

**GUILHERME POZZOBOM PAVANELLO**



**APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL EM  
BIODIESEL**

**MESTRADO EM  
BIOENERGIA**

**GUARAPUAVA - PR**

**2017**

**GUILHERME POZZOBOM PAVANELLO**

**APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL EM BODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Co-orientador

GUARAPUAVA – PR

2017

**GUILHERME POZZOBOM PAVANELLO**

**APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL EM BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

\_\_\_\_\_ em 06 de fevereiro de 2017

Prof. Dr. Maico Taras da Cunha – UNICENTRO

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes – UEPG

Prof Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2017

## *Dedicatória*

**Dedico esse trabalho ao meu falecido avô e ao meu falecido pai, os quais sempre cuidam de mim e sempre vão estar em meu coração. E digo com a mais absoluta certeza, esse trabalho também foi de autoria deles, porque sem as conversas diárias com eles, minha mente não estaria apta para desenvolver essa dissertação.**

*“Segura teu filho no colo  
Sorria e abraça teus pais  
Enquanto estão aqui  
Que a vida é trem-bala, parceiro  
E a gente é só passageiro prestes a partir”*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a minha família, minha mãe Rosani, meu pai Italo, meu irmão Alexandre, minha cunhada Cristina, e principalmente a minha noiva Dianine, pelo gigante incentivo diário nessa dura jornada do mestrado. Simplesmente porque sem eles não conseguiria terminar essa dissertação.

Enquanto durante a graduação aprendi o valor da verdadeira amizade, durante o mestrado realmente aprendi que a família é o pilar da vida, sem eles a vida perde o sentido e conseqüentemente o rumo. Ano passado descobri que iria ser pai do João Guilherme, e agradeço infinitamente por esse presente, o qual me deu muita perseverança, aptidão, empenho e garra para terminar essa caminhada!

E é claro sem os parceiros da universidade também não seria capaz de terminar essa fase, agradeço muito ao meu orientador Paulo Rogério Pinto Rodrigues por dar os famosos “nortes” que sempre pedia a ele, as diversas risadas na INTEG, aos “pitos” necessários para dar sequencia a pesquisa. Ao grande amigo que esse mestrado me deu, Tiago Sawczen, o qual me ensinou muita na forma de pensar tanto na forma científica tanto quanto no dia a dia, agradeço muito pelas risadas nos banquinhos da INTEG, tomando aquele cafezinho preto e discutindo várias idéias e inovações. Ao Guilherme Arielo pela grande ajuda e guia na estatística. À professora Dra. Gilmara de Oliveira Machado pelo fornecimento e doação das amostras de resíduo de candeia, o qual sem este não seria possível realizar o estudo.

Aos amigos que ganhei nesse mestrado, Camilo Ribeiro Bastos, Gustavo Rinaldo Scaburi, Kassio Kiyoteru Okuyama, Mateus Urrio e Matheus Gueri.

Aos meus amigos de Guarapuava, os quais também foram de suma importância e deram-me muito apoio nas horas difíceis e muita alegria nas horas boas! Leandro Mascarello, Denner Horst, Lucas Lima, Felipe Ott, Bruno Miranda, João Frederico Musial, Thiago Strack, Fauller Felipe.

Em suma: *“Não é sobre chegar no topo do mundo  
E saber que venceu  
É sobre escalar e sentir  
Que o caminho te fortaleceu  
É sobre ser abrigo  
E também ter morada em outros corações  
E assim ter amigos contigo  
Em todas as situações.”*

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	I
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE EQUAÇÕES .....	V
LISTA DE REAÇÕES .....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
OBJETIVO GERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 BIODIESEL.....	4
3.1.1 História do biodiesel .....	4
3.1.2 Características físicas e químicas.....	5
3.1.3 Matérias-primas .....	7
3.1.4 Produção do biodiesel .....	8
3.1.5 Oxidação do biodiesel.....	9
3.1.6 Vantagens e desvantagens.....	11
3.2 ANTIOXIDANTES .....	14
3.2.1 Antioxidantes sintéticos .....	14
3.2.2 Antioxidantes naturais .....	16
3.2.2.1 <i>Vitamina E</i> .....	17
3.3 CANDEIA.....	18
3.4 REVISÃO LITERÁRIA SOBRE ANTIOXIDANTES .....	20
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>26</b>
4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO.....	26
4.2 ANTIOXIDANTES ESTUDADOS.....	26
4.2.1 Preparo da candeia.....	26
4.2.2 Preparo da vitamina E.....	28
4.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	28
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA .....	31
4.4.1. Massa específica .....	31
4.4.2. Espectroscopia infravermelha .....	31
4.4.3. Ponto de fulgor.....	31
4.4.4. Cor e aspecto.....	32
4.4.5. Potencial hidrogeniônico (pH) .....	32
4.4.6. Método Rancimat® .....	32
4.4.7. Condutividade elétrica .....	34
4.4.8. Teor de água.....	35
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	35
4.6. DELINEAMENTO ESTATÍSTICO.....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
5.1. EXTRAÇÃO ÁCIDA DO RESÍDUO .....	36
5.2. ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	37
5.2.1 Resíduo .....	37

5.2.2. Vitamina E .....	39
5.3. DELINEAMENTO ESTATÍSTICO.....	40
5.3.1. Primeiro Planejamento .....	40
5.3.2 Segundo Planejamento.....	43
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	47
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>51</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - LINHA DO TEMPO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO ÓLEO DIESEL NO BRASIL. ....	9
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS: (A) BHA, (B) BHT, (C) TBHQ. ADAPTADO DE (MAIA, 2011) .....	15
FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS PRINCIPAIS ANTIOXIDANTES IDENTIFICADOS EM ESPECIARIAS (DEL RÉ E JORGE, 2012). ....	16
FIGURA 4 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS TOCOFERÓIS (EITENMILLER E LEE, 2004). ....	17
FIGURA 5 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS TOCOTRIENÓIS (EITENMILLER E LEE, 2004). ....	18
FIGURA 6 – ÁRVORE CANDEIA DA SERRA (A) E AMPLIAÇÃO DO CAULE (B). WWW.SEMENTESARBOCENTER.COM.BR .....	19
FIGURA 7 - CANDEIA RECEBIDA (A), MOINHO UTILIZADO (B) E CANDEIA MOÍDA (C).....	26
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO ÁCIDA (ADAPTADO DE BOSHEN, 2016). ....	27
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	29
FIGURA 10 - FUNIL DE DECANTAÇÃO PROTEGIDO COM PAPEL ALUMÍNIO CONTENDO BIODIESEL.....	30
FIGURA 11- EQUIPAMENTO PENSKY-MARTENS DE VASO FECHADO, IMAGEM A ILUSTRA DIRECIONAMENTO DA CHAMA PILOTO PARA DENTRO DA CUBA E IMAGEM B MOSTRA A CUBA . ....	32
FIGURA 12 - ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO RANCIMAT <sup>®</sup> (WWW.AZOM.COM).....	33
FIGURA 13 - EQUIPAMENTO 873 BIODIESEL RANCIMAT – METROHM <sup>®</sup> .....	34
FIGURA 14 - CONJUNTO DO EQUIPAMENTO DM-39-PE2 (A) E AMPLIAÇÃO DA CUBA E ELETRODO (B) (PAVANELLO, 2014). ....	35
FIGURA 15 - IMAGEM DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO RESÍDUO DE CANDEIA MOÍDO ANTES DA EXTRAÇÃO (A) E DEPOIS DA EXTRAÇÃO (B).....	37
FIGURA 16 - CURVA MÉDIA (CONDUTIVIDADE ELÉTRICA <i>VERSUS</i> TEMPO) PARA BIODIESEL A0,5C(—), A1,0C(—), A1,5C(—) E A2,0C(—).....	38
FIGURA 17 - CURVA MÉDIA (CONDUTIVIDADE ELÉTRICA <i>VERSUS</i> TEMPO) PARA BIODIESEL VE50 (—), VE250 (—), VE500 (—), VE750 (—) E VE1000 (—).....	40
FIGURA 18 - VALORES PREDITOS PELO MODELO <i>VERSUS</i> VALORES OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE PARA APERFEIÇOAMENTO DO TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO DO BIODIESEL. ....	42
FIGURA 19 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEMPO DE INDUÇÃO (H) DO BIODIESEL PARA O PRIMEIRO PLANEJAMENTO. ...	43
FIGURA 20 - DIAGRAMA DE PARETO PARA O MODELO DO PRIMEIRO PLANEJAMENTO.....	43
FIGURA 21 - VALORES PREDITOS PELO MODELO <i>VERSUS</i> VALORES OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE PARA O SEGUNDO PLANEJAMENTO, VISANDO O APERFEIÇOAMENTO DO TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO DO BIODIESEL.....	45

FIGURA 22 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEMPO DE INDUÇÃO (H) DO BODIESEL PARA O SEGUNDO PLANEJAMENTO. ....	46
FIGURA 23 - CONCENTRAÇÕES ÓTIMAS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS. ....	46

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- TIPOS, CARACTERÍSTICAS E PERCENTUAL MAJORITÁRIO DE ÁCIDOS GRAXOS EM UM TRIACILGLICERÍDEO DE ÓLEO DE SOJA. ....	5
TABELA 2 - PARÂMETROS COM SEUS RESPECTIVOS LIMITES EXIGIDOS NO BRASIL (ANP), ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA (EUA) E UNIÃO EUROPÉIA (EU). ....	6
TABELA 3 - DESEMPENHO DE ANTIOXIDANTES EM DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL, EM DETERMINADAS CONCENTRAÇÕES. ....	11
TABELA 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL/ÓLEO DIESEL. ....	13
TABELA 5 - LIMITES MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES EM ALIMENTOS. ....	15
TABELA 6 - RADICAIS, NOMES USUAIS E QUÍMICOS DOS TOCOFERÓIS. ....	17
TABELA 7 - RADICAIS, NOMES USUAIS E QUÍMICOS DOS TOCOTRIENÓIS. ....	18
TABELA 8 - TEMPOS DE INDUÇÃO (TI) DE BIODIESEL DE SOJA DETERMINADOS PELO MÉTODO RANCIMAT A TEMPERATURA DE 110°, EM DETERMINADAS CONCENTRAÇÕES ([ ]) DE DIVERSOS TIPOS DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES E SUAS VANTAGENS E DESVANTAGENS. ....	22
TABELA 9 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO CONTENDO CANDEIA. ....	28
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE VITAMINA E ESTUDADAS E SUAS RESPECTIVAS SIGLAS E MASSAS. ....	28
TABELA 11 - IDENTIFICAÇÃO DE CADA BIODIESEL DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE CANDEIA NO ÁCIDO DE LAVAGEM. ....	31
TABELA 12 - RESULTADOS APRESENTADOS DA MASSA RETIRADA VIA EXTRAÇÃO ÁCIDA DO RESÍDUO DE CANDEIA. ....	36
TABELA 13 - TEMPO DE INDUÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS COM O ÁCIDO DE LAVAGEM CONTENDO RESÍDUO. ....	37
TABELA 14 – SIGLA DE CADA AMOSTRA, CONCENTRAÇÃO DE VITAMINA E E OS RESPECTIVOS TEMPOS DE INDUÇÃO. ....	39
TABELA 15 - EXPERIMENTOS, VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS ( $X_1$ E $X_2$ ) E TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO EM HORAS (Y) DO PRIMEIRO PLANEJAMENTO. ....	40
TABELA 16. ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO DE BIODIESEL USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL $2^3$ . ....	41
TABELA 17 - EXPERIMENTOS, VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS ( $X_1$ E $X_2$ ) E TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO EM HORAS(Y) DO SEGUNDO PLANEJAMENTO. ....	44
TABELA 18 - SEGUNDA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA TEMPO DE INDUÇÃO MÉDIO DE BIODIESEL USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL $2^3$ . ....	44
TABELA 19 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS PARA BIODIESEL SEM ANTIOXIDANTES. ....	47

TABELA 20 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS PARA BIODIESEL COM 200 PPM DE VITAMINA E.....	48
TABELA 21 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS PARA BIODIESEL LAVADO COM A SOLUÇÃO ÁCIDA 1,75 G.L <sup>-1</sup> DE RESÍDUO DE CANDEIA. ....	48
TABELA 22 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS PARA BIODIESEL COM ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES EM CONDIÇÕES APERFEIÇOADAS (SOLUÇÃO ÁCIDA DE 1,75 G.L <sup>-1</sup> DE RESÍDUO DE CANDEIA E VITAMINA E 200 PPM).....	48

## LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 .....	27
EQUAÇÃO 2 .....	28
EQUAÇÃO 3 .....	41
EQUAÇÃO 4 .....	44

## LISTA DE REAÇÕES

REAÇÃO 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (BOSCHEN, 2016) .....	8
REAÇÃO 2 - ESQUEMATIZAÇÃO DAS ETAPAS DA REAÇÃO DA AUTO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (RUSSO, 2012).....	10

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\mu\text{m}$  – micrometro  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AC – Ácido Cítrico  
ANOVA – Analysis of Variance  
ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
BDEA - N-Butildietanolamina  
BHA – Butil-hidroxianisol  
BHT – Butil-hidroxitolueno  
DEA – Dietanolamina  
DOU- Diário Oficial da União  
EAEA - Extrato acetato de etila de alecrim  
ECA - Extrato clorofórmico de alecrim  
EEA - Extrato etanolico de alecrim  
EHA - Extrato hexanolico de alecrim  
EU – União Europeia  
EUA – Estados Unidos da América  
g - grama  
h - Horas  
HPA – Hidroxipropilamina  
L- Litro  
MEA – Monoetanolamina  
MEV – Microscópio eletrônico de varredura  
mg – Miligrama  
mL - Mililitro  
NBR – Norma Brasileira  
NIR – Near InfraRed  
n° - Número  
PG – Propil galato  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
ppm- parte por milhão  
PY – Pyrogallol  
RM- resíduo de maltaria  
TBHQ – Terc-butilhidroquinona  
T.I – Tempo de indução

## RESUMO

PAVANELLO, Guilherme Pozzobom. **Aplicação de antioxidante natural em biodiesel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

A incorporação do biodiesel na matriz energética brasileira resultou no aumento do número de estudos em relação a esse biocombustível. Em 2014 ocorreu um aumento no limite mínimo exigido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o parâmetro de estabilidade oxidativa. Como resposta à crise financeira brasileira, o governo adotou o aumento de 1% da adição de biodiesel ao óleo diesel a cada ano até 2019, onde essa porcentagem será de 10%. Devido à biodegradabilidade do biodiesel, são adicionados antioxidantes sintéticos, porém são tóxicos e cancerígenos. O objetivo desse trabalho é utilizar o resíduo de candeia e a vitamina E como antioxidantes para o biodiesel. Foram utilizadas as técnicas espectroscopia no infravermelho próximo, microscopia eletrônica de varredura, teste de oxidação acelerada (Rancimat<sup>®</sup> 873), análise de massa específica, condutividade elétrica, pH, ponto de fulgor, método Karl Fischer (teor de água) e o planejamento experimental foi 2<sup>3</sup>. Para uso do resíduo de candeia foi utilizada a extração ácida e para vitamina E foi adicionada diretamente ao biodiesel. O resultado médio da extração ácida foi que se retirou 19,67% da massa inicial do resíduo de candeia. O melhor resultado para o ensaio de estabilidade oxidativa do resíduo aplicado foi de 7,47 horas com concentração de 1,5 g.L<sup>-1</sup>. Já para vitamina E foi de 6,48 h quando adicionado 500 ppm. Quando o biodiesel foi lavado com a solução de resíduo 1,75 g.L<sup>-1</sup> e adicionado 200 ppm de vitamina E, o tempo de indução do biodiesel foi de 8,91 h.

**Palavras-Chave:** candeia, antioxidantes, vitamina E, bioenergia, planejamento fatorial.

## ABSTRACT

PAVANELLO, Guilherme Pozzobom. **Aplicação de antioxidante natural em biodiesel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

The incorporation of biodiesel in the Brazilian energy matrix resulted in an increase in the number of studies in relation to this biofuel. In 2014 there was an increase in the minimum limit required by the National Petroleum, Natural Gas and Biofuels Agency (NPA) for the parameter of oxidative stability. In response to the financial crisis in Brazil, the government adopted the increase of 1% of addition of biodiesel to diesel oil each year, until 2019, where this percentage will be 10%. Due to the biodegradability of biodiesel, synthetic antioxidants are added; however, they are toxic and carcinogenic. The aim of this study is to use the residue of candeia wood and vitamin E as antioxidants for biodiesel. Techniques were used such as: near infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, test of oxidation accelerated (Rancimat® 873), analysis of density, electrical conductivity, pH, flash point, Karl Fischer method (water content) and the experimental planning was 2<sup>3</sup>. For use of the residue of candeia wood was used the acidic extraction and the vitamin E was added directly to biodiesel. The average result of acid extraction was that reduced 19,67% of initial mass of residual of candle. The best result for the test of oxidative stability of applied waste was 7.47 hours with concentration of 1.5 g.L<sup>-1</sup>. For vitamin E, it was 6.48 h when added to 500 ppm. When biodiesel was washed with a solution of residue 1,75 g.L<sup>-1</sup> and added 200 ppm of vitamin E, the induction time of biodiesel was 8.91 h.

**Key Words:** Candeia wood, Antioxidants, Vitamin E, Bioenergy, Factorial planning.

# 1 INTRODUÇÃO

A demanda energética vem crescendo ao longo dos anos devido o aumento da população mundial, desenvolvimento industrial e até exigência por conforto (ar-condicionado, aquecedores e automóveis). Como a matriz energética mundial é predominantemente não renovável, os impactos ambientais como aumento da emissão de gases de efeito estufa e dano a saúde humana só tendem a aumentar (IEA, 2016). Uma alternativa para aliviar esse problema é o uso de energia proveniente de fontes renováveis tais como solar, eólica e a biomassa.

A utilização da biomassa e de biocombustíveis é indicada como uma grande alternativa frente aos danos causados pelos combustíveis fósseis, diminuindo a emissão de gases poluentes e, além disso, podendo colaborar para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambientais, social e econômica, por ser umas das fontes de energias renováveis mais versáteis e preciosas com fácil acesso (NOGUEIRA, 2011). Pode-se citar como exemplos de biomassa o biodiesel.

Desde a implantação do biodiesel na matriz brasileira, a adição deste biocombustível no óleo diesel vem aumentando, sendo que, atualmente o valor obrigatório é de 7% e até 2019 chegará a 10% em volume (ANP, 2016). Conseqüentemente, a produção e a comercialização do biodiesel aumentarão nos próximos anos reforçando o seu potencial como substituto do óleo diesel. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP rege especificações para um biodiesel de qualidade desde a produção até a comercialização.

Por meio da resolução nº 45 de 25/08/2014 a ANP especifica limites para vinte e quatro parâmetros, entre eles a estabilidade oxidativa. O limite mínimo para esse parâmetro era de seis horas e em novembro de 2014 aumentou para oito horas. Por meio deste ensaio é possível estimar a vida útil desse biocombustível, onde mensura-se o tempo de estabilidade do biodiesel a oxidação em altas temperaturas (ANP, 2014).

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens sobre os combustíveis fósseis, como: ser biodegradável e ser atóxico. Contudo, esse biocombustível é mais instável, tal característica é devido as insaturações existentes nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos, tornando-o susceptível a oxidação, também chamada de rancidez oxidativa (MAIA, 2011). Uma das formas de prevenir essa oxidação é por meio da adição de

antioxidantes ao biodiesel, e essa prevenção se destaca nos estudos atuais (SPACINO, SILVA, *et al.*, 2016).

Um antioxidante seja ele natural ou sintético, tem o objetivo de inibir ou retardar a oxidação em diversos compostos. Dentro da categoria dos antioxidantes sintéticos destacam-se o butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA) terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) e pyrogallol (PY) (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006; MAIA, 2011). Já os naturais são as vitaminas A, C, E e outras substâncias contidas em vegetais como o alecrim, manjeriço, entre outros (COPPO, 2013; OLIVEIRA, 2012). Geralmente o tempo de estocagem do biodiesel sem antioxidantes é de aproximadamente 45 dias e com adição suficiente para que o tempo de indução seja maior que oito horas, o tempo de estocagem é de aproximadamente 209 dias (RUSSO, 2013). Sendo assim, a adição dos antioxidantes é de extrema importância para retardar a oxidação.

Na escolha de antioxidantes para combustíveis são preferíveis propriedades como: eficácia em baixas concentrações, não interferir nas propriedades físico-químicas do combustível, compatibilidade com o combustível, fácil aplicação, origem natural, estabilidade durante o armazenamento e baixa toxidez. Os antioxidantes sintéticos utilizados atualmente apresentam diversos pontos positivos, porém, pontos negativos como origem fóssil e alta toxidez à saúde humana e ambiental vem preocupando a comunidade científica e os órgãos públicos de todo o mundo. Diante disso, os estudos sobre antioxidantes naturais são vantajosos devido à baixa toxidez, baixo custo econômico e origem verde, tais como resíduos agroindustriais e agroflorestais.

A literatura tem reportado estudos sobre uso de resíduos agroindustriais e florestais na produção de biodiesel, tais como uso dos resíduos da produção de álcool e cana-de-açúcar e utilização do resíduo da produção de malte (RIBEIRO, FONSECA e GODOY, 2011; BOSCHEN, 2016). A aplicação dos subprodutos da produção de óleo essencial de candeia no biodiesel ainda não foi estudada.

A candeia da serra é conhecida por suas diversas aplicações, tanto no dia a dia como na indústria. Logo, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de antioxidantes naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel e suas propriedades físico-químicas. Para tal avaliação pode-se utilizar técnicas como oxidação acelerada (rancimat<sup>®</sup>), Karl Fischer, microscopia eletrônica de varredura, massa específica, ponto de fulgor, condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico, cor e aspecto.

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo geral

Planejar experimentalmente o uso de antioxidante natural em amostras de biodiesel.

### Objetivos específicos

1. Determinar o tempo de indução oxidativa do biodiesel em presença e ausência de antioxidantes;
2. Executar o planejamento experimental com as variáveis para as misturas dos antioxidantes naturais (resíduo de candeia) e vitamina E;
3. Encontrar o sinergismo ideal de misturas dos antioxidantes (candeia e vitamina E), visando se cumprir as normas da ANP.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A matriz energética brasileira é muito diversificada e consistiu em 58,8% não renovável e 41,2% de energia renovável no ano de 2015. Por mais que o valor majoritário seja de energia não renovável o Brasil se destaca no panorama mundial onde os países ocidentais desenvolvidos utilizam somente 9,4% de energia renovável em suas matrizes energéticas e na média mundial 13,5%. A parcela renovável no Brasil está dividida em 16,2% biomassa da cana-de-açúcar, 8,2% lenha e carvão vegetal, 11,3% hidrelétrica, 4,7% de lixo e outras renováveis (biodiesel, biogás, eólica, solar e outras biomassas). O biodiesel representou 1,03% da matriz energética brasileira no ano de 2014 e mostrou um crescimento de produção em 16% com relação no ano de 2014 (EPE, 2016).

#### 3.1 BIODIESEL

##### 3.1.1 História do biodiesel

Os biocombustíveis surgiram mais por questões econômicas e políticas do que tecnológicas. O processo da produção de ésteres e glicerina por meio de biomassa é conhecido desde 1800 e é usado nos dias de hoje (MARTINS, 2010).

A reação de transesterificação dos óleos vegetais não é um processo novo, sendo conhecida desde 1853, onde Duffy e Patrick descobriram essa reação (LIMA, 2012). Desde então, é amplamente utilizada para a produção de glicerina. Esse produto é matéria-prima de cosméticos, sabonetes, sabões etc. Os produtos secundários gerados nessa reação são os ésteres metílicos ou etílicos, que por sua vez compõem a base do biodiesel (PARENTE, 2003).

No início do século passado os compostos utilizados eram fontes que continham ácidos graxos, como: óleo de amendoim, óleo de milho e o sebo animal. Em contrapartida, atualmente essas fontes variam em maior número, dependendo muito de qual matéria-prima a região disponibiliza. No Brasil, as fontes que se destacam são o óleo de soja *in natura* e residual de fritura de alimentos, óleo de algodão e sebo animal. A abundância desses compostos é devido ao intenso cultivo da soja e a intensa atividade agropecuária.

Além disso, pode-se destacar a descoberta da produção de biodiesel por meio do cultivo de microalgas (*Nannochloropsis sp*), as quais possuem alto teor de óleo em sua composição e excelentes características físico-químicas (FRANCO, LÔBO, *et al.*, 2013).

O próximo item abordará as características físico-químicas bem como as exigências para que o biocombustível esteja apto para consumo.

### 3.1.2 Características físicas e químicas

O biodiesel possui características muito parecidas com as do óleo diesel que é produzido a partir do petróleo, logo, a utilização do biocombustível é viável nos motores a diesel, seja em baixas proporções ou até puro. Uma das maiores diferenças entre esses dois combustíveis é a função orgânica éster na composição química do biodiesel.

O biocombustível é uma mistura de vários ésteres metílicos ou etílicos de cadeia carbônica longa (C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>), sendo que a composição dessa mistura depende diretamente da matéria-prima. Adicionalmente, a cadeia longa lateral pode conter uma, duas ou até três insaturações. É possível observar na Tabela 1 os ácidos graxos majoritários (maiores que 6%) contidos nos triacilglicerídeos do óleo de soja.

**Tabela 1-** Tipos, características e percentual majoritário de ácidos graxos em um triacilglicerídeo de óleo de soja.

<b>Ácido graxo</b>	<b>Nº de C e dupla ligação</b>	<b>% presente</b>
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0

Fonte: Adaptado de (MENEGHETTI, MENEGHETTI e BRITO, 2013).

O teor de cada ácido graxo fornece ao biodiesel características específicas. Geralmente quanto maior a cadeia hidrocarbônica, mais elevada é a lubricidade e o número de cetano. Isto pode implicar em maior qualidade de ignição e elevada lubrificação. Em contrapartida, há um aumento no ponto de entupimento e no ponto de névoa, implicando em uma sensibilidade em climas frios (MARTINS, 2010).

As insaturações contidas no ácido graxo também alteram as propriedades do combustível. Quanto menos duplas ligações nessas moléculas melhor será a qualidade

de combustão. Contudo, uma quantidade elevada de insaturações diminui a estabilidade química tornando o composto mais suscetível a reações de oxidação, polimerização e degradação. Os principais ácidos graxos que são insaturados e contribuem para a rancidez oxidativa são o ácidos oleicos (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênicos (C18:3) (ROBEY e SHERMER, 1994). Com diversas propriedades, o biodiesel deve ser testado para estar apto para consumo, sendo que cada país rege limites para cada parâmetro.

No Brasil a ANP rege limites de diversos parâmetros para a comercialização de um biodiesel de qualidade, assegurando bom desempenho do biocombustível, comércio justo e segurança para os consumidores. Por meio da resolução nº45 de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014, a ANP divulga os parâmetros, limites e normas NBR para avaliação do biodiesel. A Tabela 2 apresenta os parâmetros e seus respectivos limites e unidades do Brasil, dos Estados Unidos (EUA) e União Européia (EU).

**Tabela 2** - Parâmetros com seus respectivos limites exigidos no Brasil (ANP), Estados Unidos da América (EUA) e União Européia (EU).

Característica	Unidade	Brasil ANP 45/2014	Contínua	
			EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Massa específica	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900 a 20°C	860 – 900 a 15°C	-
Aspecto	-	LII	-	-
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	3,5 a 5,0	1,9 – 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	500	-
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	24	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	-	-
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,02	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10	15
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10	4	10
Corrosividade ao cobre	-	1	1	3
Número Cetano, mín	-	Anotar	51	Mín. 47
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Índice de acidez, máx.	KOH/g	0,50	0,5	0,80
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol, máx	% massa	0,7	0,80	-

**Tabela 2** - Parâmetros com seus respectivos limites exigidos no Brasil (ANP), Estados Unidos da América (EUA) e União Européia (EU).

				continuação
<b>Diacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20	0,20	-
<b>Triacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20	0,20	-
<b>Metanol e/ou Etanol, máx.</b>	% massa	0,20	0,20	-
<b>Índice de Iodo</b>	g/100g	Anotar	120 máx	-
<b>Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.</b>	h	8	6	-

Conforme a Tabela 2, cada país rege seus respectivos limites para cada parâmetro, e isto se deve ao fato de cada região possuir diferente temperatura ambiente, tempo de transporte e consumo, matérias-primas etc.

### 3.1.3 Matérias-primas

O Brasil com sua grande extensão territorial e grande diversidade climática, possui uma vasta gama de biomassa, sendo que uma das principais biomassas utilizadas e estudadas é o biodiesel.

O biodiesel pode ser produzido de diversas matérias-primas, sendo elas óleo vegetal ou gordura animal, nas formas *in natura* ou residual. Dentro da primeira classe citada destaca-se os óleos de soja (*Glycine max*), canola (*Brassica napus*), girassol (*Helianthus annus*), palma (*Opuntia cochenillifera*), milho (*Zea mays*), mamona (*Ricinus communis*), macaúba (*Acrocomia intumescens*), dendê (*Elaeis guineenses*), tiririca (*Cyperus esculentus*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), algodão (*Gossypium hisutum*) e entre outras plantas oleaginosas (ALBUQUERQUE, 2006; ALMEIDA, 2007; DAMBISKI, 2007; FERRARI e SOUZA, 2009; GALLINA, 2011; MAGALHÃES, 2012; DANTAS, 2006).

Outra matéria-prima estudada e utilizada é o óleo vegetal residual de restaurantes e afins, porém, é necessário mais etapas na produção do biodiesel tornando-o mais caro. Contudo, é uma alternativa de destino para esse resíduo que normalmente é despejado nos aterros sanitários causando danos ambientais (NETO, ROSSI, *et al.*, 2000).

Já na segunda classe pode-se citar banha de porco, gordura de frango, peixe (óleo de sardinha) e boi (MARTINS, NACHILUK, *et al.*, 2011; VASCONCELOS, 2009; SECCO, 2013).

Os tipos de ésteres do biodiesel dependem da composição da matéria-prima, visto que, cada fonte de triacilglicerol possui diferentes ácidos graxos.

### 3.1.4 Produção do biodiesel

A composição química deste biocombustível é constituída por ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos que podem ser gerados a partir de óleo vegetal ou animal por meio de uma reação de transesterificação com um álcool preferencialmente de cadeia carbônica curta (metanol e etanol) via catálises ácidas, básicas e enzimáticas (GALLINA, STROPARO, *et al.*, 2010; RUSSO, 2013). A Reação 1 demonstra esse processo.



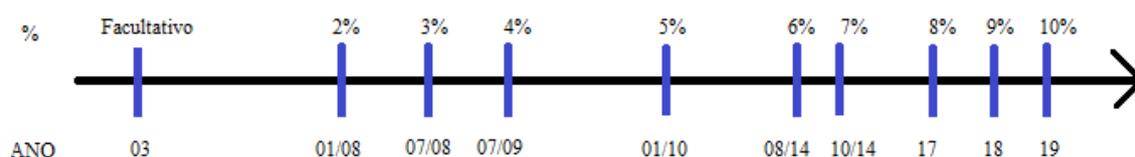
**Reação 1** - Reação de transesterificação (BOSCHEN, 2016).

Na produção brasileira de biodiesel em 2016 foram utilizados 77,8% de óleo soja, 16,2% de gordura bovina e 0,8% de óleo de algodão, devido elevada abundância no Brasil (MME, 2016). O álcool mais empregado é o metanol dado sua alta taxa de rendimento, porém pode-se utilizar o álcool etílico que, por sua vez, apresenta taxas de reação mais lentas. Já do ponto de vista estratégico, econômico e ambiental ele se torna mais vantajoso do que o metanol. Adicionalmente, como catalisador é empregado os hidróxidos de metais alcalinos (Na ou K) (MENEGHETTI, MENEGHETTI, *et al.*, 2007).

O mecanismo aceito para a reação de transesterificação ocorre em três etapas. Inicialmente é formado o alcoóxido por meio da reação do agente de alcoólise (álcool) com a base (catalisador). Deste modo, acontece um ataque nucleofílico gradual da espécie ativa nas carbonilas dos acilglicerídeos. Este processo ocorre de maneira

sucessiva, transformando o triacilglicerol em diacilglicerol, diacilglicerol em monoacilglicerol e por fim em glicerol.

Desde a implantação do biodiesel na matriz energética brasileira a porcentagem de adição do biodiesel ao óleo diesel vem aumentando por meio de medidas governamentais. Até 2019 a porcentagem chegará a 10%, onde ocorrerão aumentos sucessivos de 1% a cada ano. A Figura 1 ilustra a evolução da implantação do biocombustível (ANP, 2016).



**Figura 1** - Linha do tempo da adição de biodiesel no óleo diesel no Brasil.

A produção anual brasileira de biodiesel em 2015 foi de 3,93 bilhões de litros, sendo que a região sul se destaca com 40% desse total. A capacidade instalada no mesmo ano, foi cerca de 7,26 bilhões de litros. Além disso, no mesmo ano o Brasil foi o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, seguido da Alemanha, Argentina e Colômbia (MME, 2016).

O próximo tópico abordará sobre a oxidação do biodiesel.

### 3.1.5 Oxidação do biodiesel

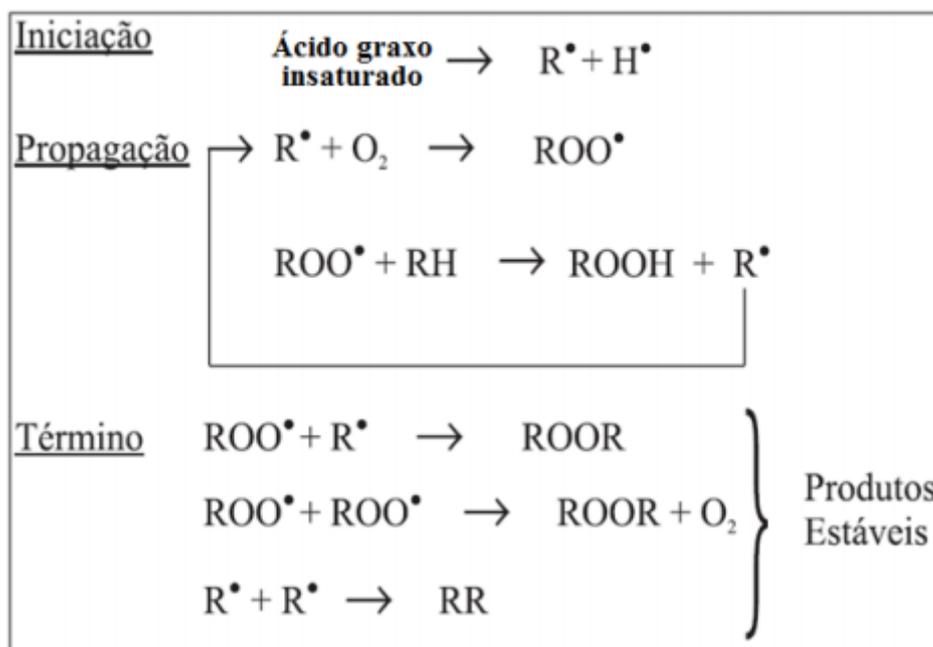
A oxidação em ácidos graxos insaturados dos óleos e gorduras normalmente é causada pelo oxigênio atmosférico. Alguns dos fatores conhecidos que podem acelerar esse processo são a presença ou ausência do ar, da luz, temperatura, presença de metais catalíticos, umidade e peróxidos. Adicionalmente, quanto maior o teor de insaturação de uma substância graxa, mais facilmente ela será oxidada (MEHER et al,2006).

A oxidação do biodiesel divide-se em três etapas: iniciação, propagação e término:

- **Iniciação:** é quando há formação de um radical livre, onde, o ácido graxo insaturado perde um átomo de hidrogênio para alguma espécie deficiente de elétron ou oxigênio em estado singlete, já que, a reação com o oxigênio atmosférico é termodinamicamente desfavorável (BREWER, 2011)

- Propagação: Nessa etapa o radical formado anteriormente reage com o oxigênio atmosférico para formar um radical peróxido (mais estável). Posteriormente, este radical extrai um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo, formando assim, um hidro peróxido e outro radical de ácido graxo. E deste modo esse mecanismo se propaga até não haver mais ácidos graxos insaturados ou seguir para a fase de término.
- Término: Essa reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem formando um composto mais estável, tal como um dímero.

É possível observar na Reação 2 as três etapas que ocorrem durante a oxidação de lipídeos.



**Reação 2** - Esquemática das etapas da reação da auto-oxidação de ácidos graxos insaturados (RUSSO, 2012).

Os hidro peróxidos lipídicos são inodoros e sem sabor, porém, com a ação de catalisadores (íons metálicos, calor e/ou luz) é possível acelerar a decomposição e gerar compostos de baixo peso molecular com aroma característico (rançoso), tais como alcanos, alcenos, ácido carboxílicos (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) propanóico e butanóico, aldeídos (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) e cetonas (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2007; BREWER e VEGA, 1995).

A principal medida para retardar a auto-oxidação é por meio da adição de antioxidantes, normalmente de origem sintética (derivados do petróleo). A matéria-prima utilizada influencia diretamente na vida útil do biocombustível e também o

antioxidante e a concentração aplicada, uma vez que, um antioxidante pode apresentar diferentes desempenhos. (FATTAH, MASSJUKI, *et al.*, 2014). Isso pode ser observado na Tabela 3, a qual apresenta antioxidantes e suas respectivas concentrações onde se obteve resultados de tempo indução maior que seis horas.

**Tabela 3** - Desempenho de antioxidantes em diferentes tipos de biodiesel, em determinadas concentrações.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Resultado</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>Referência</b>
<b>Sebo</b>	PY > TBHQ > PG > BHA > BHT	1000	1
<b>Canola</b>	TBHQ > PG > PY > BHA > BHT	1000	1
<b>Girassol</b>	PY > PG > TBHQ > BHA > BHT	1000	1
<b>Óleo residual</b>	PY > PG > TBHQ > BHA > BHT	1000	1
<b>Sebo</b>	$\delta$ -tocoferol > $\gamma$ -tocoferol > $\alpha$ -tocoferol	1000	2
<b>Soja (metil)</b>	$\gamma$ -tocoferol > $\delta$ -tocoferol > $\alpha$ -tocoferol	1000	2
<b>Soja etil)</b>	TBHQ > BHT > BHA	7000	3
<b>Palma</b>	TBHQ > BHT > BHA	200	4

1 - (MITTELBACH e SCHOBBER, 2003); 2- (FROHLICH e SCHOBBER, 2007) ; 3- (DOMINGOS, SAAD, *et al.*, 2007) ; 4- (FRITSCH, WEISS e ANDERSON, 1975)

É possível observar na Tabela 4 que os antioxidantes com a mesma concentração mostram diferentes tempos de indução em determinados tipos de biodiesel. O PY apresentou ótimo resultado para biodiesel de girassol, óleo residual e sebo, e menor eficácia para biodiesel de canola. De maneira similar acontece com os tocoferóis, o  $\delta$ -tocoferol apresenta melhor desempenho quando a matéria-prima é o sebo e mostra-se menos eficaz em biodiesel soja. Além disso, a concentração do antioxidante também é importante, uma vez que, o TBHQ elevou o tempo de indução de maneira satisfatória na concentração de 200 ppm para biodiesel de palma e 1000 ppm para biodiesel de canola.

O próximo tópico abordará as vantagens energéticas e ambientais do biodiesel bem como suas desvantagens.

### 3.1.6 Vantagens e desvantagens

Esse biocombustível possui diversas vantagens econômicas, ambientais e energéticas.

As vantagens energéticas e técnicas mais corriqueiras são (PENTEADO, 2005):

- Funcionamento em motores convencionais a diesel;
- Fácil produção;
- Propriedades lubrificantes;
- Possibilidade de ser misturado em qualquer proporção ao óleo diesel, elevando a vida útil dos motores;
- Possuir ponto de inflamação superior a 100°C, logo, é mais seguro do que o óleo diesel (50 - 70°C);
- Aumentar a lubricidade do óleo diesel (s-50) com baixo teor de enxofre;
- Combustão mais completa devido à presença de oxigênio na composição.

Já as vantagens ambientais são (MARTINS, 2010):

- Redução das emissões de gases tóxicos como: 48% do monóxido de carbono (CO), 67% de hidrocarbonetos, 78% de dióxido de carbono, e 100% óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e 47% de material particulado;
- Combustível renovável e biodegradável, reduzindo a contribuição para o efeito estufa devido ao fato de que a cultura oleaginosa absorve dióxido de carbono na fotossíntese. Adicionalmente, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais usados, auxiliando no aproveitamento de resíduos;
- Baixa toxicidade.

Além disso, o biodiesel pode trazer vantagens econômicas e sociais ao país. A substituição total ou parcial do óleo diesel por esse biocombustível diminui o investimento financeiro na importação do combustível derivado do petróleo. Conseqüentemente, há uma redução da dependência de combustíveis fósseis, deste modo, a quantia poupada na compra de combustível fóssil pode ser utilizada para a implantação de plantas para produção nacional. Adicionalmente, outra consequência positiva é a geração de empregos.

Em contrapartida, o biodiesel também possui desvantagens, tais como (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006):

- Produção pode ser limitada pela matéria-prima, já que, há a dependência do óleo vegetal (*in natura* ou residual);
- Diminuição da vida útil de elastômeros e outros compostos das bombas, injetores e filtros;
- Poder calorífico mais baixo do que o óleo diesel;
- Aumento da produção de óxidos de nitrogênio em aproximadamente 10%. Contudo, essa emissão pode ser diminuída por meio de adição de aditivos.

O biodiesel é um combustível mais recente que o óleo diesel, logo, torna-se necessário a comparação de diversos fatores para averiguar os pontos positivos e negativos, e conseqüentemente, as possibilidades e locais de uso. A Tabela 4 apresenta várias características de cada combustível e classifica-as em: vantagem muito boa (++), vantagem boa (+); desvantagem ruim (-) e desvantagem muito ruim (--).

**Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do biodiesel/óleo diesel.**

<b>Características</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Óleo diesel</b>
Toxicidade	++*	- ***
Poluição	++	-
Preço	++	-
Conservação do motor	++	-
Funcionamento em climas frios	-	+**
Limitações de utilização em alguns carros	-	++
Disponibilidade nos postos de abastecimento	-	++
Possibilidade de danificar a pintura	-	+
Perigo de incêndio ou explosão	++	+
Sustentabilidade	++	-- ****
Contribuição para reciclagem de resíduos	++	-
Biodegradabilidade	++	-
Poder calorífico (Btu/gal)	117.093	131.295
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-6.0	1.9-4.1
Índice de cetano	48-60	40-55

\* ++ = muito bom; \*\* + = bom; \*\*\* - = ruim; \*\*\*\* -- = muito ruim (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006).

É possível notar que o biodiesel possui oito características “++” diante de somente duas “++” do óleo diesel. Frente aos problemas causados pelos combustíveis fósseis, podem-se destacar as vantagens econômicas, ambientais, segurança e de sustentabilidade do biocombustível. A biodegradabilidade do óleo diesel é um fator

negativo, pois, causa impacto ambiental grave. Já o biodiesel é um biocombustível considerado verde, de baixo impacto ambiental. Contudo, para preservar suas propriedades físico-químicas é necessária a adição de antioxidantes.

### 3.2 ANTIOXIDANTES

São compostos com a finalidade de retardar a auto-oxidação, sejam em alimentos, combustíveis, cosméticos, gorduras e óleos por meio de diversos mecanismos, tais como: inibição da formação de radicais livres, eliminação de compostos que iniciam a peroxidação, quelação de metais de transição etc. (BREWER, 2011).

A utilização de antioxidantes na indústria em geral e seus mecanismos têm sido estudados. O primeiro registro de estudo sobre estes mecanismos é de 1797 pelo pesquisador Berthollet e, posteriormente, melhor esclarecido por Davy em 1817 (BAILEY, 1996).

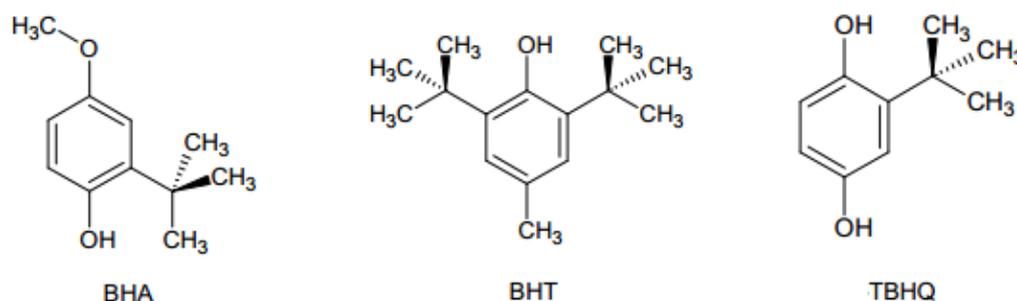
Os antioxidantes mais eficientes usualmente são aqueles que contêm em sua estrutura molecular anel aromático ou fenólico, os quais retardam a reação em cadeia dos radicais livres. Essa propriedade provê a habilidade de o antioxidante doar um átomo de hidrogênio para a espécie deficiente de elétron, estabilizando-a. Ao mesmo tempo, o antioxidante torna-se um radical livre, porém, mais estável do que o radical livre inicial. Isto se deve à estabilização por ressonância, onde há o deslocamento de elétron, geralmente do anel aromático para o oxigênio deficiente de elétron (NAWAR, 1996). Deste modo, o radical estabilizado não tem energia suficiente para iniciar ou propagar reações de oxidação.

Usualmente, para retardar a oxidação do biodiesel com elevada eficácia sem alterar as propriedades físico-químicas do biodiesel é empregado antioxidantes sintéticos (MAIA, 2011).

#### 3.2.1 Antioxidantes sintéticos

Os principais antioxidantes conhecidos desta classe são os polifenóis, como butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) e o butil-hidroxi-anisol (BHA) (RUSSO, 2013). Esses antioxidantes são sintéticos e a

matéria-prima destes compostos é o petróleo. As estruturas destes antioxidantes podem ser visualizadas na Figura 2.



**Figura 2** - Estrutura química dos antioxidantes sintéticos: (A) BHA, (B) BHT, (C) TBHQ. Adaptado de (MAIA, 2011)

Grande parte dos antioxidantes utilizados nas indústrias são os sintéticos, os quais podem ser econômicos e eficazes. Porém, há tempo as propriedades carcinogênicas desses compostos veem sendo estudadas, questionando os níveis de segurança alimentar e ambiental (CUTIMBO, ARO e VIVANCO, 2016; ITO, FUKUSHIMA e TSUDA, 1985).

Estudos mostram que esses compostos possuem efeito carcinogênico em estudos com animais. Em outros estudos foram observados que o BHA induziu hiperplasia gastrointestinal em ratos e o TBHQ reduziu níveis de hemoglobina. Adicionalmente, para maior segurança alimentar, o Canadá e a Comunidade Econômica Européia proibiram o uso do TBHQ (BOTTERWECK, VERHAGEN, *et al.*, 2000; PICOLI, 2016).

Entretanto, no Brasil o uso do TBHQ é permitido e o Ministério da Saúde rege os limites permitidos para os antioxidantes sintéticos. É possível observar na Tabela 5 os limites máximos.

**Tabela 5** - Limites máximos de concentração dos antioxidantes em alimentos.

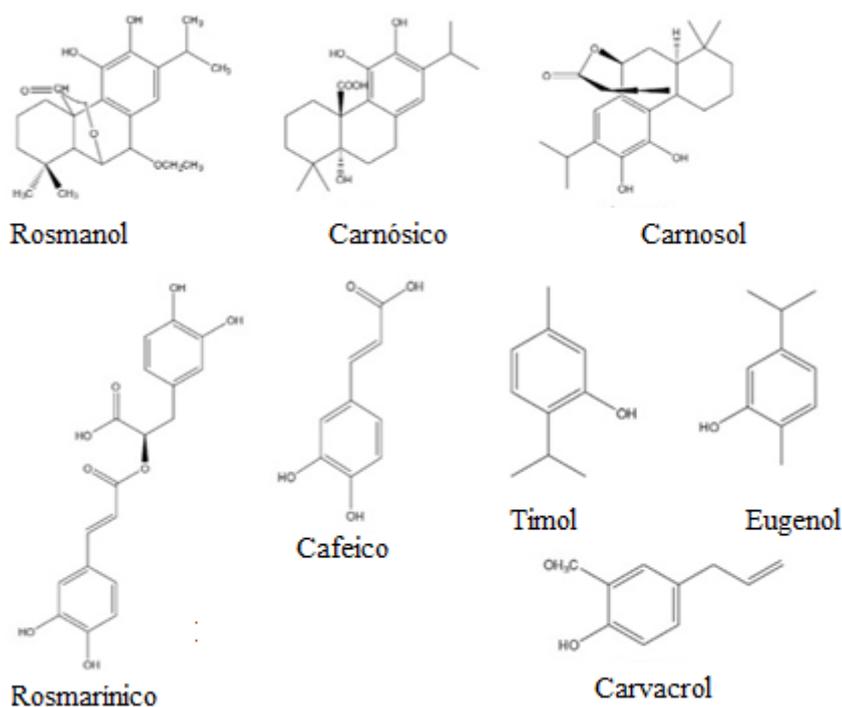
Antioxidante	Limite máximo (mg/kg)
BHA	200
TBHQ	200
BHT	100

Portanto, a mudança do uso de antioxidantes sintéticos para naturais mostra vantagens devido à elevada toxidez apresentada e a fonte ser não renovável.

### 3.2.2 Antioxidantes naturais

Esta classe envolve diversos compostos, como: carotenóides, flavonóides, vitaminas A, C, E, polifenóis etc.

Algumas especiarias tais como a sálvia, alecrim, manjeriço e orégano têm sido estudadas devido as suas propriedades antioxidantes. Em um estudo, foram identificados compostos tais como: diterpenos fenólicos (rosmanol, carnósico, carnosol), ácidos fenólicos (ácido rosmarínico e cafeico) e fenilpropanóides (timol, eugenol e carvacrol) (Figura 3) (BREWER, 2011). Esses apresentam propriedades fisiológicas como: anti-inflamatória, antimicrobiana, antitrombótica e cardioprotetora. Já como inibidor de oxidação apresenta ótimo efeito antioxidante em gorduras e óleos dos alimentos.

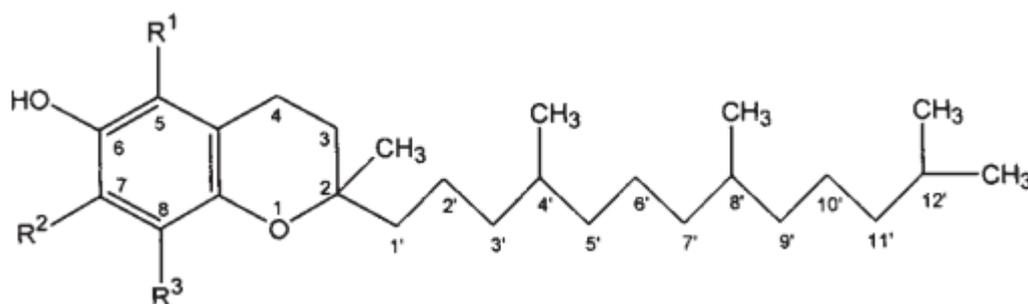


doação de átomos hidrogênio as moléculas que estão sofrendo a oxidação. (RAMALHO e JORGE, 2006).

Outros compostos que pertencem ao grupo dos antioxidantes primários, são os tocoferóis de origem natural. Eles também podem ser classificados como antioxidantes biológicos, pois, tem função fundamental nos seres-vivos. Além disso, a vitamina E é o principal tocoferol encontrado nos vegetais. (BAILEY, 1996).

### 3.2.2.1 Vitamina E

O termo vitamina E engloba dois grupos distintos totalizando oito compostos, sendo eles quatro tipos de tocoferol ( $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol, e  $\delta$ -tocoferol) e quatro tipos de tocotrienóis ( $\alpha$ -tocotrienol,  $\beta$ -tocotrienol,  $\gamma$ -tocotrienol, e  $\delta$ -tocotrienol). Os prefixos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) são diferenciados pela localização do grupo metila no anel aromático e o sufixo (ferol ou trienol) pela existência ou não de ligações duplas na cadeia carbônica lateral como é possível. Isso pode ser observado na Figura 4, Figura 5, Tabela 6 e Tabela 7. O  $\gamma$  e o  $\alpha$ -tocoferol são os mais abundantes dentre os quatro tocoferóis.

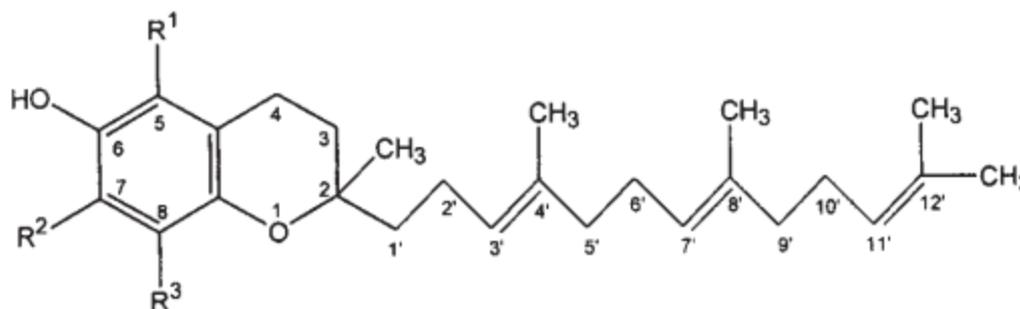


**Figura 4** - Estrutura molecular dos tocoferóis (EITENMILLER e LEE, 2004).

**Tabela 6** - Radicais, nomes usuais e químicos dos tocoferóis.

Radical	Nome usual	Nome químico
$R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$	$\alpha$ -tocoferol	5,7,8-Trimetiltocol
$R^1 = R^3 = CH_3; R^2 = H$	$\beta$ -tocoferol	5,8-Dimetiltocol
$R^1 = H; R^3 = R^2 = CH_3$	$\gamma$ -tocoferol	7,8-Dimetiltocol
$R^1 = R^2 = H; R^3 = CH_3$	$\delta$ -tocoferol	8-Metiltocol

Adaptado de (EITENMILLER e LEE, 2004).



**Figura 5** - Estrutura molecular dos tocotrienóis (EITENMILLER e LEE, 2004).

**Tabela 7** - Radicais, nomes usuais e químicos dos tocotrienóis.

Radical	Nome usual	Nome químico
$R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$	$\alpha$ -tocotrienol	5,7,8-Trimetiltocotrienol
$R^1 = R^3 = CH_3; R^2 = H$	$\beta$ -tocotrienol	5,8-Dimetiltocotrienol
$R^1 = H; R^3 = R^2 = CH_3$	$\gamma$ -tocotrienol	7,8-Dimetiltocotrienol
$R^1 = R^2 = H; R^3 = CH_3$	$\delta$ -tocotrienol	8-Metiltocotrienol

Fonte: Adaptado de (EITENMILLER e LEE, 2004).

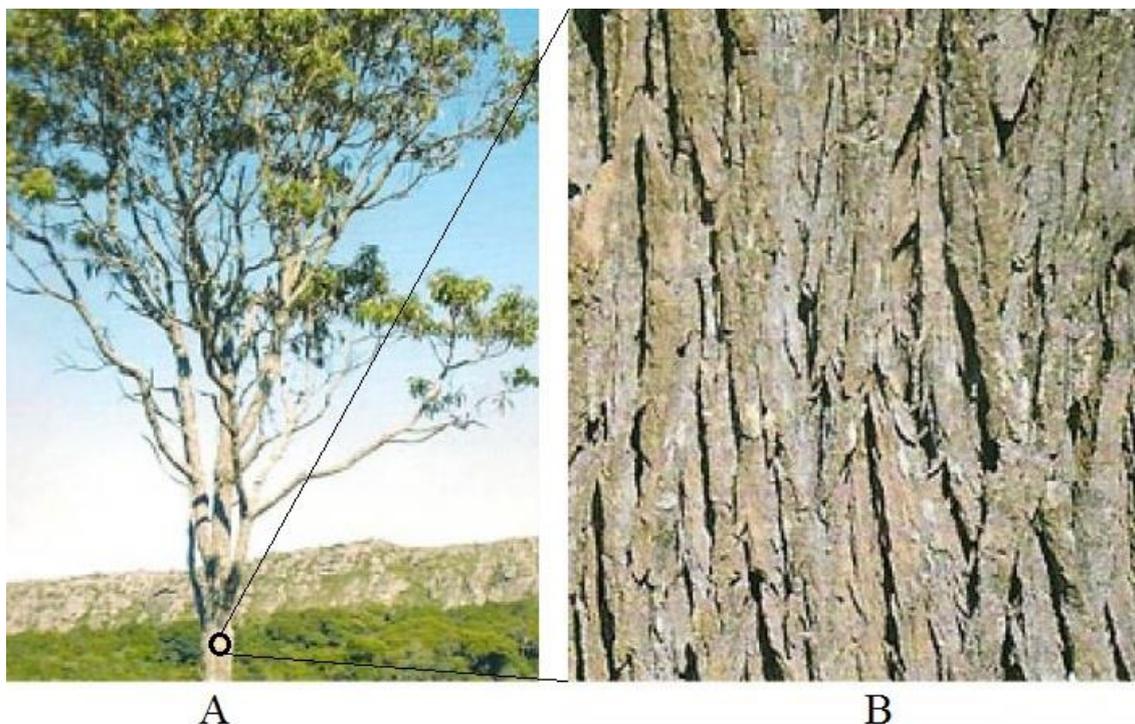
Os tocoferóis estão contidos naturalmente em diferentes proporções nos óleos vegetais (milho, girassol, soja, oliva, amendoim) e em alimentos de fonte animal como gema de ovo e fígado (VALENZUELA, SANHUEZA e NIETO, 2003). Contudo, nos processos industriais os tocoferóis são degradados devido a altas temperaturas (NAZ, SHERAZI e TALPUR, 2010; GALVÃO, 2007). Além disso, estes antioxidantes também podem ser obtidos via síntese.

A oxidação natural do biodiesel gera perdas econômicas, devido ao tempo, energia e matérias-primas que são gastos no processo de fabricação desse biocombustível. Portanto, é vantajoso evitar a degradação e aumentar a vida útil do biodiesel aumentando sua estabilidade oxidativa.

Em geral, são encontrados na literatura resultados positivos tanto para antioxidantes sintéticos quanto para antioxidantes naturais. As pesquisas em geral têm o objetivo de encontrar o antioxidante que possua baixo custo, baixa toxidez e concentração utilizada, elevada eficácia e que não altere as propriedades físico-químicas do biodiesel. Ainda há uma vasta gama de antioxidantes naturais que não foram amplamente estudados, entre eles, a candeia.

### 3.3 CANDEIA

Popularmente conhecida como candeia ou candeia-da-serra, esta é uma planta pertencente à família Asteraceae, contendo diversas espécies. Uma das principais é a *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeish (Figura 6). As florestas nativas do Brasil apresentam diversas espécies, tal como esta anteriormente citada (MAGALHÃES, MISSAGIA, *et al.*, 2008).



**Figura 6** – Árvore candeia da serra (A) e ampliação do caule (B).  
[www.sementesarbocenter.com.br](http://www.sementesarbocenter.com.br)

A candeia tem um grande interesse econômico, devido ao seu óleo essencial, o qual é muito utilizado nas indústrias de alimentos (condimentos, antioxidantes, aromatizantes), de cosméticos (perfumes e produtos de higiene pessoal) para peles sensíveis e até no combate a nematóides, insetos e parasitas. Isto se deve aos compostos presentes no óleo essencial da candeia (ANDRARE, 2009).

Os óleos essenciais possuem uma matriz de compostos muito variada, que depende muito do metabolismo secundário de cada espécie do vegetal. Dentro dessa composição pode haver aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas e cumarinas, hidrocarbonetos terpênicos e álcoois simples e terpênicos (ALTOÉ, 2012). O óleo essencial da candeia é muito utilizado devido ao alto teor de extrativos da planta, contendo principalmente  $\alpha$ -bisabolol.

O  $\alpha$ -bisabolol pode ser obtido por diversos processos, sendo o óleo essencial da candeia a principal fonte. Os métodos de extração que podem ser aplicados são

maceração, extração por solvente, gases supercríticos e microondas. Entretanto, o procedimento de maior aplicação é o de hidrodestilação que é baseado em duas etapas, arraste a vapor e destilação repetida (coobação) (SANTOS, ALVES, *et al.*, 2004).

Desde o início da humanidade o homem utiliza plantas para tratar diversos tipos de doenças e atualmente não é diferente. Popularmente a candeia é utilizada como cicatrizante e no combate a úlceras pépticas. Por outro lado, a indústria farmacêutica cria diversos remédios extraindo princípios ativos de plantas. Adicionalmente, a comunidade científica vem estudando o desempenho destes compostos como antioxidante (SILVÉRIO, SOUSA, *et al.*, 2008).

Em um estudo da literatura foram identificados por meio de cromatografia gasosa e espectroscopia de massa diversos compostos nas folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC) Mcleisch, tais como: cumarinas,  $\beta$ -aminerol, acetato de  $\alpha$ -amirenil, friedelina,  $\beta$ -cariofileno, aristoleno e principalmente os flavonóides. As cumarinas e flavonóides foram os compostos com capacidade antioxidante (método DDPH) e os demais apresentaram propriedades bactericidas, antitumoral e antifúngica (SOARES e FABRI, 2011).

No próximo tópico serão abordados estudos com biodiesel de soja com adição de antioxidantes naturais e sintéticos.

### 3.4 REVISÃO LITERÁRIA SOBRE ANTIOXIDANTES

Tem-se reportado na literatura diversos trabalhos onde são adicionados ao biodiesel de soja: um ou mais antioxidantes sintéticos; um ou mais antioxidantes naturais; e também a adição de uma mistura dos dois tipos. Todos os trabalhos citados a seguir estudaram a eficiência dos antioxidantes via método Rancimat<sup>®</sup>.

Os documentos PI 0601217 5, PI 060116 7 e PI 0618942 3 descrevem produtos registrados nos quais possuem em sua composição misturas de antioxidantes sintéticos como: BHT, TBHQ, BHA e PY. Adicionalmente, as patentes descrevem produtos para diversos tipos de biodiesel.

Moser (2012) estudou a eficácia do BHT,  $\gamma$ -tocoferol e do gossipol quando adicionados 250 e 500 ppm ao biodiesel de soja. As amostras apresentaram tempo de indução de 7,2 e 8,5 h para o gossipol, 5,9 e 5,9 para o  $\gamma$ -tocoferol e 6,7 e 7,7 h para o BHT. A adição do gossipol demonstrou bom desempenho em baixas concentrações, porém, o antioxidante apresenta toxidez.

Maia (2011) estudou o efeito sinérgico dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT e TBHQ. O efeito sinérgico mais eficaz foi com a mistura de 3000 ppm de TBHQ e 3000 ppm de BHA onde se obteve tempo de indução de 7,91 h.

Damasceno (2011) estudou a eficácia do ácido caféico e ácido ferúlico, onde com concentração de 1000 ppm o tempo de indução foi de 7,30 e 6,75 h, respectivamente.

Uma pesquisa realizada com adição de antioxidantes foram adicionados extratos etanólicos de hortelã, alecrim, erva mate, óleo de candeia e o Saburá. O efeito inibidor destas substâncias foi comparado com os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ. O melhor resultado obtido foi por meio da adição em proporção 0,5% de Saburá à amostra de biodiesel, sendo que esta demonstrou um tempo de indução de 13,87h. Já a amostra com TBHQ 0,5% resultou em um tempo de indução de 6,73h. Deste modo, o antioxidante natural Saburá oriundo do pólen coletado pelas abelhas Jataí, demonstrou alta capacidade para inibir a oxidação do biodiesel (OLIVEIRA et al.,2014).

Em outro estudo foi adicionado ao biodiesel antioxidante natural extraído do resíduo de malteação e concluiu que o antioxidante é eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do biocombustível em quase 50%. Também foi notado que essa adição do antioxidante natural não alterou significativamente os parâmetros físico-químicos (ponto de fulgor, teor de água, condutividade elétrica, entre outros) do biodiesel de soja (BOSCHEN et al., 2014).

Medeiros (2014) e seus pesquisadores estudaram a eficiência de misturas de antioxidantes naturais e sintéticos, e separadamente, somente o antioxidante natural. A mistura contendo os antioxidantes sintéticos e naturais protegeu o biodiesel por 90 dias, enquanto o extrato etanólico de alecrim protegeu o biocombustível por 60 dias. Deste modo, o extrato natural é considerado promissor no aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Russo (2013) estudou a ação do TBHQ no biodiesel de soja na ausência e presença de aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008. As amostras com antioxidante e ausência de metal resultaram em 11,87, 9,73 e 7,38 h para as concentrações de 100, 750 e 500 ppm, respectivamente.

O alecrim, manjerição e orégano foram estudados por vários pesquisadores. Coppo (2013) estudou as três especiarias separadas e também o efeito sinérgico quando adicionadas duas em proporção um para um. Já Spacino (2016) estudou o efeito

sinérgico dos três vegetais. Todos os resultados dos dois autores citados se apresentaram acima de oito horas.

Alberci (2010) e seus colaboradores estudaram o desempenho do antioxidante N,N-Di-sec-butyl-p-phenylenediamine em baixas concentrações. A adição de 0,2 ppm e 2,0 ppm apresentou tempo de indução de 7,01 e 14,6 h.

Santos (2013) estudou o desempenho do cardanol hidrogenado e cardanol alquilado na concentração de 4000 ppm. O primeiro resultou em um tempo de indução de 4,8 h e o segundo de 6,2 h.

A patente 10 2012 023579 0 descreve formulações de antioxidantes para biodiesel. A adição de 2500 ppm de eugenol apresentou tempo de indução de 10,6 horas. Em outro estudo de antioxidantes naturais foi testada a eficiência da curcumina, vitamina A e o efeito sinérgico dos dois antioxidante. A curcumina (1500 ppm) apresentou tempo de indução mais elevado de 9,11 h. A mistura dos dois compostos mostrou efeito pro-oxidante com tempo de indução de 7,19 h (SOUSA, MOURA, *et al.*, 2014).

Silva (2015) estudou tanino em baixas concentrações bem como o efeito sinérgico com aminas (N-Butildietanolamina, Dietanolamina, Monoetanolamina e Hidroxipropilamina). As misturas dos antioxidantes apresentaram tempo de indução mais elevado do que somente a adição do tanino e todas apresentaram tempo de indução maior que oito em horas em concentração de 500 ppm.

A Tabela 8 resume diversos trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram testados diferentes tipos e misturas de antioxidantes para biodiesel de soja, via método rancimat.

**Tabela 8** - Tempos de indução (TI) de biodiesel de soja determinados pelo método Rancimat a temperatura de 110°, em determinadas concentrações ([ ]) de diversos tipos de aditivos antioxidantes e suas vantagens e desvantagens.

continua

Doc	Antioxidante	[ ] total (ppm)	TI (h)	Vantagens	Desvantagem
1	TBHQ	500	7,38	$Q_{ed}$ ; [ ] <sub>b</sub>	$TI_b$ ; S
	TBHQ	750	9,73	[ ] <sub>b</sub> ; $TI_e$ ; $Q_{ed}$	S
	TBHQ	1000	11,87	[ ] <sub>b</sub> ; $TI_e$ ; $Q_{ed}$	S
2	TBHQ	6000	9,78	$TI_e$ ; $Q_{ed}$	S ; [ ] <sub>e</sub>
	BHA	6000	8,06	$TI_e$ ; ; $Q_{ed}$	S ; [ ] <sub>e</sub>
	BHT	6000	6,20	$Q_{ed}$	$TI_b$ ; S ; [ ] <sub>e</sub>
	50% BHA + 50% BHT	6000	4,62	$Q_{ed}$	$TI_b$ ; S ; [ ] <sub>e</sub>
	50% BHA + 50% TBHQ	6000	7,91	$Q_{ed}$	$TI_b$ ; S ; [ ] <sub>e</sub>

**Tabela 9** - Tempos de indução (TI) de biodiesel de soja determinados pelo método Rancimat a temperatura de 110°, em determinadas concentrações ([ ]) de diversos tipos de aditivos antioxidantes e suas vantagens e desvantagens.

					continuação
	50% BHT + 50% TBHQ	6000	3,55	$Q_{ed}$	$TI_b ; S ; [ ]_e$
	1/3 BHT + 1/3 BHA + 1/3 TBHQ	6000	6,84	$Q_{ed}$	$TI_b ; S ; [ ]_e$
3	Ácido Caféico	1000	7,30	$[ ]_b ; N_a$	$TI_b$
	Ácido Ferúlico	1000	6,75	$[ ]_b ; N_a$	$TI_b$
4	IONOL 46	2000	12,0	$Q_{ed} ; TI_e$	$S ; [ ]_e$
	IONOL CP	2000	8,2	$Q_{ed} ; TI_e$	$S ; [ ]_e$
	IONOL 220	2000	10,9	$Q_{ed} ; TI_e$	$S ; [ ]_e$
5	IONOL 99 –	2000	7,3	$Q_{ed}$	$TI_b ; S ; [ ]_e$
	IONOL K 98	2000	6,6	$Q_{ed}$	$TI_b ; S ; [ ]_e$
	IONOL K65	2000	6,3	$Q_{ed}$	$TI_b ; S ; [ ]_e$
	IONOL 75	200	7,1	$[ ]_b ; Q_{ed}$	$TI_b ; S$
6	SANTOQUIN	200	6	$[ ]_b ; Q_{ed}$	$TI_b ; S$
	SANTOQUIN Q	400	10	$[ ]_b ; TI_e ; Q_{ed}$	$S$
	AGRADO R	500	12	$[ ]_b ; TI_e ; Q_{ed}$	$S$
	PETGUARD 4	50	7	$[ ]_b ; Q_{ed}$	$TI_b ; S$
7	Saburá Noroeste*	5000	13,64	$TI_e ; N_a$	$A_{f-q} ; [ ]_e$
	Saburá Oeste	5000	7,38	$N_a$	$TI_b ; A_{f-q} ; [ ]_e$
	Óleo de candeia	1000	1,64	$[ ]_b ; N_a$	$TI_b$
	Óleo de candeia	5000	1,71	$N_a$	$TI_b ; [ ]_e$
	Hortelã	5000	3,90	$N_a$	$TI_b ; [ ]_e$
	Erva-mate	5000	2,16 h	$N_a$	$TI_b ; [ ]_e$
8	50% alecrim + 50% orégano	7000	19,68	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	50% manjeriço + 50% orégano	7000	18,96	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	Alecrim	7000	18,00	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	Orégano	7000	16,08	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	Manjeriço	7000	18,72	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
9	Alecrim	8000	9,40	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	Orégano	8000	9,20	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	Manjeriço	8000	8,02	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	50% alecrim + 50% orégano	8000	10,18	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	50% manjeriço + 50% orégano	8000	9,44	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	50% manjeriço + 50% alecrim	8000	9,43	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
	1/3 manjeriço + 1/3 orégano + 1/3 alecrim	8000	9,45	$TI_e ; N_a$	$[ ]_e$
10	Ácido cítrico	0,1% (m/v)	5,5	$[ ]_b ; N_a ; Q_{ed}$	$TI_b$
	Ácido cítrico	0,01% (m/v)	3,2	$[ ]_b ; N_a ; Q_{ed}$	$TI_b$
	Ácido ascórbico	0,1%	4,2	$[ ]_b ; N_a ; Q_{ed}$	$TI_b$

**Tabela 9** - Tempos de indução (TI) de biodiesel de soja determinados pelo método Rancimat a temperatura de 110°, em determinadas concentrações ([ ]) de diversos tipos de aditivos antioxidantes e suas vantagens e desvantagens.

continuação					
	Resíduo de maltaria (RM)	11 g.L <sup>-1</sup>	5,8	<b>N<sub>a</sub></b> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
	RM + ácido cítrico	11 g.L <sup>-1</sup> + 0,1%	16,2	<b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
	RM + ácido ascórbico	11 g.L <sup>-1</sup> + 0,1 %	7,9	<b>N<sub>a</sub></b> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
11	Gossipol	250	7,2	[ ] <sub>b</sub>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; T
	Gossipol	250	8,5	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	
	γ – tocoferol	250	5,9	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	γ – tocoferol	500	5,9	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	BHT	250	6,7	[ ] <sub>b</sub> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	BHT	500	7,7	[ ] <sub>b</sub> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
12	Extrato etanólico de alecrim (EEA)	200	5,8	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	Extrato etanólico de alecrim (EEA)	2000	11,0	<b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>N<sub>a</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
	Extrato hexanólico de alecrim (EHA)	2000	7,4	<b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
	Extrato acetato de etila de alecrim (EAEA)	2000	9,8	<b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>N<sub>a</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
	Extrato clorofórmico de alecrim (EAEA)	2000	11,6	<b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>N<sub>a</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
	Ácido cítrico	200	3,3	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	EEA + CA	75	5,8	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	-
	EEA + CA	225	6,6	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	TBHQ	200	3,9	[ ] <sub>b</sub> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	TBHQ	2000	12,0	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
	TBHQ + CA	2500	22,5	<b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>Q<sub>ed</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
13	N,N-Di-sec-butyl-p-phenylenediamine	0,2	7,01	[ ] <sub>b</sub>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; <b>N<sub>i</sub></b> ; S
	N,N-Di-sec-butyl-p-phenylenediamine	2,0	14,6	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	<b>N<sub>i</sub></b> ; S
14	Cardanol hidrogenado	4000	4,8	<b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
	Cardanol alquilado	4000	6,2	<b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
15	Eugenol	2500	10,6	<b>TI<sub>e</sub></b>	; [ ] <sub>e</sub>
16	Curcumina	500	6,35	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	Curcumina	1500	9,11	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b> ; <b>N<sub>a</sub></b>	-
	β-caroteno	500	4,7	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	β-caroteno	1500	4,3	[ ] <sub>b</sub> ; <b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b>
	Curcumina + β-caroteno	2500	7,19	<b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
	Curcumina + β-caroteno	3000	6,63	<b>N<sub>a</sub></b>	<b>TI<sub>b</sub></b> ; [ ] <sub>e</sub>
17	Tanino	300	8,6	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	-
	Tanino + BDEA	800	16,16	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	<b>N<sub>i</sub></b>
	Tanino + MEA	800	13,45	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	<b>N<sub>i</sub></b>
	Tanino + HPA	800	13,16	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	<b>N<sub>i</sub></b>
	Tanino + DEA	800	11,03	[ ] <sub>b</sub> ; <b>TI<sub>e</sub></b>	<b>N<sub>i</sub></b>

1- (RUSSO, 2013); 2- (MAIA, 2011); 3- (DAMASCENO, 2011); 4- (ASBAHR e BOMBA, 2006)<sup>1</sup>; 5- (ASBAHR e BOMBA, 2006)<sup>2</sup>; 6- (ABOU-NEMEH, 2006); 7- (PRIMIERY e OLIVEIRA, 2013); 8- (COPPO, 2013); 9- (SPACINO, SILVA, *et al.*, 2016); 10- (BOSCHEN, 2016); 11- (MOSER, 2012); 12- (MEDEIROS, CORDEIRO, *et al.*, 2014); 13- (ALBERICI, SIMAS, *et al.*, 2010); 14- (SANTOS, 2013); 15- (SOUZA, SOUZA, *et al.*, 2012); 16- (SOUZA, MOURA, *et al.*, 2014); 17- (SILVA, 2015)

#### Vantagens:

- **Na**: Antioxidante natural;
- **[ ]<sub>b</sub>**: Baixa concentração;
- **TI<sub>e</sub>**: Tempo de indução elevado;
- **Q<sub>ed</sub>**: Quantidade elevada disponível.

#### Desvantagens:

- **S**: Sintético e derivado do petróleo;
- **[ ]<sub>e</sub>**: Concentração elevada;
- **A<sub>f-q</sub>**: Altera características físico-químicas do biodiesel;
- **Ni**: Possui o elemento nitrogênio na composição;
- **T**: Apresenta toxidez.
- **TI<sub>b</sub>** - tempo de indução baixo

Somente em um trabalho a candeia foi empregada como antioxidante no biodiesel e nenhum que estudou o subproduto da extração do óleo essencial com a mesma finalidade.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

Realizou-se a produção do biodiesel, ensaio de estabilidade oxidativa e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório do AMBIOTEC Campus CEDETEG/Guarapuava, UNICENTRO - PR. Efetuou-se os demais ensaios físico-químicos como: ponto de fulgor, pH, massa específica, cor, aspecto, teor de água, teor de éster (ERASPEC) no laboratório de combustíveis e biocombustíveis da NOVATEC, campus CEDETEG/Guarapuava, UNICENTRO-PR.

Efetuoou-se a moagem do resíduo de candeia no laboratório de Ciências Florestais e Forrageiras Campus CEDETEG/Guarapuava, UNICENTRO – PR.

### 4.2 ANTIOXIDANTES ESTUDADOS

#### 4.2.1 Preparo da candeia

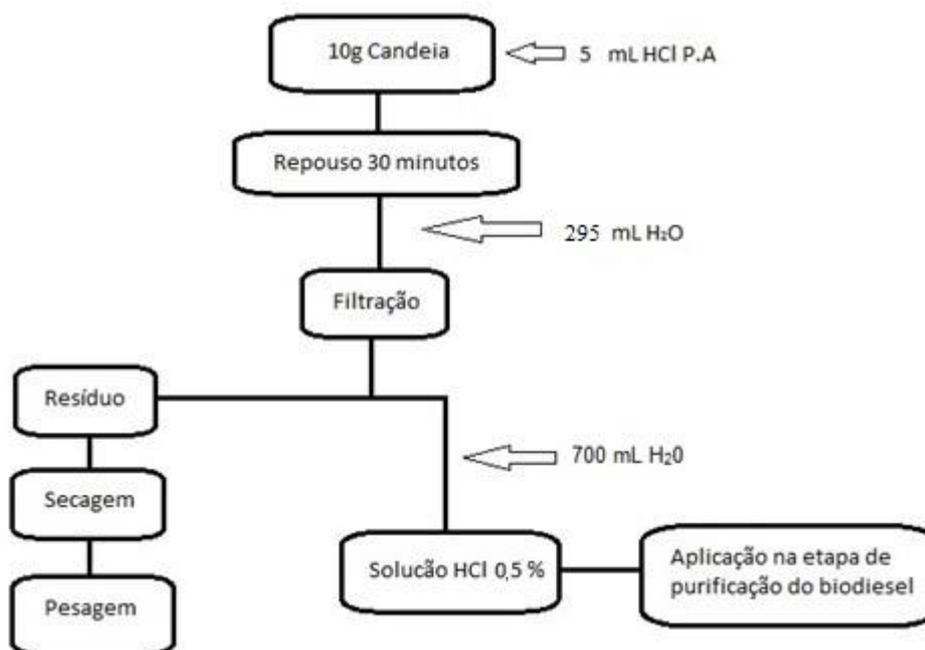
Obteve-se o resíduo de candeia pela professora Dra. Gilmara de Oliveira Machado na empresa Atina – Ativos Naturais, a qual é especializada em extração de óleo essencial de candeia (*Eremanthus erythropappus*) para produção do alfabisabolol.

Recebeu-se a candeia sem granulometria definida (Figura 7A), portanto, efetuou-se a moagem em um moinho da marca Marcon modelo MA-048 (Figura 7B) para redução do tamanho das partículas (Figura 7C). Fez-se esse processo para aperfeiçoamento da extração dos compostos presentes nesse resíduo.



**Figura 7** - Candeia recebida (A), moinho utilizado (B) e candeia moída (C).

Realizou-se a extração ácida do resíduo de candeia de acordo com o processo descrito na patente BR 102016004639 4. A Figura 8 ilustra o procedimento adaptado:



**Figura 8** - Fluxograma do processo de extração ácida (adaptado de BOSHEEN, 2016).

Realizou-se o processo de extração em triplicata, onde se pesou aproximadamente dez gramas de candeia e também um papel filtro em uma balança analítica. Posteriormente, transferiu-se essa quantidade para um becker de 200 mL e adicionou-se 5 ml de ácido clorídrico P.A. Agitou-se a cada dez minutos e deixou-se em repouso durante 30 minutos. Feito isso, realizou-se a filtração, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se o volume com água destilada até a descrição do balão para obter-se a concentração de 0,5% (v/v). Essa solução foi denominada de “solução C”.

Levou-se à estufa o resíduo de filtração e manteve-se temperatura constante de 100°C. Pesou-se o conjunto após 24 horas.

Calculou-se a massa de candeia que permaneceu na “solução C” de acordo com a Equação 1:

$$m_c = m_i - m_{rf}$$

**Equação 1**

Onde:

$m_c$  = massa de candeia em solução;  
 $m_i$  = massa inicial de candeia + papel filtro;  
 $m_{rf}$  = massa do resíduo de filtração + papel filtro.

Utilizou-se a “solução C” para obtenção de 100 mL das concentrações desejadas por meio de diluição, de acordo com a Tabela 9.

**Tabela 9** - Preparação das soluções de ácido contendo candeia.

<b>Antioxidante</b>	<b>Concentração (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume solução C (mL) + HCL 0,5% (mL)</b>
	2,0	100 + 0
Candeia	1,5	75 + 25
	1,0	50 + 50
	0,5	25 + 75

#### 4.2.2 Preparo da vitamina E

A vitamina E empregada foi obtida em uma farmácia de manipulação local (município de Guarapuava), com teor de pureza de 95%.

Para estudo exploratório da vitamina E utilizaram-se as concentrações presentes na Tabela 10. As massas a serem pesadas foram obtidas da Equação 2 e foram adicionadas em 20 mL de biodiesel.

**Tabela 10** - Concentrações de vitamina E estudadas e suas respectivas siglas e massas.

<b>Sigla</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>Massa a ser pesada (g)</b>
<b>VE50</b>	50	0,0010
<b>VE250</b>	250	0,0050
<b>VE500</b>	500	0,0100
<b>VE750</b>	750	0,0150
<b>VE1000</b>	1000	0,0200
<b>VE2000</b>	2000	0,0400

$$C_{vit E} = m_{ve} / V_b$$

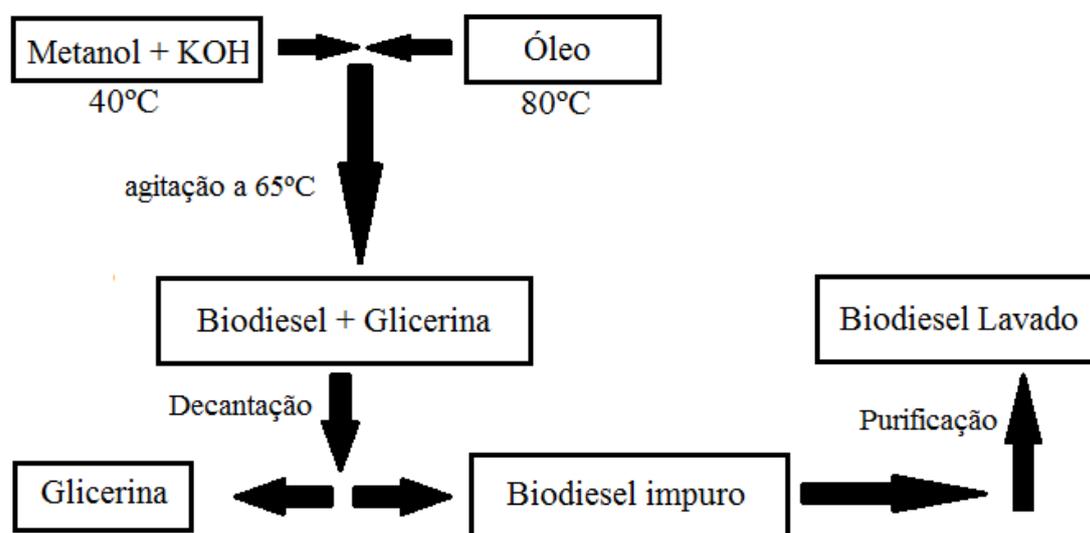
**Equação 2**

Onde:

$C_{vit E}$  = concentração em ppm (m/v);  
 $m_{ve}$  = massa de Vitamina E adicionada;  
 $V_b$  = volume de biodiesel.

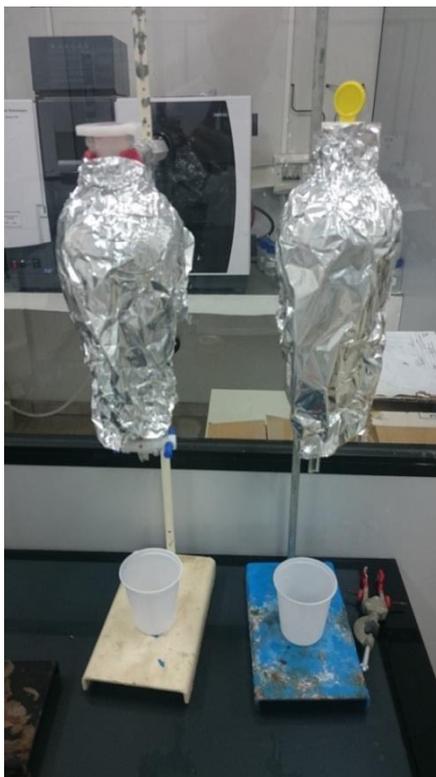
### 4.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Neste processo o óleo de soja comercial da marca Leve<sup>®</sup> foi aquecido a uma temperatura próxima a 80°C, sob agitação magnética em uma chapa da marca IKA<sup>®</sup> modelo C-MAG HS T. Em outro recipiente, dissolveu-se hidróxido de potássio (catalisador) em uma proporção aproximada de 1,5% da quantidade de óleo, em metanol anidro em uma quantidade de 30% da quantidade de óleo utilizada, elevando a temperatura do sistema de álcool anidro + catalisador para a 40°C. Feito isso, transferiu-se a mistura de uma vez só para o sistema de óleo aquecido, mantendo-se o sistema a uma temperatura de 60°C, sob agitação magnética por 45 minutos, como mostra a Figura 9 (VIOMAR, 2013).



**Figura 9** - Fluxograma da produção de biodiesel.

Terminada a reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação envolto com papel alumínio (Figura 10) para proteger o produto da luz ambiente. Deixou-se em repouso por 24 horas para separação do biodiesel e do glicerol.



**Figura 10** - Funil de decantação protegido com papel alumínio contendo biodiesel.

Após a separação do biodiesel, primeiramente lavou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,5% (v/v) em uma proporção de 50% do volume de óleo utilizado. Ou seja, utilizou-se 100 mL de óleo vegetal e empregou-se 50 mL de ácido para esse procedimento. Efetuaram-se todas as lavagens em um funil de decantação para separação da fração aquosa da fração do biocombustível.

Já a segunda lavagem, realizou-se com água destilada para retirada dos resíduos como metanol, ácidos graxos livres e catalisador. Utilizou-se a mesma proporção do primeiro procedimento (ácido).

Feito isso, lavou-se o biocombustível com uma solução saturada de cloreto de sódio ( $360 \text{ g.L}^{-1}$ ) com a mesma proporção dos processos anteriores. Realizou-se essa lavagem para desfazer a emulsão formada anteriormente de maneira mais eficaz.

Por último, reduziu-se a quantidade de água presente no biocombustível por meio de aquecimento à temperatura constante de  $90^\circ\text{C}$  durante 30 minutos e agitação magnética. Realizou-se esse procedimento para adequar o teor de água do biodiesel as exigências da ANP.

Identificou-se o biodiesel produzido e a Tabela 11 apresenta as siglas de cada amostra produzida com seus diferenciais quanto à diferença de concentração de candeia no ácido de lavagem.

**Tabela 11** - Identificação de cada biodiesel de acordo com a concentração de candeia no ácido de lavagem.

<b>Biodiesel</b>	<b>Sigla</b>
Ácido 0,5 g.L <sup>-1</sup> de candeia	A0,5C
Ácido 1,0 g.L <sup>-1</sup> de candeia	A1C
Ácido 1,5 g.L <sup>-1</sup> de candeia	A1,5C
Ácido 2,0 g.L <sup>-1</sup> de candeia	A2,0C

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Submeteram-se os biocombustíveis produzidos aos ensaios físico-químicos para averiguação da conformidade dos parâmetros, por meio da resolução nº 45 de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 (ANP, 2014).

##### 4.4.1. Massa específica

Para a massa específica a 20°C, investigou-se o parâmetro com auxílio de um densímetro da marca Incoterm, graduado de 0,800 a 0,900 g.cm<sup>-3</sup> e um termômetro com graduação de 0 a 100°C. Realizou-se esse método de acordo com a norma NBR 7148 (PAVANELLO, 2014).

##### 4.4.2. Espectroscopia infravermelha

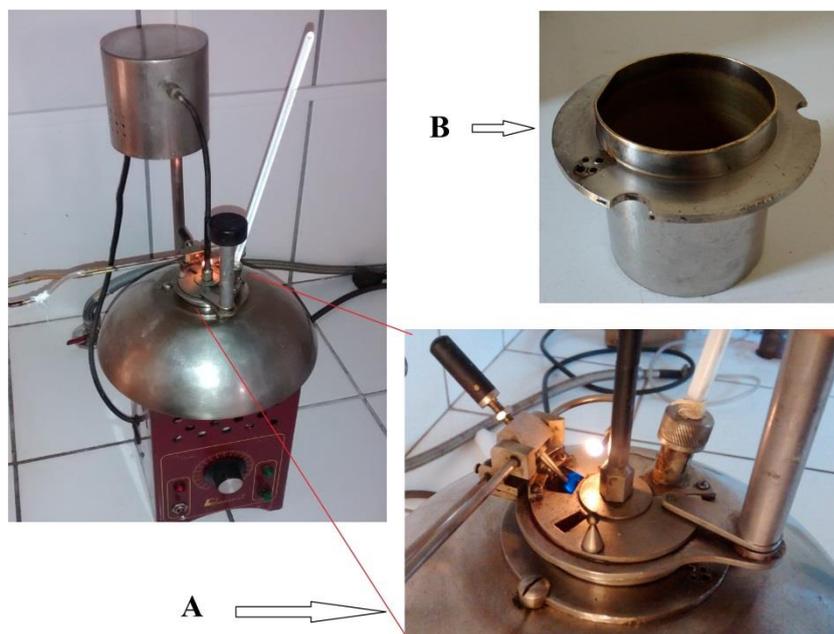
Utilizou-se o equipamento ERASPEC<sup>®</sup> para determinação do teor de éster. A bomba peristáltica do equipamento não opera de forma efetiva quando se analisa biodiesel B100, devido à alta viscosidade do biocombustível. Logo, necessitou diluir o biodiesel 10 vezes em óleo diesel A para bom funcionamento da sucção da amostra.

O equipamento é dotado de um espectrofotômetro que detecta os picos dos ésteres metílicos na região do infravermelho próximo (NIR), o qual quantifica do teor de biodiesel no óleo diesel.

##### 4.4.3. Ponto de fulgor

É um parâmetro que indica a tendência do combustível formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas. Realizou-se os ensaios de ponto de

fulgor no equipamento de vaso fechado Pensky-Martens (Figura 11), seguindo a norma NBR 14598 (PAVANELLO, 2014).



**Figura 11-** Equipamento Pensky-Martens de vaso fechado, imagem A ilustra direcionamento da chama piloto para dentro da cuba e imagem B mostra a cuba.

#### 4.4.4. Cor e aspecto

Averiguou-se os dois parâmetros de forma visual de maneira muito cuidadosa. Visualizou-se o aspecto das amostras em busca de impurezas e a coloração para determinação da cor.

#### 4.4.5. Potencial hidrogeniônico (pH)

Realizou-se os ensaios no pHmetro DIGIMED<sup>®</sup> modelo DM-20. Esse equipamento é dotado de um eletrodo de LiCl com uma solução alcoólica de LiCl. Utilizou-se a NBR 10891 como auxílio para realização das medidas. Após um minuto de submersão do eletrodo na amostra de biodiesel, anotou-se os valores de pH já corrigidos a 20°C (PAVANELLO, 2014).

#### 4.4.6. Método Rancimat<sup>®</sup>

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na resolução da ANP, e ambas possibilitam o método EN 14112 para estudo do tempo de indução. O tempo mínimo obrigatório é de seis de horas para a primeira norma citada e oito horas para a segunda.

O método Rancimat<sup>®</sup> é mundialmente aceito para monitoramento da oxidação de combustíveis, principalmente para o biodiesel. Este método baseia-se em estudar a estabilidade oxidativa acelerada do biodiesel para determinação do tempo de indução.

O teste baseou-se em insuflar de forma contínua ( $10 \pm 1$  L/h) uma amostra de biodiesel (3g) em temperatura constante de 110°C. No decorrer do tempo, a oxidação dos ésteres se intensifica e são gerados ácidos orgânicos voláteis, os quais são transportados para um compartimento contendo água destilada e um eletrodo (aço) de medição de condutividade elétrica. A Figura 12 ilustra esse procedimento.

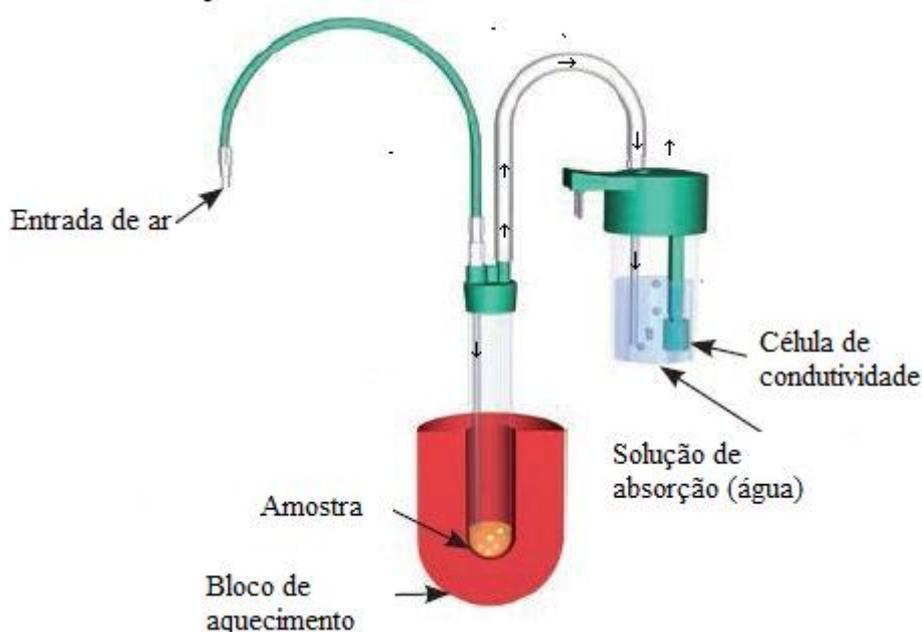


Figura 12 - Esquema do funcionamento do equipamento Rancimat<sup>®</sup> (www.azom.com).

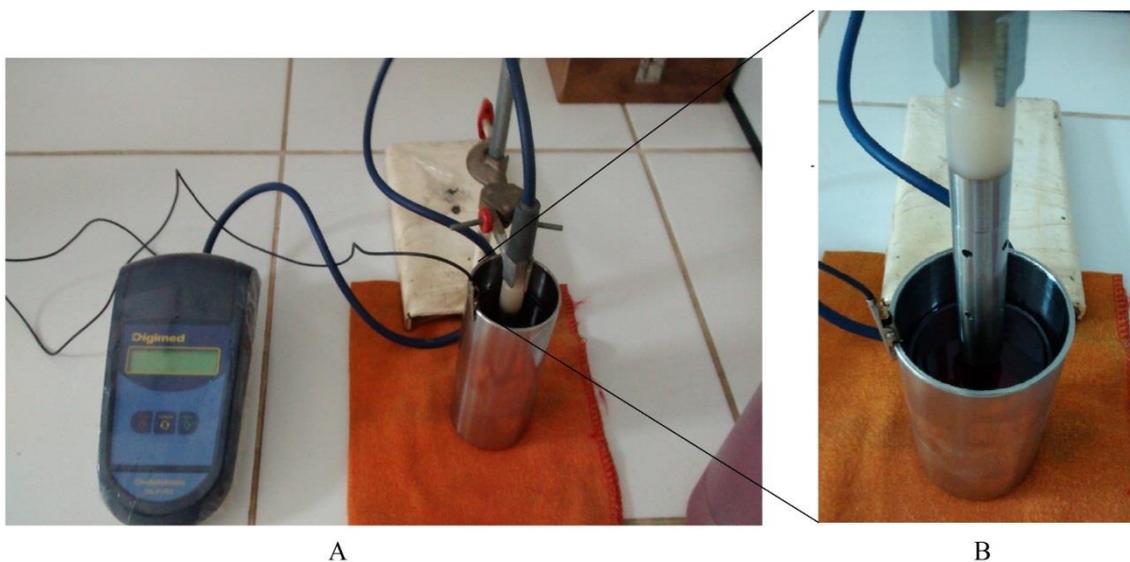
A condutividade elétrica é medida de forma contínua desde o início do ensaio por dois eletrodos de aço, sendo que, o gráfico gerado pelo software do equipamento é condutividade elétrica *versus* tempo. O momento em que há um aumento intenso (ponto de inflexão da curva) na condutividade elétrica é chamado de tempo de indução. A Figura 13 mostra o equipamento utilizado para tais ensaios.



**Figura 13** - Equipamento 873 Biodiesel Rancimat – Metrohm®.

#### 4.4.7. Condutividade elétrica

Investigou-se esse parâmetro com auxílio da ASTM D2624 no condutivímetro da marca Digimed modelo DM-39-PE2, que consiste de um copo cilíndrico de aço inox e um eletrodo de platina. O equipamento forneceu o valor de condutividade elétrica em pS/m conforme Figura 14 e em seguida anotou-se os valores para cada amostra (PAVANELLO, 2014).



A

B

**Figura 14** - Conjunto do equipamento DM-39-PE2 (A) e ampliação da cuba e eletrodo (B) (PAVANELLO, 2014).

#### 4.4.8. Teor de água

Investigou-se o parâmetro de teor de água com método Karl Fischer para tal utilizou-se do equipamento 889 coulometer da Metrohm® com auxílio da ASTM D6304. Anotou-se os valores que são fornecidos em mg/Kg. (PAVANELLO, 2014).

#### 4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens do resíduo antes e depois da extração foram efetuadas no equipamento microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 10kV e WD de 15,83 mm.

#### 4.6. DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Para estudo do sinergismo e aperfeiçoamento das condições de antioxidantes aplicados empregou-se o delineamento fatorial incompleto Box-Behnken ( $2^3$ ). Para tal procedimento utilizou-se o programa STATISTICA® 7.

As variáveis independentes ( $X_1$  e  $X_2$ ) foram transformadas em variáveis codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ), respectivamente. Realizou-se onze experimentos para o primeiro planejamento, sendo que, entre estes o ponto central que foi repetido duas vezes. Já para o segundo planejamento efetuou-se doze experimentos e o ponto central que foi repetido três vezes. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

As variáveis independentes, concentração de candeia ( $X_1$ ) e concentração de vitamina E ( $X_2$ ) foram avaliadas em três níveis equidistantes de variação e codificadas com -1, 0 e +1, sendo que selecionou-se o tempo de indução como variável de resposta (Y).

A faixa de concentração do resíduo e da vitamina E que apresentam maior tempo de tempo de indução para o biodiesel, utilizam-se nos valores das variáveis independentes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. EXTRAÇÃO ÁCIDA DO RESÍDUO

O procedimento de extração ácida retira em média  $1,9719 \pm 0,0501$  g de aproximadamente 10 g iniciais. Chegou-se nesse resultado com auxílio da equação 1 e utilizou-se os dados da Tabela 12.

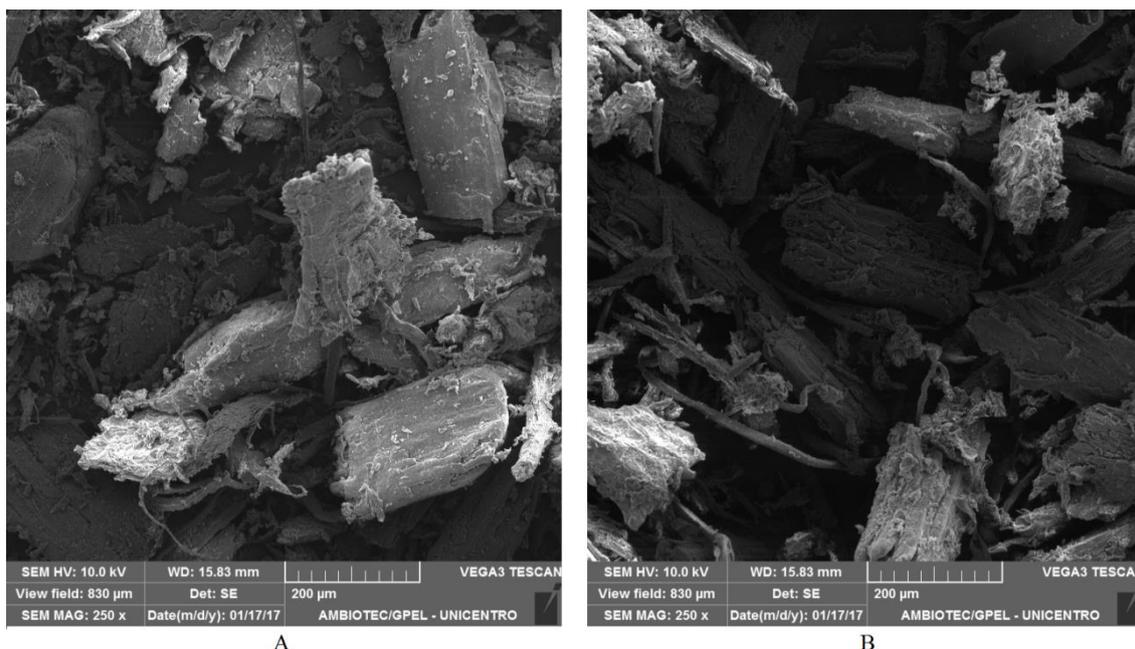
Isto se deve a ação do ácido nas paredes celulares do vegetal, abrindo-as e deste modo liberando substâncias do metabolismo secundário da planta. Logo, a quantidade extraída está presente na solução.

**Tabela 12** - Resultados apresentados da massa retirada via extração ácida do resíduo de candeia.

<b>Ensaio</b>	<b>Massa resíduo</b>	<b>Filtro</b>	<b>Filtrado + filtro</b>	<b>Massa extraída</b>
<b>1</b>	10,0584 g	1,3862 g	9,4811 g	1,9635 g
<b>2</b>	10,0020 g	1,4127 g	9,3891 g	2,0256 g
<b>3</b>	10,0074 g	1,3909 g	9,4717 g	1,9266 g

Para o estudo exploratório do desempenho antioxidante do resíduo utilizou-se as soluções com concentração de 2,0; 1,5; 1,0 e 0,5 g.L<sup>-1</sup>. Os resultados da estabilidade oxidativa foram discutidos na seção 5.2.1.

A Figura 15 apresenta as imagens da MEV do resíduo antes (A) e depois da extração (B).



**Figura 15** - Imagem da microscopia eletrônica de varredura do resíduo de candeia moído antes da extração (A) e depois da extração (B).

Observar-se na Figura 15A o resíduo de candeia antes da extração ácida, onde a superfície do resíduo é uniforme. Já na Figura 15B (depois da extração), nota-se a presença de fissuras devido à ação do ácido clorídrico.

## 5.2. ESTABILIDADE OXIDATIVA

O biodiesel produzido sem adição de antioxidantes resultou em tempo de indução de  $4,35 \pm 0,14$  horas. Deste modo, encontra-se fora do limite mínimo de 8 horas exigido pela ANP e também da EN 14214.

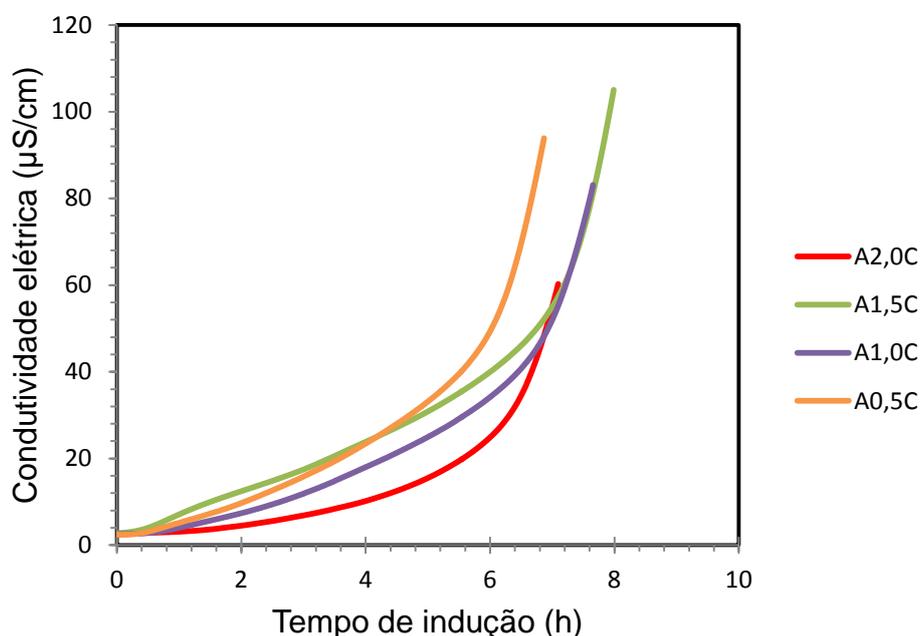
### 5.2.1 Resíduo

O tempo de indução das amostras pode ser visualizado na Tabela 13 e é expresso em valores médios de três repetições.

**Tabela 13** - Tempo de indução das amostras produzidas com o ácido de lavagem contendo resíduo.

Identificação	Tempo de indução (h)
A0,5C	$6,29 \pm 0,15$
A1C	$7,26 \pm 0,18$
A1,5C	$7,47 \pm 0,23$
A2C	$6,72 \pm 0,21$

A extração ácida do resíduo de candeia aumentou a estabilidade à oxidação do biodiesel. Obteve-se o melhor resultado com a concentração de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , sendo que houve um aumento de 71,72% no TI. Contudo, não se considera um antioxidante pela ANP devido ao fato de que nenhuma das concentrações estudadas ultrapassa o limite mínimo de 8 horas. Por outro lado, os resultados encontram-se acima do limite de 6 horas estipulado pela norma EN 14214. A Figura 16 ilustra as curvas médias dos ensaios realizados.



**Figura 16** - Curva média (condutividade elétrica *versus* tempo) para biodiesel A0,5C(—), A1,0C(—), A1,5C(—) e A2,0C(—).

Adicionalmente, esses resultados se mostram melhores do que a adição de óleo essencial de candeia ao biodiesel, que são de 1,64 e 1,71 horas em concentração de 1000 e 5000 ppm, respectivamente (OLIVEIRA, 2012).

Os flavonóides e cumarinas existentes na candeia provavelmente foram os compostos responsáveis pelo aumento no TI (SOARES e FABRI, 2011). Os flavonóides podem atuar como antioxidante multifuncional, pois, possuem várias hidroxilas ligadas ao anel aromático que, por sua vez, podem tanto agir na etapa de iniciação doando elétron a um radical livre ou atuar como quelante de metais de transição (MARTÍNEZ-FLÓREZ, GONZÁLEZ-GALLEGO, *et al.*, 2002).

### 5.2.2. Vitamina E

Escolheu-se a vitamina E para estudo sinérgico com o resíduo de candeia, devido ao fato de que o mesmo não atingiu o limite mínimo de 8 horas estipulado pela ANP. Adicionalmente, esse tocoferol possui baixo custo e grande disponibilidade.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados dos ensaios realizados em duplicata.

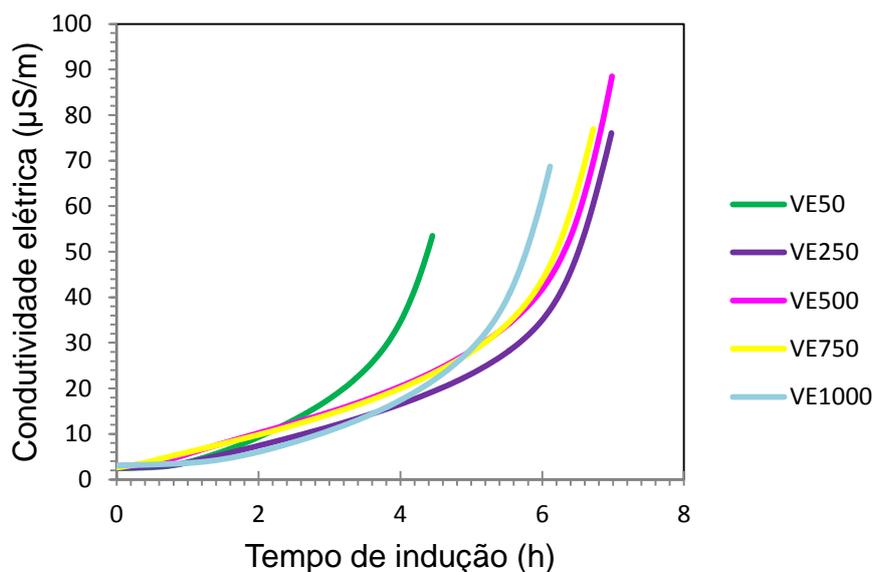
**Tabela 14** – Sigla de cada amostra, concentração de vitamina E e os respectivos tempos de indução.

<b>Sigla</b>	<b>Concentração de vitamina E (ppm)</b>	<b>Tempo de indução (h)</b>
VE50	50	4,07 ± 0,15
VE250	250	6,46 ± 0,11
VE500	500	6,48 ± 0,13
VE750	750	6,22 ± 0,11
VE1000	1000	5,66 ± 0,09

A adição de vitamina E elevou consideravelmente o TI do biodiesel e observou-se que quase todas as concentrações apresentaram maior estabilidade aos ésteres metílicos presentes no biodiesel, sendo que a adição de 500 ppm destacou-se com aumento de 48,96% o TI. Em contrapartida, a concentração de 50 ppm diminuiu o TI do biodiesel, atuando como pro-oxidante.

As concentrações 250, 500, 750, 1000 e 2000 ppm satisfazem o limite estipulado pela EN 14214. Por outro lado, nenhuma concentração atende o limite mínimo exigido pela ANP.

A Figura 17 ilustra as curvas médias dos ensaios realizados.



**Figura 17** - Curva média (condutividade elétrica *versus* tempo) para biodiesel VE50 (—), VE250 (—), VE500 (—), VE750 (—) e VE1000 (—).

### 5.3. DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

#### 5.3.1. Primeiro Planejamento

Para o estudo exploratório do sinergismo dos dois antioxidantes, selecionou-se o intervalo de três pontos com os T.I mais elevados. Logo, escolheu-se as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0  $\text{g.L}^{-1}$  de candeia e 250, 500 e 750 ppm de vitamina E.

Na Tabela 15 visualizam-se os experimentos realizados, nos quais houve variação da concentração (variáveis independentes codificadas) de cada antioxidante adicionado ao biodiesel.

**Tabela 15** - Experimentos, variáveis independentes codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ) e tempo de indução médio em horas (Y) do primeiro planejamento.

Experimentos	Variáveis codificadas		Tempo de indução (h)
	$x_1$	$x_2$	Y
1	-1	-1	$5,57 \pm 0,3$
2	0	0	$5,69 \pm 0,4$
3	1	1	$4,31 \pm 0,3$
4	-1	0	$5,95 \pm 0,5$
5	0	1	$5,46 \pm 0,4$
6	1	-1	$7,18 \pm 0,5$
7	-1	1	$4,75 \pm 0,4$
8	0	-1	$7,79 \pm 0,2$

continua

**Tabela 18** - Experimentos, variáveis independentes codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ) e tempo de indução médio em horas (Y) do primeiro planejamento.

Variáveis Independentes	Níveis Codificados			Continuação
	-1	0	1	
9	1	0		$5,19 \pm 0,2$
10	0	0		$5,55 \pm 0,2$
11	0	0		$5,69 \pm 0,3$
$x_1 = [\text{Candeia}] (\text{g.L}^{-1})$	1,0	1,5	2,0	
$x_2 = [\text{Vitamina E}] (\text{ppm})$	250	500	750	

A Equação 3 apresenta as variáveis independentes codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ), os termos lineares, quadráticos, interação e o “Y” como vetor resposta (tempo de indução).

$$Y = 5,87474 + 0,06833x_1 - 1,00333x_2 - 0,65184x_1^2 - 0,40316x_2^2 - 0,51250x_1x_2 \quad \text{Equação 3}$$

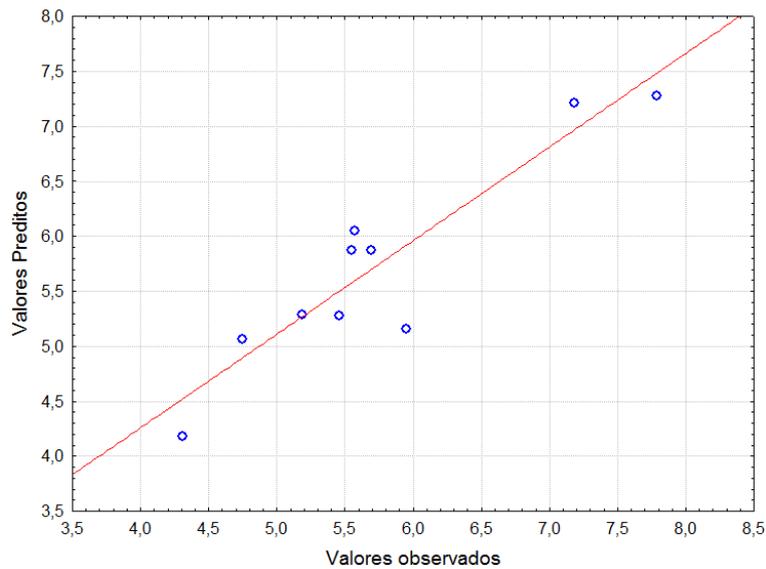
A ANOVA<sup>®</sup> do primeiro planejamento está contida na Tabela 16.

**Tabela 16.** Análise de variância (ANOVA) para tempo de indução médio de biodiesel usando o delineamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P
Linear $x_1$	1	0,028017	0,028017	4,2883	0,174199
Quadrática $x_1$	1	1,076409	1,076409	164,7564	0,006015*
Linear $x_2$	1	6,040067	6,040067	924,5000	0,001080*
Quadrática $x_2$	1	0,411759	0,411759	63,0243	0,015499*
Interação	1	1,050625	1,050625	160,8099	0,006161*
Desvio	3	1,444470	0,481490	73,6974	0,013417*
Puro Erro	2	0,013067	0,006533		
Total	10				

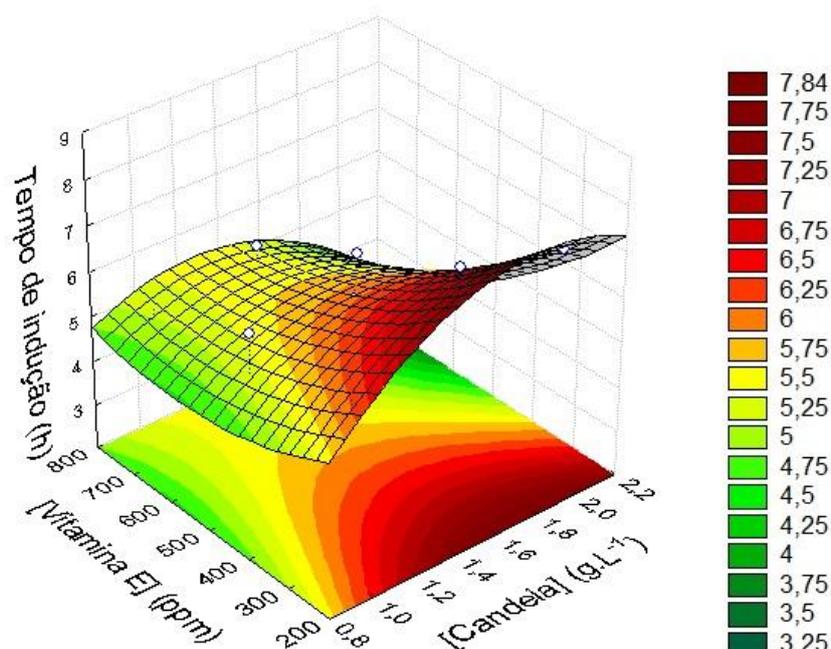
\* Significativo em nível de 5%.

Observar-se que os termos quadráticos  $x_1$  e  $x_2$ , linear  $x_2$ , interação e o desvio foram significativos em nível de 5% de confiança. Adicionalmente, o termo linear  $x_1$  mostrou-se não significativo.



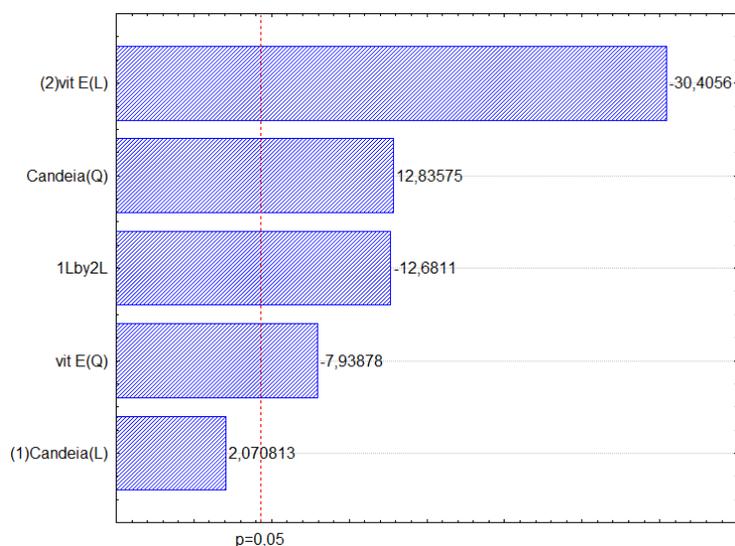
**Figura 18** - Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados experimentalmente para aperfeiçoamento do tempo de indução médio do biodiesel.

O valor do coeficiente total de determinação observado ( $R^2$ ) foi de 85,12%. A Figura 18 apresenta resultados que mostram o ajuste dos valores teóricos com os valores experimentais, ou seja, o ajuste dos valores observados *versus* valores preditos, onde o percentual de ajuste foi de 70,24%. Entretanto, de acordo com Bisht (2013) para um bom ajuste o valor deve estar acima de 80%. Adicionalmente, foi possível observar que determinados valores experimentais encontram-se afastados da previsão do modelo utilizado.



**Figura 19** - Superfície de resposta para o tempo de indução (h) do biodiesel para o primeiro planejamento.

A Figura 19 obtida no software STATISTICA<sup>®</sup> mostra a superfície de resposta para tempo de indução (h). Na superfície de resposta observou-se que a região com o maior valor de tempo de indução está situada entre 1,3 a 2,0 g.L<sup>-1</sup> de candeia e 400 a 200 ppm de vitamina E. Além disso, a região de contorno indica que o aumento da concentração de vitamina E diminui o tempo de indução.



**Figura 20** - Diagrama de Pareto para o modelo do primeiro planejamento.

Na Figura 20 mostram-se os valores de cada termo do diagrama de Pareto, onde somente o termo candeia linear não foi significativo. Além disso, observou-se que o termo vitamina E linear tem valor de -30,4056, ou seja, o aumento da concentração de vitamina E diminui o tempo de indução.

O modelo proposto não pode ser utilizado para fins preditivos, devido aos fatores: percentual de ajuste menor que 80%, elevado valor negativo para vitamina E no diagrama de Pareto e afastamento da linearidade predita. Portanto, foi realizado um segundo planejamento.

### 5.3.2 Segundo Planejamento

Neste planejamento selecionou-se o mesmo intervalo de três pontos 1,0, 1,5 e 2,0 g.L<sup>-1</sup> de candeia do planejamento anterior e 50, 200 e 350 ppm de vitamina E. Apresentam-se os resultados na Tabela 17.

**Tabela 17** - Experimentos, variáveis independentes codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ) e tempo de indução médio em horas(Y) do segundo planejamento.

Experimentos	Variáveis codificadas		Tempo de indução (horas)
	$x_1$	$x_2$	Y
1	-1	-1	4,23 ± 0,35
2	0	0	7,92 ± 0,41
3	1	1	5,56 ± 0,25
4	-1	0	6,62 ± 0,30
5	0	1	6,13 ± 0,44
6	1	-1	6,07 ± 0,10
7	-1	1	4,19 ± 0,36
8	0	-1	5,86 ± 0,47
9	1	0	7,04 ± 0,27
10	0	0	7,88 ± 0,18
11	0	0	7,89 ± 0,22
12	0	0	7,65 ± 0,31
Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
$x_1$ = [Candeia] (g.L <sup>-1</sup> )	1,0	1,5	2,0
$x_2$ = [Vitamina E] (ppm)	50	200	350

A ANOVA<sup>®</sup> do segundo planejamento está contida na Tabela 18.

**Tabela 18** - Segunda análise de variância (ANOVA) para tempo de indução médio de biodiesel usando o delineamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	p
Linear $x_1$	1	2,16000	2,160000	139,3548	0,001307*
Quadrática $x_1$	1	2,76082	2,760817	178,1172	0,000909*
Linear $x_2$	1	0,01500	0,015000	0,9677	0,397781
Quadrática $x_2$	1	9,30015	9,300150	600,0097	0,000149*
Interação	1	0,04000	0,040000	2,5806	0,206532
Desvio	3	0,60082	0,200272	12,9208	0,031972*
Puro Erro	3	0,04650	0,015500		
Total	11				

\* Significativo em nível de 5%.

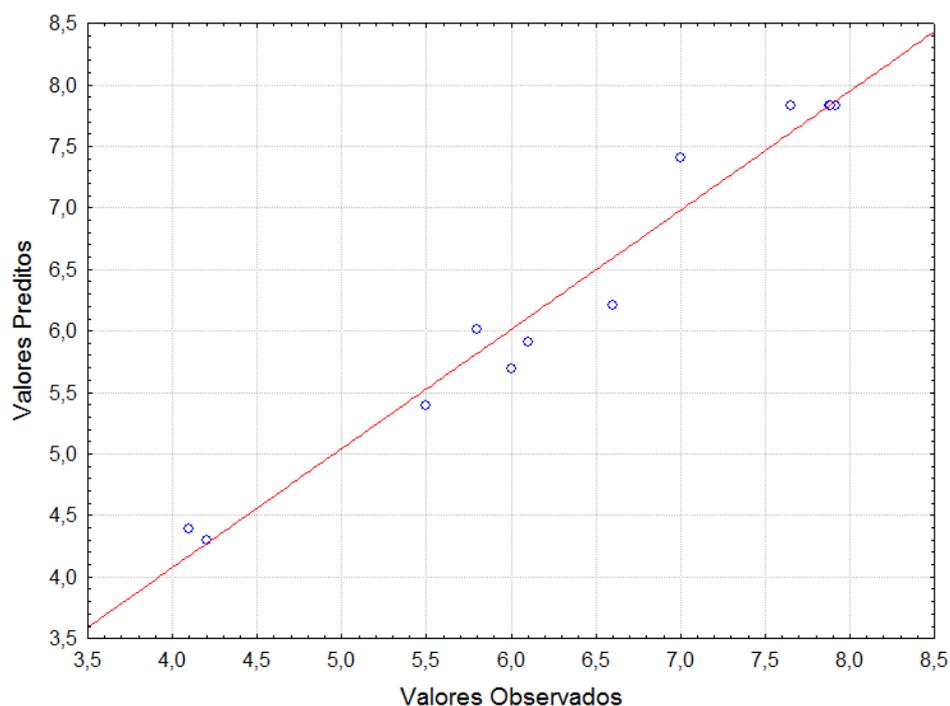
Observar-se que os termos quadráticos  $x_1$  e  $x_2$ , linear  $x_1$  e o desvio foram significativos em nível de 5% de confiança. Adicionalmente, o termo linear  $x_2$  e a interação mostraram-se não significativos.

A Equação 4 apresenta as variáveis independentes codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ), os termos lineares, quadráticos, interação e o “Y” como vetor resposta (tempo de indução).

$$Y = 7,82917 + 0,0,6000x_1 - 0,05000x_2 - 1,01750x_1^2 - 1,86750x_2^2 - 0,10000x_1x_2$$

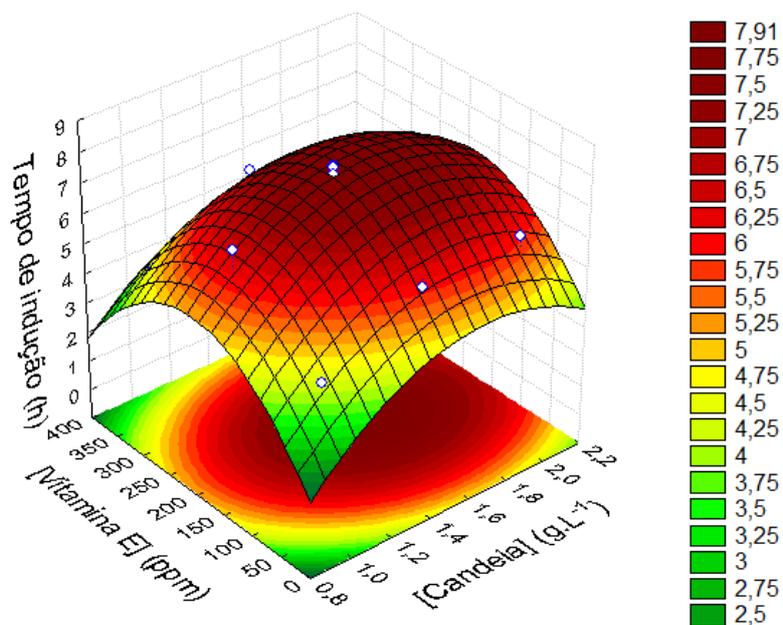
**Equação 4**

O valor do coeficiente total de determinação observado ( $R^2$ ) foi de 96,8% e a porcentagem de variância explicada pelo modelo foi de 94,14%, portanto, somente 5,86% não foi explicado pelo modelo. Esses valores mostram que a previsão do modelo é satisfatória.



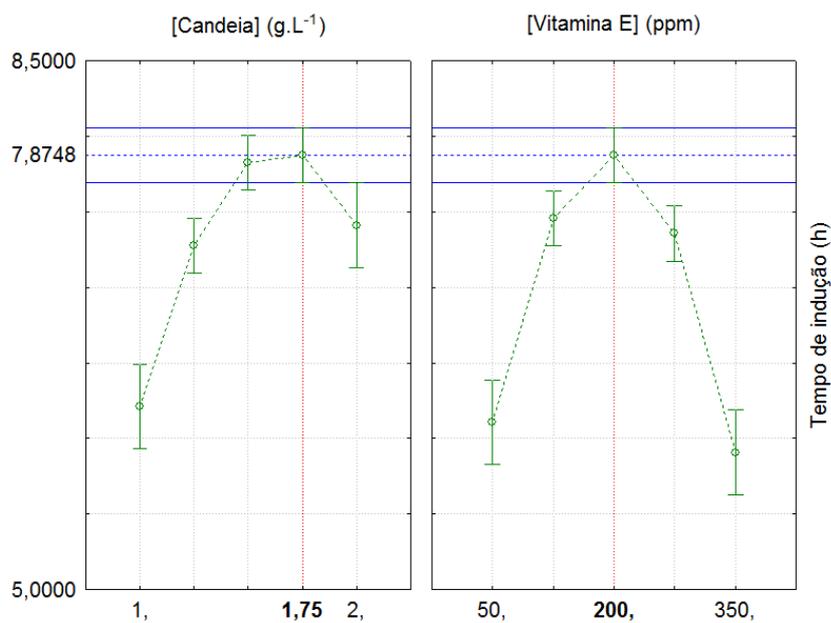
**Figura 21** - Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados experimentalmente para o segundo planejamento, visando o aperfeiçoamento do tempo de indução médio do biodiesel.

A Figura 21 apresenta os resultados os quais mostram o ajuste dos valores teóricos com os valores experimentais, ou seja, o ajuste dos valores observados *versus* valores preditos. Observa-se que os valores observados estão próximos a linearidade do modelo utilizado.



**Figura 22** - Superfície de resposta para o tempo de indução (h) do biodiesel para o segundo planejamento.

Na superfície de resposta (Figura 22) deste segundo planejamento observa-se que a região central apresenta melhor desempenho para o tempo de indução. O modelo prevê que o melhor intervalo aproximado (região de contorno do ponto máximo) de concentração para o resíduo é 1,4 a 1,8 g.L<sup>-1</sup> e para vitamina E de 150 a 250 ppm.



**Figura 23** - Concentrações ótimas para as variáveis estudadas.

Com o objetivo de maximizar o desempenho do tempo de indução e mostrar o resultado de cada variável envolvida no processo, foi realizado o aperfeiçoamento. Na Figura 23 apresentou-se a condição de cada fator para a melhor resposta, onde a concentração de resíduo foi de  $1,75 \text{ g.L}^{-1}$  e 200 ppm para a vitamina E. O valor ótimo maximizado pelo modelo para o tempo de indução foi de 7,8748 h.

As configurações foram testadas para validar o modelo utilizado, sendo que realizou-se quatro repetições. O tempo de indução médio foi de  $8,9125 \pm 0,3418$  e mostrou-se acima do previsto. Contudo, pode ser considerado, uma vez que não houve diferença significativa em nível de 5% no teste t. Adicionalmente, as condições ótimas satisfazem os limites estipulados nas normas brasileiras (8 horas) e internacionais (6 horas) e elevou o TI em 104,88 % em relação ao biodiesel branco.

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A Tabela 19 apresenta os resultados dos ensaios da caracterização do biodiesel de soja sem adição de antioxidante.

**Tabela 19** - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados para biodiesel sem antioxidantes.

<b>Parâmetro</b>	<b>unidade</b>	<b>Limite – ANP</b>	<b>Valor obtido</b>
Massa específica a 20°C	kg.m <sup>-3</sup>	850 a 900	$865,16 \pm 0,29$
Cor	-	Amarelo	Amarelo
Aspecto	-	L.I.I	L.I.I
Potencial hidrogeniônico	-	$7 \pm 1$	$7,16 \pm 0,11$
Teor de éster, mín	% massa	96,5	$99,3 \pm 0,4$
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0	$104,2 \pm 0,76$
Teor de água	mg/kg	200	$193,03 \pm 4,50$
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	Mín 8	<b><math>4,35 \pm 0,14</math></b>
Condutividade elétrica	pS/m	-	$284,33 \pm 2,08$

Pode-se notar pelos resultados apresentados na Tabela 19, que o biodiesel analisado está em conformidade com as especificações da resolução nº 45 da ANP e da EN 14214, com exceção da estabilidade oxidativa para ambas as normas. Isso indica que o biodiesel não está apto para armazenamento durante um longo prazo. Isto se deve a instabilidade das duplas ligações existentes nos ésteres presente no biodiesel. Contudo, este fato já era esperado devido à ausência de antioxidante.

**Tabela 20** - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados para biodiesel com 200 ppm de vitamina E.

<b>Parâmetro</b>	<b>unidade</b>	<b>Limite – ANP</b>	<b>Valor obtido</b>
Massa específica a 20°C	kg.m <sup>-3</sup>	850 a 900	865,33 ± 0,29
Cor	-	Amarelo	Amarelo
Aspecto	-	L.I.I	L.I.I
Potencial hidrogeniônico	-	7 ± 1	7,16 ± 0,06
Teor de éster, mín	% massa	96,5	99,4 ± 0,2
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0	104,5 ± 0,5
Teor de água	mg/kg	200	<b>311,83 ± 3,44</b>
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	Mín 8	<b>6,30 ± 0,41</b>
Condutividade elétrica	pS/m	-	342,66 ± 2,51

**Tabela 21** - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados para biodiesel lavado com a solução ácida 1,75 g.L<sup>-1</sup> de resíduo de candeia.

<b>Parâmetro</b>	<b>unidade</b>	<b>Limite – ANP</b>	<b>Valor obtido</b>
Massa específica a 20°C	kg.m <sup>-3</sup>	850 a 900	865,66 ± 0,57
Cor	-	Amarelo	Amarelo
Aspecto	-	L.I.I	L.I.I
Potencial hidrogeniônico	-	7 ± 1	7,33 ± 0,58
Teor de éster, mín	% massa	96,5	99,5 ± 0,3
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0	105,16 ± 1,04
Teor de água	mg/kg	200	<b>383,73 ± 5,45</b>
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	Mín 8	<b>6,81 ± 0,33</b>
Condutividade elétrica	pS/m	-	412,0 ± 6,24

Observa-se na Tabela 20 os resultados obtidos do biodiesel contendo 200 ppm de vitamina E e na Tabela 21 os resultados para o biodiesel lavado com a solução 1,75g.L<sup>-1</sup>. Nota-se que a adição dos antioxidantes eleva o tempo de indução e o teor de água no biodiesel. Logo, os valores obtidos satisfazem as exigências da EN 14214 e mostram-se não conformes com os limites da ANP.

**Tabela 22** - Resultados dos ensaios físico-químicos realizados para biodiesel com adição de antioxidantes em condições aperfeiçoadas (solução ácida de 1,75 g.L<sup>-1</sup> de resíduo de candeia e vitamina E 200 ppm).

<b>Parâmetro</b>	<b>unidade</b>	<b>Limite – ANP</b>	<b>Valor obtido</b>
Massa específica a 20°C	kg.m <sup>-3</sup>	850 a 900	865,66 ± 0,57
Cor	-	Amarelo	Amarelo
Aspecto	-	L.I.I	L.I.I
Potencial hidrogeniônico	-	7 ± 1	7,30 ± 0,10
Teor de éster, mín	% massa	96,5	99,3 ± 0,4
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0	104,0 ± 1,0
Teor de água	mg/kg	200	<b>436,0 ± 4,0</b>
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	Mín 8	8,91 ± 0,34
Condutividade elétrica	pS/m	-	660,66 ± 8,02

O biodiesel que contém antioxidantes em condições aperfeiçoadas (1,75 g.L<sup>-1</sup> e vitamina E 200 ppm) satisfaz todos os parâmetros exigidos pela ANP, com exceção do teor de água, conforme Tabela 22. A inconformidade do teor de água deve-se a adição dos antioxidantes. Por outro lado, todos os parâmetros mostraram-se conformes com os limites exigidos na EN 14214. Adicionalmente, os valores de condutividade elétrica aumentam devido à adição dos compostos no biocombustível.

## 6. CONCLUSÃO

1. O planejamento experimental  $2^3$  foi realizado com as variáveis independentes concentração de candeia ( $X_1$ ) e concentração de vitamina E ( $X_2$ ), sendo que, foram avaliadas em três níveis equidistantes de variação e codificadas com -1, 0 e +1. Para os dois planejamentos as concentrações de resíduo de candeia foram 1,0, 1,5 e 2,0 g.L<sup>-1</sup>. Já para a vitamina E, primeiramente foram utilizadas as concentrações de 250, 500 e 750 ppm e, posteriormente, 150, 200 e 350 ppm.

2. O biodiesel branco apresentou TI de 4,35 h e o melhor desempenho do resíduo foi de 7,47 h em concentração de 1,5 g.L<sup>-1</sup> e a vitamina E em 500 ppm foi de 6,48 h, representando um aumento em 71,72% e 48,96% no TI, respectivamente.

3. No primeiro planejamento obteve-se o valor do coeficiente total de determinação observado ( $R^2$ ) de 85,12% e o percentual de ajuste ao modelo de 71,96% (não satisfatório) e no segundo planejamento percentual obteve-se  $R^2$  de 96,8% e o ajuste de 94,14% (satisfatório).

4. O sinergismo ideal foi encontrado com sucesso, sendo as concentrações ideais 1,75 g.L<sup>-1</sup> de resíduo e 200 ppm de vitamina E, obteve-se TI de 8,91h (104,88% de aumento). Essa mistura satisfaz o limite mínimo de oito horas da ANP. Contudo, o parâmetro teor água se mostrou não conforme para ANP e conforme para a EN 14214.

## **7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo cinético das amostras estudadas;
- Estudo o efeito sinérgico do resíduo com outros antioxidantes naturais;
- Estudo da composição do produto natural e averiguação do componente responsável pela ação antioxidante;
- Estudo do tempo de estocagem dos antioxidantes estudados.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7148**. Produtos e derivados de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14598**. Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14598**. Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. Rio de Janeiro, 2007.

ABOU-NEMEH, I. **Composições de combustível biodiesel que têm maior estabilidade oxidativa**. PI 0618942-3 A2, dez. 2006.

ALBERICI, R. M. et al. A Highly Effective Antioxidant and Artificial Marker for Biodiesel. **Energy Fuels**, v. 24, p. 6522-6526, dez. 2010.

ALBUQUERQUE, G. A. D. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (brassica napus)**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em ciências exatas e da natureza) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 62p. Dissertação (Mestrado em ciências exatas e da natureza) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB.

ALTOÉ, T. F. **Sustentabilidade de plantações de candeia (Eremanthus erythropappus (DC.) Mac Leish) na produção e qualidade de óleo essencial**. 2012. 153p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D2624**. Standard Test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels. 2009. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D2624.htm>>. Acesso em: 24/07/2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D6304**. Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. 2007. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D6304.htm>>. Acesso em: 24/07/2016.

ANDRARE, I. S. **Avaliação técnica e econômica de sistemas de manejo de candeais nativos**. 2009. 165p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº de 25/08/2014 DOU 26/08/2014. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 15/01/2017.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 22/11/2016.

ASBAHR, H.-O.; BOMBA, T. **Processo para aumentar a estabilidade à oxidação de biodiesel**. PI 0601217-5 A, abr. 2006.

ASBAHR, H.-O.; BOMBA, T. **Processo para aumentar a estabilidade à oxidação de biodiesel**. PI 0601216-7 A, abr. 2006.

BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5. ed. New York: John Wiley, v. 3, 1996. 600p.

BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

BISHT, D.; YADAV, S. K.; DARMWAL, N. S. Computation of interactive effects and optimization of process parameters for alkaline lipase production by mutant strain of *Pseudomonas aeruginosa* using response surface methodology, **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 44, n. 1, p. 245-252, 2013.

BOSCHEN, N. L. **Estudo da aplicação de antioxidante natural para biodiesel e óleo de soja**. 2016. 66p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, Guarapuava, PR.

BOTTERWECK, A. A. et al. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. **Food Chem Toxicol**, v. 38, n. 7, p. 599-605, jul. 2000.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Relatório Síntese: ano base 2015**. Disponível em: < [https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2016\\_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2016_Web.pdf)> . Acesso em: 24/01/2017.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia - MME. **Boletim mensal dos biocombustíveis nº 104 (outubro de 2016)**. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/documents/10584/3342640/Boletim+DBio+n%C2%BA+104+outubro+de+2016.pdf/40240778-7e81-4ccd-b927-5d0477aadeba>> . Acesso em: 28/01/2017.

BREWER, M. S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, n. 4, p. 211-247, jul. 2011.

BREWER, M. S.; VEGA, J. D. Detectable Odor Thresholds of Selected lipid Oxidation Compounds in a Meat Model System. **Journal of Food Science** , v. 60, n. 3, p. 592-595, ago. 1995.

CALADOM, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. São Paulo: E-papers Serviços Editoriais LTDA, 2003. 206p.

COPPO, R. L. **Determinação do tempo de estocagem de biodiesel comercial em mistura otimizada de antioxidantes naturais**. 2013. 54p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR.

CUTIMBO, M. C.; ARO, J. M. A.; VIVANCO, Z. L. T. Evaluación de la eficacia de antioxidantes de Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz&Pavón) en la oxidación de aceite de soya. **Rev Investig Altoandín**, v. 18, n. 2, p. 143-150, jun. 2016.

DAMASCENO, S. S. **Avaliação da atividade antioxidantes dos ácidos caféico e ferúlico no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja**. 2011. 88p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB.

DAMBISKI, L. **Síntese do biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico**. 2007. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, PR.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4.ed. New York: CRC Press, 2007. 1160 p.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado de óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Natureza) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Especiarias como antioxidantes naturais: aplicações em alimentos e implicação na saúde. **Revista Brasileiras de Plantas Mediciniais**, v. 14, n. 2, p. 389-399, abr. 2012.

DOMINGOS, A. K. et al. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society** , v. 18, n. 2, p. 416-423, abr. 2007.

EITENMILLER, R.; LEE, J. **Vitamin E. Food Chemistry, Composition, and Analysis**. New York: Marcel Dekker Inc, 2004. 526 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - CEN. **EN 14214:2014**. Automotive fuels - fatty acid methyl esters (fame) for diesel Engines - requirements and test methods.

FATTAH, I. M. R. et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, fev. 2014.

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

FRANCO, A. L. C. et al. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 437-448, set. 2013.

FRITSCH, C. W.; WEISS, V. E.; ANDERSON, R. H. Effect of antioxidants on refined palm oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 52, n. 12, p. 517-519, abr. 1975.

FROHLICH, A.; SCHOBER, S. The influence of tocopherols on the oxidation stability of methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, n. 6, p. 579-585, jun. 2007.

GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: Cyperus esculentus**. 2011. 105p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, PR.

GALLINA, A. L. et al. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 71-75, mar. 2010.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel da mamona**. 2007. 159p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

IEA - Internacional Energy Agency. **Key world energy statistics 2016**. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>>. Acesso em: 24/01/2017.

ITO, N.; FUKUSHIMA, S.; TSUDA, H. Carcinogenicity and modification of the carcinogenic response by BHA, BHT, and other antioxidants. **Critical Review Toxicology**, v. 15, n. 2, p. 50-109, fev. 1985.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 352p.

LIMA, J. R. **Desenvolvimento de materiais catalisadores heterogêneos a base de estrôncio (Sr) e zircônio (Zr) para a transesterificação de óleos e gorduras e gorduras-síntese, caracterização e performance reacional**. 2012. 179p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP.

MAGALHÃES, K. F. **Investigação dos fluoróforos presente no biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais**. 2012. 53p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS.

MAGALHÃES, W. C. S. et al. Diversidade de fungos endofíticos em candeia *Eremanthus Erythropappus* (DC) Macleish. **CERNE**, Labras, v. 14, n. 3, p. 267-273, 2008.

MAIA, E. C. R. **Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes: aplicação do delineamento de mistura simplex-centroide**. 2011. 76p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR.

MARTÍNEZ-FLÓREZ, S. et al. Los flavonóides: propiedades y acciones antioxidantes. **Nutrición Hospitalaria**, v. 17, n. 6, p. 271-278, ago. 2002.

MARTINS, M. D. J. O. **Eficiência de Antioxidantes em Biodiesel**. 2010. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, DP.

MARTINS, R. et al. O biodiesel de sebo bovino no Brasil. **Informações Econômicas**, v. 41, n. 5, p. 56-70, mai. 2011.

MATOS, L. A. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. 2013. 114p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, PR.

MEDEIROS, M. L. et al. Efficient Antioxidant Formulations for use in biodiesel. **Energy Fuels**, v. 28, p. 1074-1080, dez. 2014.

MENEGHETTI, S. M. P. et al. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3746-3747, set. 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, jan. 2013.

MITTELBAACH, M.; SCHOBBER, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 8, p. 817-823, fev. 2003.

MOSER, B. R. Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel. **Renewable Energy**, v. 40, p. 65-70, set. 2012.

NAWAR, W. W. Lipids. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. New York: CRC Press, v. 4, 2007. Cap. 5, p. 225-320.

NAZ, S.; SHERAZI, S. T. H. N.; TALPUR, F. Changes of total tocopherol and tocopherol species during sunflower oil processing. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 88, n. 1, p. 127-132, jun. 2010.

NETO, P. R. C. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, set. 2000.

NOGUEIRA, L. A. H. Does biodiesel makes sense? **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3659-3666, jun. 2011.

OLIVEIRA, R. S. **Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (glycine max)**. 2012. 60p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Oeste, Toledo, PR.

PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66 p.

PAVANELLO, G. P. **Monitoramento da qualidade dos combustíveis revendidos no perímetro urbano de Guarapuava**. 2014. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná Guarapuava, PR.

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro do biodiesel**. 2005. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

PICOLI, B. F. **Antioxidantes informados nos rótulos dos óleos vegetais comestíveis**. 2016. 55p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP.

PRIMIERY, C.; OLIVEIRA, R. S. D. **Aditivo natural antioxidante a base de Saburá, para uso em biodiesel e biodiesel contendo aditivo natural de Saburá**. BR 10 2013 009606-7 A2, abr. 2013.

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

RIBEIRO, D. M.; FONSECA, G. G.; GODOY, H. C. Biotecnologia sustentável: possibilidades de utilização de resíduos da produção de açúcar e álcool para a produção de biodiesel através de microalgas. In: **VII Simpósio Brasileiro de Engenharia Física**, v. 1, n. 1, 2011.

ROBEY, W.; SHERMER, W. The damaging effects of oxidation feed mix. **Feed Mix**, v. 2, n. 5, p. 22-26, abr. 1994.

RODRIGUES, F. H. A. **Ação antioxidante de derivados do líquido da castanha de cajú (LCC) sobre a degradação termooxidativa do POLI (1,4-CIS-ISOPRENO)**. 2006. 160p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

RUSSO, M. E. **Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja**. 2013. 77p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

SANTOS, A. S. et al. Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório. Belém: EMBRAPA. 2004. 6p. (EMBRAPA. Comunicado Técnico, 99).

SANTOS, F. F. P. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. 2013. 152p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

SANTOS, N. A. et al. Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals. **Energy Fuels**, v. 25, p. 4190-4194, ago. 2011.

SILVA, N. C. D. **Desenvolvimento de aditivo antioxidante para biodiesel a partir de taninos**. 2015. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

SILVÉRIO, M. S. et al. Propriedades farmacológicas do extrato etanólico de *Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch (Asteraceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 3, p. 430-435, jun. 2008.

SOARES, T. V.; FABRI, R. L. Composição química e avaliação do potencial antioxidantes e citotóxico das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC) MCLEISH (CANDEIA). **Revista eletrônica de Farmácia**, v. 8, n. 3, p. 41-52, ago. 2011.

SOUSA, L. S. D. et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, out. 2014.

SOUZA, A. L. D. et al. **Formulação de aditivos antioxidantes para uso em biodiesel**. BR 10 2012 023579-0 A2, ago. 2012.

SPACINO, K. R. et al. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 109-114, 2016.

TOMEN, F. E. **Produção de gás hidrogenio com aço inoxidável 254 em ácido fórmico, glicerina e íons OH-**. 2014. 62p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

VALENZUELA, A. A.; SANHUEZA, J.; NIETO, S. Natural antioxidants in functional foods: from food safety to health benefits. **Grasas y aceites**, Sevilla, v. 54, n. 3, p. 295-303, jul. 2003.

VASCONCELOS, A. L. **Produção de biodiesel a partir de gordura de frango**. 2009. 50p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, DP.

VIOMAR, A. **Estudos das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. 78p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Guarapuava, PR.

YAAKOB, Z. et al. A review on the Oxidation Stability of Biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, abr. 2014.

## **ANEXOS**

## Anexo I - *Curriculum Vitae* do Mestrando

---

### Dados Pessoais

**Nome** Guilherme Pozzobom Pavanello  
**Nascimento** 20/11/1990 – Jaguariaíva/PR - Brasil

---

### Formação Acadêmica/Titulação

- 2010 - 2011** Mestrado em Bioenergia (2015-2017). Bolsista CAPES.  
Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil  
Título: Aplicação de antioxidante natural em biodiesel  
Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
- 2006 - 2009** Graduação em Química.  
Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil  
Título: Monitoramento da qualidade dos combustíveis revendidos no perímetro urbano de Guarapuava.  
Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

### Produção em C, T & A

---

#### Artigos completos aceitos em periódicos

SCHIRMER, W. N.; FERREIRA, I. T. M.; CAMILO BASTOS RIBEIRO, C. B.; MACHADO, G. O. PAVANELLO, G. P. RODRIGUES, P. R. P. Caracterização de biomassa residual de fábrica de papel-cartão para aproveitamento energético. **Revista RAMA**. 2016.

#### Resumos em anais de eventos (nacionais e internacionais)

PAVANELLO, G. P.; RIBEIRO, C. B.; SAWCZEN, T. Estudo da arte sobre antioxidante aplicado a produção de biodiesel de soja. In: IV Semana de Integração Ensino, Pesquisa e Extensão. 4., 2015. Guarapuava. 2015.

PAVANELLO, G. P.; SCABURI, G. R.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R.; SILVA, D. K.; MACHADO, G. O.; BANCZEK, E. P. Estudo sinérgico de antioxidantes naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel B100. In: The Energy and Materials Research Conference. 2017. Portugal, 2017.