultados de estabilidade oxidativa antes e durante o armazenamento, o que foi evidenciado usando as técnicas Rancimat, PetroOXY e PDSC.

Os 03 antioxidantes, α -tocoferol, TBHQ e extrato etanólico de chá verde (EECV), adicionados ao biodiesel, sem armazenamento, para indicar uma melhor estabilidade oxidativa indicaram que o α -tocoferol atua como pró-oxidante, o EECV tem ação limitada, enquanto o TBHQ leva a um considerável aumento do período de indução, tornando o combustível próprio para uso.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADL. Agricultura Donegá & Lara. Safra de Amendoim. Disponível em: <http://www.donegaelara.com.br/Safra_de_amendoim2.php>. Acessado em: 19 maio 2011.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível Resolução de nº42, 2009. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/r_anp%2042%20-%202009.xml>. Acessado em: 22 julho 2011.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. *B.CEPPA*, **19: 353, 2001.**

ARAÚJO, K.M; OLIVEIRA, A. K. C; COSTA, G. B; QUEIROGA, R. N. G. e PANNIRSELVAM, P.V.; Estudo Comparativo Técnico e Econômico de Diferentes Óleos Vegetais Brasileiros para Produção de Biocombustível. Universidade Federal do Rio Grande do Norte Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia. Grupo de Pesquisa em Engenharia de Custos e Processos. Disponível em: <www.ufrngpec.hpg.com.br>. Acessado em: 16 junho 2008.

ARAÚJO, S. V.; LUNA, F. M. T.; ROLA JR., E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. *Fuel Processing Technology*. **90: 1272, 2009.**

ARAÚJO, S. V.; LUNA, F. M. T.; ROLA JR., E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology*. **92: 1152, 2011.**

ANVISA- Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em <www.anvisa.gov.br/legis/resol/48299.htm>. Acessado em: 06 julho 2009.

BIOCIÊNCIAS: Características Físico-químicas de Sementes de Diferentes Genótipos de Amendoim. *Revista Brasileira de Biociências*, Porto Alegre, **5 (1):870, 2007.**

BIOSTAB. Stability of Biodiesel – used as a fuel for diesel engines and heating systems, ago 2003. Disponível em: <<http://www.blb.bmlfuw.gv.at>>. Acessado em: 10 junho 2008.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela, 2001. 143p.

BOLONEHZI, D.; GODOY, I. J.; SANTOS, R. C. Manejo cultural do amendoim, In: SANTOS, R. C. O agronegócio do amendoim no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005, p. 195-232.

BRANCO, V. N. C.; TORRES, A. G.; Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. *Rev. Nutr.*, Campinas, **24(1):173, 2011.**

BRANDÃO, K. S. R. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus communis L.*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). São Luís, Programa de Pós-Graduação em Química, UFMA, 2007. Dissertação de mestrado.

BRUSCATTO, Mariângela Hoffmann; PESTANA, Vanessa Ribeiro; ZAMBIAZI, Rui; OTERO, Déborah; PAIVA, Flávia; LIMA, Ravena; ESTABILIDADE DE α , δ e γ -TOCOFEROL DURANTE OXIDAÇÃO INDUZIDA A TEMPERATURA DE 180° C; XIV Congresso de Iniciação Científica e IX ENPOS, Encontro de Pós-Graduação, 2007.

CÂMARA, G. M. S., HEIFFIG, L. S. - *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Dep. De Produção Vegetal, Piracicaba, São Paulo, 2006.*

CAMPESTRE IND. COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Óleo de amendoim. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleo-de-amendoim.shtml>>. Acessado em: 16 outubro de 2010.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. *Trasaction ASAE*, **44: 1429, 2001.**

CANDEIA, R. A.: *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias.* João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 132p.

CALIXTO, C. D.: Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais no biodiesel etílico de soja. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2011. Dissertação de Mestrado.

CAVALCANTI, E. H. S. Processos de degradação e corrosão em biodiesel e misturas – caracterização & controle. *Resumo do 28º Congresso Brasileiro de Corrosão.* Recife – PE, 2008.

CALVACANTE, R. CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa.

Inclusão Social e Energia: Anais Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 1768-1771.

CECCHI, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos*. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003.

CHAVES, A T. C. A. *Otimização do processo de produção de biodiesel etílico de óleo de girassol (Helianthus annuus) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado.

CHEN, Yi-Hung, LUO, Yu-Min : Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants, *Fuel Processing Technology*, **92: 1387, 2011**.

COLLABORATIVE BIODIESEL TUTORIAL. Bebble washing biodiesel and emulsion: bubble washing biodiesel e dealing with wash problems. Disponível em: <www.localb100.com/cbt/bubblewashingbiodiesel> Acessado em: 26 janeiro 2009.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acessado em: 18 outubro 2011.

COPLANA - Cooperativa dos plantadores de cana de zona de Guariba: potencial do amendoim. São Paulo, 2009.

CORRÊA, I. M.; MAZIERO, J. V. G.; ÚNGARO, M. R.; BERNARDI, J. A.; STORINO, M.: Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de girassol. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, 3, 32: 923-928, 2008.

COSTA, J. S.: *Óleo de soja geneticamente modificada: caracterização nutricional e detecção de ADN*. Portugal, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2008. Dissertação de Mestrado.

CRESTANA. S. Matérias-primas para produção do biodiesel: priorizando alternativas. In: PALESTRA EMBRAPA, São Paulo, 2005.

CRIARPLANTAR. Amendoim: excelente potencial para biodiesel. Portal do Agronegócio, mar 2010. Disponível em: <<http://www.criareplantar.com.br/noticias/lerNoticia.php?id=2811>> Acessado em: 20 de maio 2011.

DANTAS, M. B. *Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade termo-oxidativa e monitoramento durante armazenamento*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2010. Tese de doutorado, 115p.

DOMINGOS, A. K. *Otimização da etanólise do óleo bruto de Raphanus sativus (nabo forrageiro) e avaliação de sua estabilidade à oxidação*.

Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2005. Dissertação de mestrado.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS M.F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 67, p. 136-148, 2006.

EMBRAPA ALGODÃO. Mapa recomenda cultivares de amendoim da Embrapa Algodão para o semiárido. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/noticias/2010/noticia_20101119.html> Acessado em: 02 fevereiro 2011.

EMBRAPA: Cultivo do Amendoim. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Amendoim/CultivodoAmendoim/importancia>>. Acessado em: 8 fevereiro 2011.

FARHOOSH, R; GOLMOVAHHED, G. A.; KHODAPARAST, M. H. H. Antioxidant activity of various extracts of old tea leaves and black tea wastes (*Camellia sinensis* L.). *Food Chemistry*. **100:231, 2007**.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A.; Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em de energia. *Química Nova*, **28: 19, 2005**.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, **32(1): 106, 2009**.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W. W. D.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E. M.; ANTONIOSI F. N. R.; LELES, M. I. G.: Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat Estudo. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006>. Acessado em: 20 agosto 2010

GALVÃO L. P. F. C. *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2007. Dissertação de mestrado.

GUINAZI, M.: Tocoferóis e tocotrieneos, em óleo vegetais e ovos, *Química Nova*, vol., **32 (8): 2098, 2009**.

HAIYNG, T., ANFENG, W., STEVEN, O.S. SIMON, Ng. K. Y. The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of biodiesel. *J. Am.Oil Chem. Soc.*, 85:373-372, **2008**.

IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – Levantamento sistemático da produção agrícola. Disponível em:

<www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/lspa_2010>. Acessado em: 12 janeiro 2011.

JORGE, Neuza; RAMALHO, Valéria Cristina; Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, **29 (4): 755, 2006**

Jornal da Ciência, Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, SBPC. Disponível em: <<http://www.jornaldaciencia.org.br>>. Acessado em 12 junho 2011.

JUSBRASIL: Amendoim: Programa cultivo e pesquisas para melhoria do grão. Governo do Estado de São Paulo, fev 2009. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/politica/1441181/amendoim-programa-cultivo-e-pesquisas-para-melhoria-do-grao>>. Acessado em: 19 setembro 2010.

KAYA, C.; HAMAMCI, C.; BAYSAL, A.; AKBA, O.; ERDOGAN, S.; SAYDUT, A. methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production, v.34, p.1257-1260, 2009. Disponível em <www.elsevier.com/locate/renene>. Acessado em: 25 maio 2011.

KINNEY, A. J.; CLEMENTE, T. E. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, **86: 1137, 2005**.

KNOTHE et al. Propriedades do combustível. In: KNOTHE et al. **Manual do biodiesel**. 1ª edição. Editora Blucher. Curitiba, PR, Brasil. 2008. P. 83-177.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, **88: 669, 2007**.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do biodiesel*. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based fuels. *Inform*, **12: 1103, 2001**.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage condition. *Bioresource. Technology*, **97: 250, 2006**.

LIMA, J. R. e GONÇALVES, L. A. G. Quantificação de tocoferóis em óleo de milho, soja, castanha-do-pará e castanha de caju por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. *Alimento Nutrição*, São Paulo, **8: 65, 1997**.

LIMA, E. S.; ABDALLA, D. S. P. Peroxidação lipídica: mecanismos e avaliação em amostras biológicas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, **37: 293, 2001**.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, **32: 1596, 2009**.

LUTTERBACH, M. T. S.; BARRETO, A. J.; FERRAZ, O. B.; CAVALCANTI, E. H. S. Avaliação da tendência à biocorrosão e da estabilidade à oxidação de biodiesel metílico de soja e mistura B5. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2006, Brasília-DF, 2006, p. 201-206.

MARTINS, R. Amendoim: perspectivas para a safra 2007/2007. Análises e Indicadores do Agronegócio, v. 2, n. 10, 2007. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/vertexto.php?codTexto=9095>>. Acessado em: 16 julho 2011.

MACEDO, G.A.; MACEDO, J.A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, **32: 38, 2004**.

MELO, M. A. M. F.: *Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de óleos vegetais para a produção de biodiesel*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2010. Dissertação de mestrado, p. 59

MENDONÇA, A. M.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, M. R. G. N.: Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de frituras em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. *Ciências e Saúde*, **19: 115, 2008**.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., MEDEIROS, A. C.: Obtenção de biodiesel metílico e etílico a partir de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.), por transesterificação, em presença de catalisador ácido e básico; Universidade Federal de Alagoas. Disponível em <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007>. Acessado em: 20 agosto 2011.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, **20: 317, 2001**.

MORETTO E.; FETT, R.; *Óleos e gorduras vegetais: Processamento e análises*. 2 ed. Ed. Da UFSC, 1989.

OLIVEIRA, J. T. G. de Sá B. de; *Melhor dose e dose econômica de TBHQ nos óleos de milho e canola*. São Paulo, Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos, USP, 2003, Dissertação de mestrado.

PEDERSSETTI, M. M.: *Análises dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propanol pressurizado*. Paraná, Programa de Pós-Graduação

em Ciências e Tecnologia de Alimentos, UNIOESTE, 2008. Dissertação de Mestrado.

PÉREZ, Ángel; CASAS A.; FERNANDEZ, C.M.; RAMOS, M. J.; RIDRUGUEZ, L.: Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. *Bioresource Technology*, **101: 7375, 2010.**

PLAYER, M. E.; KIM, H. J.; LEE, H.O. MIN, D. B. Stability of α -, γ - or δ -tocopherol during soybean oil oxidation. *Journal of food science*, **71: 8, 2006.**

PIATANICKI, C. M. S. *et al.* Estudo do efeito da degradação oxidativa do biodiesel frente a corrosão do ao aço carbono. *XVI Encontro de Química da Região Sul*, Blumenau-SC, 2008, v. 16.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; ZORZETO, T. Q.; PARK, K. J. Extração mecânica de óleo de amendoim para a produção de biodiesel. *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília-DF, 2007.

PIGHINELLI, A. L. M. T. *Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção d biodiesel via catálise básica*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, São Paulo, 2008. Dissertação de mestrado, 93p.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; *Estudo da extração Mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais*, São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, UNICAMP, 2010. Tese de Doutorado.

PIRES, R. J. R. *Avaliação dos parâmetros utilizados no controle e qualidade do biodiesel*. São Luís, UFMA, 2005. Monografia de conclusão de curso.

PITTA R. M.: *Resistência de genótipos de amendoim (Arachis hypogaea L.) de hábitos de crescimento ereto e rasteiro a Anticarsia gemmatalis Hübner, 1818 (Lepidoptera Noctuidae)*, São Paulo, Programa de Pós- Graduação em Ciências Agrárias e Veterinárias, Unesp, 2008.Dissertação de Mestrado.

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, **27: 60, 2007.**

RONSEIN, G. E. MIYAMOTO, S. BECHARA, E. MASCIO, P. Di: Oxidação de Proteínas por oxigênio singlete: Mecanismo de dano, estratégias para detecção e implicações Biológicas. *Química Nova*, **29 (3): 563, 2006.**

RYU, K. Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. *Journal of Mechanical Science and Technology*, **23: 3105, 2009.**

RYU, K. The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants, *Bioresource Technology*, **101: 578, 2010.**

SANTOS, J. R. J. *Biodiesel de babaçu: avaliação térmica oxidativa e misturas binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 103p.

SANTOS, R. C.; GODOY, J. I.; FÁVERO, A. P. Melhoramento do amendoim. In: SANTOS, R. C. O Agronegócio do amendoim no Brasil., Ed. Campina Grande-PB: EMBRAPA, 2005, p.123-192.

SANTOS, V. M. L., SILVA, J. A. B., Guimarães, C. C., STRAGEVITCH, L. Estudo teórico da degrabilidade oxidativa do biodiesel para previsão de sua qualidade. IV Simpósio de Engenharia de Produção da região Nordeste: Interatividade da engenharia de Produção. 2009, Fortaleza-CE.

SANTOS, R.C.; REGO, G.M.; Silva, A.P.G.; VASCONCELOS, J.O.L.; COUTINHO, J. B.; MELO FILHO, P.A. Produtividade de linhagens avançadas de amendoim em condições de sequeiro no Nordeste brasileiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **14: 589, 2010.**

SCHUCHARDT, U.F.; SILVA e CLEBER, L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. UNICAMP. Campinas-SP, 2005.

SECEX. Sistema de análise das informações de comércio exterior MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. SECRETARIA DE COMÉRCIO EXTERIOR - (ALICE-web). Brasília: SECEX, 2011. Disponível em: <<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acessado em: 9 abril 2011.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, **22: 94, 2006.**

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SINISCALCHI, C. R., *Análise da Viabilidade para inserção da agricultura familiar do semiárido no programa nacional de produção e uso de biodiesel: o caso do Ceará*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Pós-graduação em Planejamento Energético, UFRJ, 2010. Dissertação de Mestrado.

TANG, H.; GUZMAN, Rher C. De.; SIMON Ng, K. Y.; SALLEY, O. S.: Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel, *Fuels*, **24: 2028, 2010.**

TIRAPEGUI, J. *Nutrição – fundamentos e aspectos atuais*. São Paulo: Atheneu, 2006. P. 186-193.

TOLETINO, M. C.; *Avaliação da qualidade de óleos vegetais sob estresse fotoxidativo e termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de 1H*. Ponta Grossa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, UEPG, 2008. Dissertação de Mestrado 79p.

TRZECIAK, Mario Borges, VINHOLES, P. S., LIMA, N. B.; VILLELA, F. A.: SEMENTES DE ESPÉCIES OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL; XVII Congresso de Iniciação Científica, X Encontro de Pós-Graduação, Departamento de Fitotecnia FAEM/UFPel. Campus Universitário, Pelotas, RS, 2008.

WUST, E.; Estudo da viabilidade técnica-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Blumenau, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, FURB, 2004. Dissertação de Mestrado.

VARGAS, R.M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: Determination of manganese in coal samples. *J. Braz. Chem. Soc.* **9: 199, 1998**

VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J.P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B.; Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Salvador-BA, 2005.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical form comparison of electron spin resonance spectroscopy with the RA method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, **8: 2004**.

ANEXOS

ANEXO – 01

Análises de tocoferóis

Identificação e quantificação do α -tocoferol por CLAE

Após a caracterização preliminar do óleo amendoim, seguindo as normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL), este foi submetido às análises cromatográficas.

Preparo da solução estoque de α -tocoferol (1000ppm)

Foram adotadas as recomendação do Jornal Oficial da União Européia (2006), específica para análises de tocoferóis (Vitamina E), com algumas modificações. Assim, pesou-se 0,1g do padrão de α -tocoferol ($\geq 98\%$ HPLC – Sigma Aldrich), e dissolveu-se em etanol (99% P.A-Vetec) (m/m) em um balão volumétrico de 100 mL.

Preparo da solução padrão de trabalho de α -tocoferol (100ppm)

Retirou-se uma alíquota de 5,0 mL da solução estoque de α -tocoferol e transferiu-se para um balão de 50 mL, sendo esta dissolvida em metanol grau HPLC (Carlo Erba).

Soluções padrões com concentrações de tocoferóis de 0,1; 0,5; 1,5; 2,5; 5,0 e 10 ppm foram preparadas para construção da curva de calibração, utilizada na quantificação do α -tocoferol, partindo-se de uma solução de trabalho de 100 ppm. Cada ponto da curva de calibração corresponde à média de três injeções.

Preparação das amostras do óleo de amendoim para as análises cromatográficas

Pesou-se 0,1g do óleo de amendoim e diluiu-se em 2000 μ L de n-propanol grau HPLC (Carlo Erba), filtrou-se (com unidades filtrantes de difluoreto de polivinilideno (PVDF) - 13 mm de diâmetro e com 0,45 μ m de tamanho de poro (Milipore) e injetou-se no equipamento por três vezes (triplicata).

Como as amostras do óleo exibem alta viscosidade, não podem ser diretamente injetadas no equipamento cromatográfico para serem analisadas. Assim, as mesmas tiveram que ser diluídas em 2-propanol grau HPLC. Segundo SWIGLO e SIKORSKA (2004), o 2-propanol funciona como um solvente inerte. Pois não interfere nas análises, isto porque apresenta boa solubilidade no óleo, além de ser miscível com praticamente todos os solventes utilizados em cromatografia. Assim, não há necessidade da amostra receber um tratamento prévio antes das análises cromatográficas.

O cromatograma obtido foi integrado para fornecer a área de cada pico presente, e o valor da área foi interpolado na curva de calibração, fornecendo desta maneira um valor de concentração.

ANEXO - 02

Resolução da ANP, regulamento técnico nº 07/2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE LII (1)	MÉTODO		
			ABNT NBR-	ASTM D-	EN/ISO-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15553 a 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344(5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (10)

Fonte: ANP, 2008