

GUSTAVO RINALDO SCABURI



**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MADEIRA CANDEIA
(*Eremanthus erythropappus*) COMO ANTIOXIDANTE PARA
BIODIESEL**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2017

GUSTAVO RINALDO SCABURI

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MADEIRA CANDEIA
(*Eremanthus erythropappus*) COMO ANTIOXIDANTE PARA
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.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Gilmara de Oliveira Machado

Co-orientadora

GUARAPUAVA-PR

2017

GUSTAVO RINALDO SCABURI

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MADEIRA CANDEIA
(*Eremanthus erythropappus*) COMO ANTIOXIDANTE PARA
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 ____ de _____ de 2017

Prof. (a) Dr (a). Cynthia Beatriz Furstemberger - UNICENTRO

Prof. Dr. Pedro Daniel da Cunha Kemerich – UNIPAMPA

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues - UNICENTRO

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2017

Dedicatória

Ao meu pai Luiz Carlos Scaburi (*In memoriam*) e minha mãe Lucilene Rinaldo Scaburi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado equilíbrio no momento mais difícil da minha vida, a perda do meu pai durante o mestrado, e também a minha mãe por ter me dado forças para continuar.

Aos professores Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues e Dra. Gilmara de Oliveira Machado que me estenderam as mãos e foram de uma compreensão enorme, me tratando com respeito imensurável e possibilitando a sequência no curso, sou eternamente grato.

Ao Guilherme Pavanello, que também foi um orientador, e com o qual aprendi muito.

Ao Guilherme Arielo, pelo delineamento, dicas e correções do trabalho.

Ao “Gaúcho” que manteve nosso ambiente de trabalho limpo e agradável e sempre com uma boa conversa.

Aos colegas da turma de 2015 do Mestrado em Bioenergia.

Em especial à família Rinaldo e família Scaburi.

Do fundo do coração, aos meus amigos do peito, “Meus Faixas”.

À CAPES pelo fomento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIACÕES	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Fontes tradicionais e alternativas de combustíveis	4
2.2 Biocombustíveis	5
3.3 Biodiesel	6
3.4 Matérias-primas do biodiesel	8
3.4.1 Óleo de Soja	10
3.4.2 Síntese do Biodiesel	11
3.4.3 Influência da composição química da matéria-prima nas propriedades do biodiesel ..	12
3.4.4 Parâmetros de qualidade do Biodiesel	14
3.4.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel	17
3.5 Antioxidantes	19
3.5.1 Antioxidantes sintéticos	21
3.5.2 Antioxidantes naturais	21
3.6 Reuso de resíduos	24
3.7 Resíduo do processamento de Candeia	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Local do experimento	27
4.2 Produção do Biodiesel	27
4.4 Delineamento experimental para misturas de antioxidantes	28
4.5 Preparação dos Antioxidantes	29
4.5.1 Resíduo de Candeia	30
4.5.2 Ácido Ascórbico	32
4.5.3 Ácido Cítrico	33
4.6 Lavagem Ácida do Biodiesel com adição dos Antioxidantes	33
4.7 Avaliação de parâmetros de qualidade	34
4.7.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel via Rancimat (método EN 14 112)	34
4.7.2 Massa específica	36
4.7.3 Teor de Éster	36
4.7.4 Ponto de fulgor	36
4.7.5 Cor e aspecto	37
4.7.6 Potencial hidrogeniônico (pH)	37
4.7.7 Teor de água	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Extração ácida do resíduo candeia	38
5.2 Estabilidade Oxidativa	39
5.2.1 Biodiesel Puro	39
5.2.2 Biodiesel Aditivado com Antioxidantes	39

5.3 Caracterização do Biodiesel	44
6 CONCLUSÕES	46
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	47
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Percentual do consumo global de combustíveis no setor de transportes nas últimas quatro décadas. Fonte: BEN 2016 MME BRASIL.	4
Figura 2 - Ciclo de produção e consumo do biodiesel. Adaptado de ABR/HK.	7
Figura 3 – Comparação do volume de biodiesel produzido no Brasil nos anos de 2014 e 2015.	8
Figura 4 – Percentual das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil em 2015.	10
Figura 5 – Esquema da reação de transesterificação de um triglicerídeo. Fonte: Garcia (2006).	11
Figura 6 – Perda de um átomo de hidrogênio do ácido graxo, denominada iniciação do processo oxidativo.	18
Figura 7 - Propagação do processo oxidativo e um radical peróxido formado neste processo.	18
Figura 8 - União de dois radicais igual, determinando o término do processo oxidativo.	18
Figura 9 - Estrutura química dos antioxidantes sintéticos mais conhecidos. Fonte Medeiros (2013).	19
Figura 10 - Mecanismo de ação de um antioxidante diante de um radical livre. Fonte: Medeiros (2013).	20
Figura 11 - Mecanismo de ação de um flavonoide frente a um radical livre (a) e íon metálico (b). Fonte: Medeiros (2003).	23
Figura 12 - Candeia. Fonte: nucleoestudo.ufla.br	25
Figura 13 - Fluxograma da síntese, lavagem e aditivação do Biodiesel.	28
Figura 14 - Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes. Adaptado de Borsato et al. (2010).	28
Figura 15 - Resíduo de candeia sem granulometria definida oriundo da empresa.	30
Figura 16 - Moinho Marconi MA-048. Fonte: Marconi LTDA.	30
Figura 17 - Resíduo de candeia após o processo de moagem.	31
Figura 18 – Esquema do processo da extração ácida dos compostos presentes no resíduo de candeia.	31
Figura 19 - Filtragem da solução resíduo+HCl.	32
Figura 20 - Aparelho 873 Biodiesel Rancimat – Metrohm®.	35
Figura 21 - Esquema do funcionamento do aparelho 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm®. Adaptado de Jaim & Sharma (2010).	35
Figura 22 - Equipamento Pensky-Martens, a imagem A mostra o direcionamento da chama piloto para dentro da cuba e a imagem B mostra a cuba. Fonte: Pavanello (2017).	37
Figura 23 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do resíduo antes (A) e depois (B) da extração ácida. Fonte: Pavanello (2017).	38
Figura 24 - Diagrama de Pareto, variáveis e interações que mais influenciam na resposta.	40
Figura 25 – Regiões de combinação entre as variáveis candeia, ácido cítrico e ácido ascórbico obtida pelo modelo matemático para tempo de indução de biodiesel.	41
Figura 26 – Gráfico das concentrações ótimas das variáveis estudadas para maior tempo de indução pelo teste de aceleração oxidativa Rancimat.	42
Figura 27 – Curvas da condutividade <i>versus</i> o tempo de indução para as amostras de biodiesel com os antioxidantes. Melhores resultados de cada mistura.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volume de Biodiesel produzido no Brasil ao longo dos anos na última década.	8
Tabela 2 - Ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais, número de carbonos em sua cadeia e caráter saturado ou insaturado.	13
Tabela 3 – Principais ácidos graxos em um triglicerídeo de óleo de soja, seu número de carbonos e de insaturações presentes na cadeia.....	13
Tabela 4 - Comparativo entre os padrões exigidos no Brasil (ANP 45/2014), União Europeia (EN 14214) e Estados Unidos da América (ASTM D6751).	16
Tabela 5 – Experimentos realizados, suas variáveis independentes codificadas e concentrações dos antioxidantes para os 3 níveis de variação.	29
Tabela 6 - Diluição da Solução 0 (2g/L), volume de solução com antioxidante de candeia + volume de solução pura.	33
Tabela 7 – Nomenclatura das amostras conforme a concentração de antioxidantes.	34
Tabela 8 - Parâmetros de qualidade do biodiesel, métodos de avaliação e especificação de cada parâmetro.....	36
Tabela 9 – Massa de compostos retirados por extração ácida do resíduo de candeia.	38
Tabela 10 - Tempo de indução a 110°C de amostras de biodiesel sem adição de antioxidantes.	39
Tabela 11 – Tempo de indução a 110°C para as variáveis codificadas e suas concentrações de antioxidante de acordo com o delineamento de misturas.	39
Tabela 12 – Amostras nomeadas e respectivos tempos de indução.	42
Tabela 13 - Testes físico-químicos do biodiesel puro.	45
Tabela 14 - Testes físico-químicos do biodiesel com mistura de 0,5 g/L de candeia e 0,05% m/V de ácido ascórbico.	45

LISTA DE ABREVIACÕES

α – alfa
%m/V – percentual de massa por volume
® - Marca Registrada
°C – Graus Celsius
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM - American Society for Testing and Materials
BEM – Balanço Energético Nacional
BHA - Butil-hidroxianisol
BHT - Butil-hidroxitolueno
cm² - Centímetro Quadrado
CO – Monóxido de Carbono
CO₂ – Dióxido de Carbono
Cu – Cobre
DOU – Diário Oficial da União
EN – European Norm
EUA – Estados Unidos da América
Fe – Ferro
h – Hora
HC – Hidrocarbonetos
Kg – Quilogramas
KgF – Quilograma-força
KOH – Hidróxido de Potássio
L.I.I. – Límpido e Isento de Impurezas
m – Metros
m² - Metro Quadrado
m³ - Metro Cúbico
mm - Milímetros
MME – Ministério de Minas e Energia
Mn – Manganês
N – Newton
Nº - Número
NaCl – Cloreto de Sódio
NBR – Norma Brasileira
Ni – Níquel
Ø – Diâmetro
P.A. – Puro Analítico
Pa – Pascal
PG - Propil galato
pH – Potencial Hidrogeniônico
s – Segundos
T – Tempo
TBHQ - Terc-butilhidroquinona
US\$ - Dólar Americano
UV – Ultra Violeta
V/V – Volume por volume
Zn – Zinco

RESUMO

SCABURI, Gustavo Rinaldo. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MADEIRA CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) COMO ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL.** 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

Com as previsões de esgotamento e a conscientização cada vez maior sobre as questões ambientais, buscaram-se por fontes de energia menos poluentes e tão eficazes quanto aos derivados do petróleo. Deste modo, o biodiesel, que por ser oriundo de fontes renováveis de energia e atender a questão eficiência relativamente próxima ao diesel, vem ganhando cada vez mais destaque. No entanto, ele é obtido de ácidos graxos insaturados contidos nos vegetais, o que acelera o processo de oxidação deste biocombustível. Visando combater isso, são adicionados antioxidantes sintéticos, que apesar de eficientes, apresentam toxicidade à população e ao meio ambiente. Sendo assim, o objetivo do trabalho é verificar a viabilidade de usar antioxidantes naturais obtidos do resíduo agroindustrial de candeia, ácido cítrico e ácido ascórbico. A extração dos compostos do resíduo se deu por via ácida (solução HCl), onde transferiu-se aproximadamente 20% da massa inicial para a solução que foi diluída e utilizada na lavagem do biodiesel, ao passo que o ácido cítrico e o ácido ascórbico foram adicionados diretamente nas amostras. Realizou-se um delineamento experimental simplex-centroide para três componentes. Para efetuar os ensaios de oxidação acelerada, utilizou-se o método 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm®. As demais técnicas utilizadas para avaliação dos parâmetros do biodiesel foram por meio de densímetro Incoterm®, para a massa específica, do equipamento ERASPEC® para determinação do teor de éster, Pensky-Martens para testes de ponto de fulgor, o pH foi tomado pelo pHmetro DIGIMED® modelo DM-20, o teor de água deu-se a partir do método Karl Fischer (889 Coulometer da Metrohm®), por fim, a cor e o aspecto foram avaliados via análise visual. O biodiesel aditivado apenas com extrato do resíduo de candeia (1g/L) apresentou uma estabilidade oxidativa de $7,5267 \pm 0,722$ horas. Para a mistura de 0,5 g/L de resíduo e 0,05% m/V de ácido cítrico o tempo de estabilidade oxidativa foi de $11,8300 \pm 0,0781$ horas, enquanto para a mistura de 0,5 g/L de resíduo e 0,05% m/V de ácido ascórbico o tempo foi de $12,3300 \pm 0,6056$ horas, ambas superando os limites impostos pela norma nacional (8h) e a europeia (6h), além do mais, a combinação candeia + ácido ascórbico aumentou em 296% o tempo de estabilidade a oxidação comparado ao biodiesel sem adição de antioxidantes.

Palavras-chave: Estabilidade oxidativa, delineamento de mistura, bioenergia, ácido ascórbico, ácido cítrico.

ABSTRACT

SCABURI, Gustavo Rinaldo. **USE OF WASTE OF CANDEIA WOOD (*Eremanthus erythropappus*) AS ANTIOXIDANT FOR BIODIESEL**. Dissertation (Master in Bioenergy) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

With the estimates of depletion and the awareness about environmental issues, the less polluting energy sources are sought and as effective as those derived from petroleum. Thus, biodiesel, which is derived from renewable resources of energy and that answers the performance issue close to diesel, is gaining more and more prominence. However, it is obtained from unsaturated fatty acids contained in vegetables, which accelerates the oxidation process of this biofuel. Aiming to combat this, synthetic antioxidants are added, that despite their efficiency, present toxicity to the population and the environment. Therefore, the objective of the study is to verify the feasibility of using natural antioxidants obtained from the agro-industrial residue of candeia, citric acid and ascorbic acid. The extraction of the compounds from the residue occurred by acid way (HCl solution), where it was transferred approximately 20% of the initial mass to the solution that was diluted and used in the biodiesel washing step, while the citric acid and ascorbic acid were added directly in the samples. A simplex-centroid experimental design was performed for three components. To perform the accelerated oxidation tests, the 873 Biodiesel Rancimat-Metrohm® method was used. The other techniques used to evaluate the parameters of biodiesel were through Incoterm® densimeter, for the specific mass, ERASPEC® equipment for determination of the ester content, Pensky-Martens for flash point testing, the pH was taken by pHmetro DIGIMED® model DM-20, the water content was given by the Karl Fischer method (889 Coulometer da Metrohm®), finally, color and appearance were evaluated by visual analysis. Additive biodiesel with only extract residue of candeia (1g / L) presented an oxidative stability of $7,5267 \pm 0,722$ hours. For the mixture with 0,5 g/L of residue and 0,05% m/V of citric acid the oxidative stability time was $11,8300 \pm 0,0781$ hours, while for the mixture with 0,5 g/L of residue and 0,05% m/V of ascorbic acid the time was $12,3300 \pm 0,6056$ hours, both surpassing the limits imposed by the brazilian (8h) and european (6h) standards, furthermore, the combination of candeia + ascorbic acid increased by 296% the oxidation stability time compared to biodiesel without the addition of antioxidants.

Keywords: Oxidative stability, blending design, bioenergy, ascorbic acid, citric acid.

1 INTRODUÇÃO

A partir do século XX, o petróleo e seus subprodutos, como o diesel, gasolina, querosene e etc., se tornaram os principais combustíveis de quais a população mundial utiliza como fonte de energia. No entanto, com a conscientização cada vez maior e mais abrangente sobre as questões ambientais, está ocorrendo a busca por fontes de energia menos poluentes e tão eficazes quanto aos derivados do petróleo. Somado a isso, existem previsões de que este recurso fóssil em certo período de tempo estará esgotado, o que aumenta a necessidade de termos o domínio de diferentes fontes de energias renováveis.

Devido a essa necessidade, diversos estudos sobre um biocombustível, o biodiesel, que por ser oriundo de fontes renováveis de energia e atender a questão eficiência relativamente próxima ao diesel, vem ganhando destaque.

O biodiesel é obtido dos ácidos graxos insaturados contidos nos óleos e gorduras (FOCKE et al., 2012). Esses por sua vez, aceleram o processo de oxidação deste biocombustível pelos intemperismos naturais, como o contato com o ar, a luz, temperatura e umidade. (BORSATO et al., 2010). Com a oxidação, a qualidade do biocombustível é comprometida, o que pode acarretar malefícios aos motores que o utilizem (SANTOS, 2013).

Em contrapartida ao processo de oxidação é necessária a adição de antioxidantes, estes, visam aumentar o tempo de estocagem e o consequente tempo de vida útil com a qualidade do biodiesel mantida.

Para os biocombustíveis, segundo Pavanello, (2017) são preferíveis antioxidantes que apresentem propriedades como: eficácia com a menor concentração possível, não interferência nas propriedades físico-químicas, compatibilidade com o combustível, fácil aplicação, estabilidade de armazenagem, obtenção de fonte natural e baixa toxicidade.

Ainda assim, a maioria dos antioxidantes usados atualmente são sintéticos, como exemplo, temos: hidroxianisolbutilado (BHA), hidroxitoluenobutilado (BHT), propil galato (PG), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), 3,4,5 ácido tri-hidroxibenzoico e sorbatos (BOSCHEN, 2016; ZHOU; XIONG; XU, 2016). Os antioxidantes sintéticos são eficientes, contudo, há de se levar em consideração os pontos negativos, que geram questionamentos por parte de órgãos públicos e da comunidade científica global, como a origem fóssil e alta toxidez à saúde humana e ambiental (PAVANELLO, 2017).

Em decorrência destes pontos negativos e da preferência para uso nos

biocombustíveis, é interessante que os antioxidantes também sejam de origens renováveis, tornando-se uma alternativa aos sintéticos ou utilizados em combinações com os mesmos, de modo que se diminuam suas concentrações. O uso de antioxidantes naturais torna o biodiesel totalmente, ou ao máximo possível, renovável.

Os principais antioxidantes naturais são o Ácido Ascórbico (vitamina C), Ácido Cítrico, Retinol (vitamina A) e Tocoferol (vitamina E) além de outros naturalmente encontrados em plantas, como os carotenoides, flavonoides, polifenóis, furanoides e tióis (BOSCHEN, 2016).

Estes antioxidantes se mostram vantajosos por apresentar baixa toxicidade, menor custo e enorme gama de fontes para obtê-los, uma dessas fontes são os resíduos das agroindústrias. Estas, manufaturam produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.) e os seus resíduos representam perdas de biomassa, nutrientes e compostos que seriam úteis em outros processos produtivos, neste caso, a obtenção de um antioxidante, agregando valor no resíduo, dentro de um processo ambientalmente correto.

Deste modo, busca-se nesse trabalho verificar a eficiência do uso de um resíduo agroindustrial como antioxidante no biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

Testar a eficiência da ação antioxidante do resíduo da madeira de Candeia (*Eremanthus erythropappus*) isoladamente e em misturas com ácido ascórbico e ácido cítrico em biodiesel.

2.2 Objetivos específicos:

1. Aferir o tempo de estabilidade oxidativa do biodiesel antes e após a adição dos antioxidantes;
2. Verificar o atendimento as normas vigentes para o biodiesel com a ausência e presença dos antioxidantes;

3 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fontes tradicionais e alternativas de combustíveis

A população mundial acostumou-se a usufruir do conforto oferecido pelo petróleo, seus subprodutos químicos e combustíveis derivados usados diariamente, no setor de transportes isso fica bastante evidente, conforme ilustra a Figura 1. A maior parcela da energia consumida no mundo é oriunda do petróleo, do carvão e do gás natural. A produção brasileira de petróleo teve crescimento de 8% em 2015, alcançando a média de 2,44 milhões de barris diários, dos quais 93,4% são de origem marítima (EPE, 2016). Pelo consumo, e conseqüentemente extração, cada vez maior, é comum nos depararmos com previsões de esgotamento no futuro (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Somado a isso, entra a questão ambiental, a poluição do ar e a alteração climática, são duas das principais preocupações relacionadas ao uso de combustíveis de origem fóssil. Considerando ainda que os combustíveis fósseis são recursos limitados, o seu uso consciente é recomendado para que se mantenha essa fonte de energia para as futuras gerações (MONDANI et al., 2017). O que torna crucial a busca por fontes de energia alternativas e renováveis.

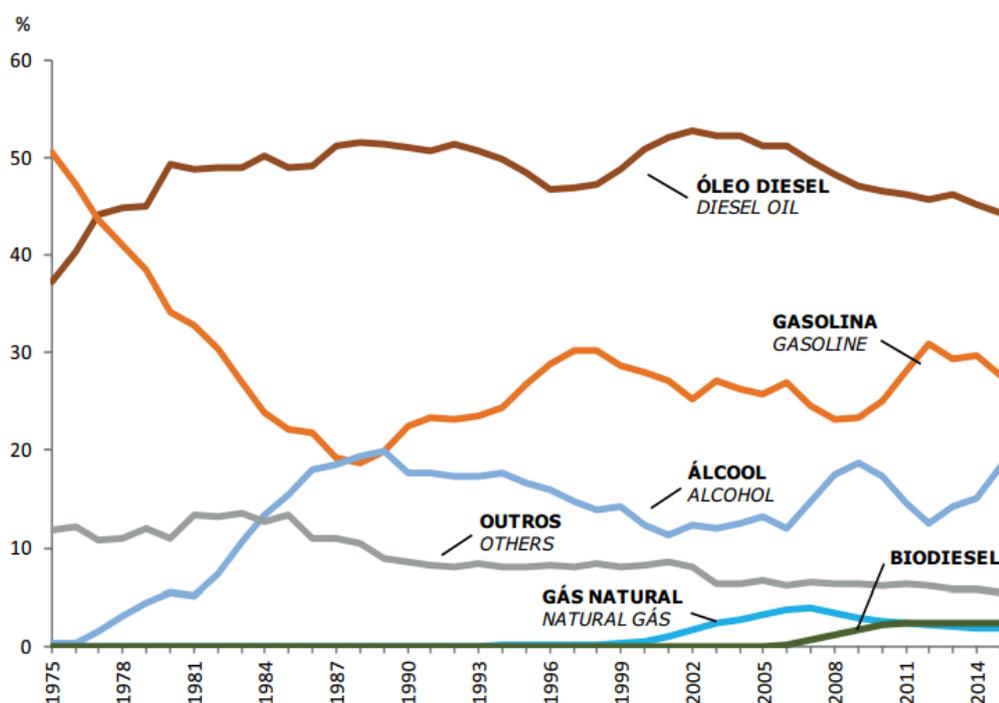


Figura 1– Percentual do consumo global de combustíveis no setor de transportes nas últimas quatro décadas. Fonte: BEN 2016 MME BRASIL.

Uma das alternativas mais promissoras para moderar este problema são os biocombustíveis (LEAL; LEITE, 2007). Esses combustíveis são propícios ao momento, tendo em vista a preocupação com o meio ambiente e também aspectos socioeconômicos (DORADO et al., 2003). Os combustíveis alternativos devem ser tecnicamente aceitáveis, economicamente competitivos, ambientalmente corretos e facilmente disponíveis. Partindo desse pressuposto, os triglicerídeos (presentes nos óleos vegetais e gorduras animais), e sua transformação em biodiesel, podem ser considerados uma alternativa viável aos petrocombustíveis (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

2.2 Biocombustíveis

Historicamente, a biomassa sempre foi uma fonte de energia muito importante, especialmente em países em desenvolvimento, mas atualmente ela vem sendo cada vez mais valorizada no mundo todo por ser uma fonte renovável (HALL; BARNARD, 2013; KAYGUSUZ, 2012).

Os biocombustíveis podem ser produzidos por meio de várias matérias-primas como plantas, microrganismos, animais e resíduos, conforme a disponibilidade nos diferentes países e regiões (ACHEAMPONG et al., 2016). Eles podem ser classificados em quatro categorias:

- **Primeira Geração** - são obtidos a partir da conversão de matéria-prima primária, como cana-de-açúcar, mandioca, soja e etc. (PEDROLI et al., 2013). Muitos dos biocombustíveis de primeira geração já se encontram comercialmente disponíveis, como o etanol e o biodiesel (POPP, 2014).
- **Segunda Geração** – a segunda geração permite o uso de todas as formas de biomassa lignocelulósica, podendo ser biomassa residual da agricultura e de florestas, bagaço das usinas de cana, etc (BUYX, 2011).
- **Terceira Geração** - Os biocombustíveis de terceira geração baseiam-se em melhorias na produção de biomassa, com uso da biotecnologia avançada para produção mais eficiente (ACHEAMPONG et al., 2016; BONIN, 2012).
- **Quarta Geração** - A quarta geração de biocombustíveis deverá trazer avanços essenciais no campo dos biocombustíveis, pois ela será “carbono negativo” em vez de apenas “carbono neutro”, ou seja, consumirá mais carbono do que emitirá em sua produção e uso (GRAY, 2010).

Dentre os biocombustíveis de primeira geração que tem vasto campo de crescimento no Brasil e evidência global destaca-se o biodiesel. Neste contexto, ele, aparece como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (CANAKCI; GERPEN, 2001; DORADO et al., 2003; ENCINAR et al., 1999).

3.3 Biodiesel

Apesar de estudos anteriores, e usos já como combustível, o termo “biodiesel” apareceu primariamente através de Wang em 1988. Desde então, o interesse no biodiesel cresce cada vez mais, apenas do ano de 2017 o portal *Science Direct* reporta mais de 2400 trabalhos sobre o tema.

O biodiesel é definido com uma mistura de ésteres de metil ou etil de ácidos graxos (PARENTE, 2003; SRITHAR et al., 2017), e apresentam características muito similares ao diesel mineral convencional, como a viscosidade, densidade, poder calorífico, dentre outras (FERNANDES et al., 2013; PARENTE, 2003; YASIN et al., 2017). Sendo assim, ele pode ser usado como combustível em motores de ciclo diesel, puro ou como ocorre geralmente, em *blends* com o diesel mineral (NOGUEIRA et al., 2010). Os *blends*, são misturas binárias de biodiesel e óleo diesel mineral, as mesmas são designadas pela abreviação BX, onde o X é a porcentagem de biodiesel na mistura (PARENTE, 2003). Por exemplo, B7 que é a mistura utilizada nos dias atuais ao trabalho é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 7%, B10 possui 10% de biodiesel misturado ao diesel mineral e o B100 é o biodiesel puro.

Originalmente, o biodiesel foi concebido para suprir as necessidades de combustíveis nacionais através do uso de recursos e mão de obra locais. Porém atualmente, está se inserindo no mercado de *commodities* e se formando uma indústria global (MILAZZO et al., 2013).

São inúmeros os benefícios mostrados pelo biodiesel, e seu uso cresce exponencialmente no mundo todo, a cadeia de produção tem um grande potencial nos âmbitos econômico, social, ambiental e tecnológico (MILAZZO et al., 2013; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Na economia, pela balança comercial e geração de empregos, na questão social, o biodiesel abre a possibilidade, além de geração de empregos no campo, o desenvolvimento rural, bem como no setor industrial, onde valoriza-se a mão de obra especializada para a produção do combustível, abrangendo a questão tecnológica

(HOLANDA, 2004). No aspecto ambiental a contribuição é de muita valia, visto que vai contribuir para uma redução bastante significativa nos níveis de poluição, isto em decorrência de que o biodiesel é livre de enxofre e de compostos aromáticos, tem menor emissão de particulados, como hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), é atóxico e biodegradável (KUMAR; BABU; KUMAR, 2017; LEE, HERAGE, E YOUNG, 2004).

Em uma comparação com o diesel tradicional, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de CO₂, considerando-se o ciclo do carbono, onde as plantas absorvem o CO₂ emitido pela combustão do biodiesel (Figura 2). Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (HOLANDA, 2004).

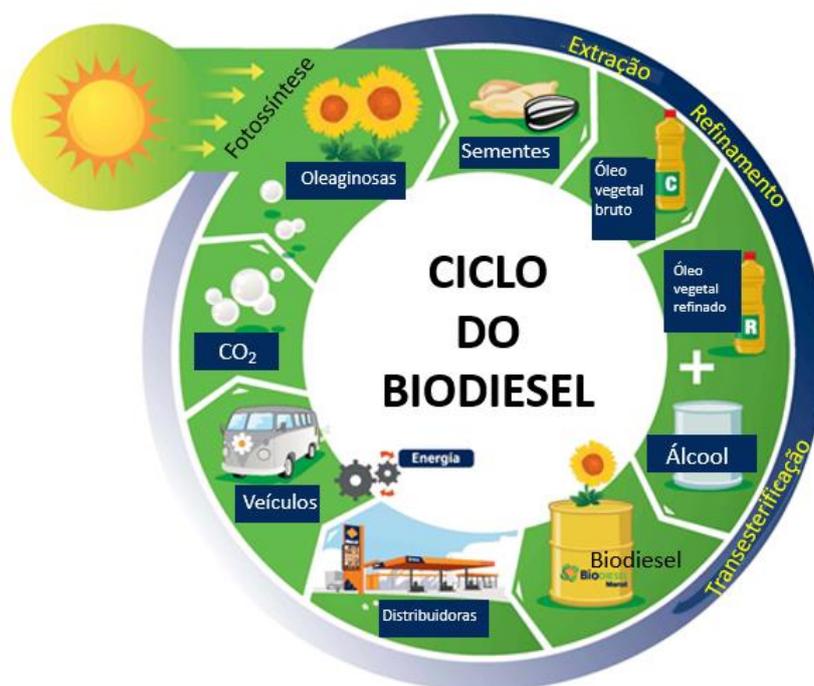


Figura 2 - Ciclo de produção e consumo do biodiesel. Adaptado de ABR/HK.

Dados do Balanço Energético Nacional de 2016, que contém os dados do ano anterior, apontam que a produção de biodiesel no Brasil cresceu 15,1% de 2014 para 2015, ilustrado pela Figura 3. O que mantém constante aumento no volume produzido no país ao longo dos anos, conforme a Tabela 1.

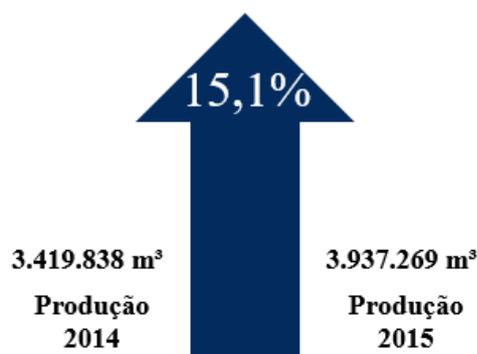


Figura 3 – Comparação do volume de biodiesel produzido no Brasil nos anos de 2014 e 2015.

Tabela 1 – Volume de Biodiesel produzido no Brasil ao longo dos anos na última década.

Ano	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Produção (10³m³)	69	404	1167	1608	2397	2673	2717	2917	3420	3937

Fonte: BEN 2016 MME BRASIL.

De acordo com Holanda, (2004), e Teixeira; Taouil, (2010) estudos divulgados pela agência norte-americana encarregada pela implementação do biodiesel nos EUA, afirmar que o Brasil teria condições de produzir biodiesel suficiente para promover a substituição de, pelo menos, 60% do óleo diesel consumido no mercado global. Isso se deve ao tamanho do território nacional e clima favorável à produção de matérias-primas para tal fim.

3.4 Matérias-primas do biodiesel

Os óleos e gorduras obtidos na natureza são compostos essencialmente por triacilgliceróis, que por sua vez são formados pela esterificação completa do glicerol com ácidos graxos (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996; GIOIELLI 1996). Eles são compostos por cadeias carbônicas longas e recebem a denominação de “óleo” quando expostos a temperatura de 20°C e de “gordura” quando sólidos à mesma temperatura (GIOIELLI, 1996). Todos os óleos vegetais podem vir a serem convertidos em biodiesel (PARENTE, 2003).

Podem ser utilizados como matéria prima para a elaboração de biodiesel, por exemplo, além das outras espécies vegetais que tenham sementes, amêndoas ou polpas oleaginosas, os óleos dos espécimes a seguir:

- Grão de amendoim;
- Polpa do dendê;
- Amêndoa do coco de dendê;
- Amêndoa do coco da praia;
- Caroço de algodão;
- Amêndoa do coco de babaçu;
- Semente de girassol;
- Baga de mamona;
- Semente de canola.

Segundo Parente (2003), os óleos e gorduras de origem animal são semelhantes estruturalmente as de origem vegetal. A diferença se encontra nas distribuições dos ácidos graxos unidos ao glicerol. Sendo assim, a gordura animal, também pode ser transformada em biodiesel. São exemplos de gorduras de animais, dentre outras, passíveis de produção de biodiesel:

- Sebo bovino;
- Banha de porco;
- Sebo de frango;
- Óleos de peixes.

Uma matéria-prima que é bastante estudada também, é o óleo de cocção, que é composto pelos óleos residuais utilizados em frituras (SCABURI, 2014).

As principais matérias-primas utilizadas no país, Figura 4 de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2016, foram o óleo de soja e o sebo bovino.

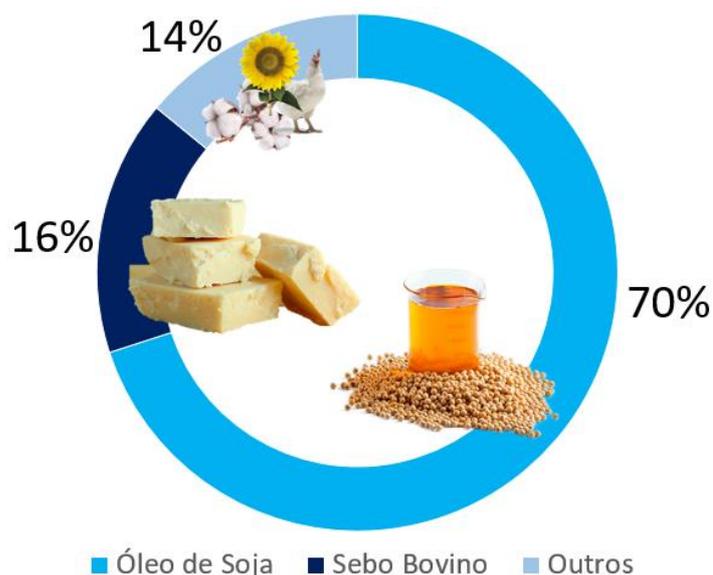


Figura 4 – Percentual das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil em 2015.

Apesar de serem inúmeras as possibilidades de matérias-primas, no Brasil se destaca majoritariamente a produção de biodiesel a partir da soja.

3.4.1 Óleo de Soja

A soja é a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nas últimas três décadas e corresponde a 49% da área plantada em grãos do país. O aumento da produtividade está associado aos avanços tecnológicos, ao manejo e eficiência dos produtores. O grão é componente essencial na fabricação de rações animais e com uso crescente na alimentação humana encontra-se em franco crescimento (MAPA, 2016).

Este grão possui um teor de óleo próximo aos 18%, se comparado a outras culturas, aparenta ser um teor baixo, porém, conforme Dall’Agnol, (2007), a cultura da soja é totalmente dominada, existem respostas rápidas para os problemas que venham a ocorrer, se produz com igual produtividade nas diversas regiões do Brasil e dele não se retira apenas o óleo, o principal foco é o farelo, de onde é oriunda a proteína utilizada na nutrição animal, o óleo pode ser considerado um subproduto.

Em resumo, Dall’Agnol (2007) cita as razões pelas quais o óleo de soja responde pela maior parcela, são elas:

- Cadeia de produção da soja é bem estabelecida, contando com tecnologias de produção e rede de pesquisas que assegura resolução de qualquer novo problema que possa vir a surgir;
- Consegue-se produzir com eficiência no país todo;
- Ciclo de produção curto (4-5 meses);
- Possibilidade de armazenamento dos grãos por longos períodos;
- É um dos óleos mais baratos;
- O óleo de soja é consequência do processo de obtenção do farelo proteico para abastecimento animal.

O uso do óleo vegetal sem processamento puro ou misturado ao diesel pode ser maléfico aos motores, pois as moléculas de glicerina agem de maneira prejudicial em motores projetados para óleo diesel, causando combustão irregular, emissões de dioxina e acroleína para a atmosfera, dentre diversos outros fatores (FARIA et al., 2010). Por isso se faz necessária a reação de transesterificação, para que ocorra a síntese do biodiesel.

3.4.2 Síntese do Biodiesel

Transesterificação é o termo geral de uma classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (GARCIA, 2006). Para os óleos vegetais, ocorre a reação de um triglicerídeo com um álcool sob presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol, conforme a Figura 5.

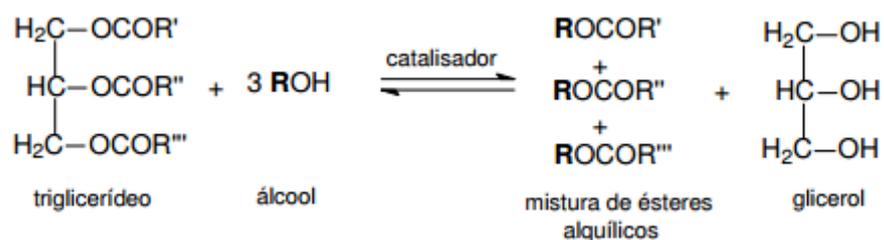


Figura 5 – Esquema da reação de transesterificação de um triglicerídeo. Fonte: Garcia (2006).

Pavanello (2017) descreve que a sistemática da reação de transesterificação acontece

em três etapas:

- Primeiramente se forma o alcoóxido que se dá pela reação do agente de alcoólise (álcool) com a base (catalisador);
- Posteriormente, um ataque nucleofílico gradual da espécie ativa ocorre nas carbonilas dos acilglicerídeos;
- Por fim, sequentemente, o triacilglicerol transforma-se em diacilglicerol, que por sua vez se converte em monoacilglicerol e finalmente, este, em glicerol.

Em um balanço de massa, para cada 100kg de óleo vegetal, 10-15kg de álcool serão necessários para produzir 100-105kg de biodiesel e 10kg de glicerina (VAN GERPEN, 2004).

A composição do biodiesel produzido está direta e proporcionalmente ligada à composição do óleo escolhido como matéria-prima para a sua produção.

3.4.3 Influência da composição química da matéria-prima nas propriedades do biodiesel

A eficiência de conversão dos diferentes ácidos graxos presentes no óleo se propaga de forma homogênea na reação de transesterificação. Com isso, a proporcionalidade entre os diferentes ésteres no biodiesel será a mesma que existia entre os ácidos graxos do óleo vegetal tido como base para a produção do mesmo (ALBUQUERQUE, 2006; DANTAS et al., 2006).

As cadeias carbônicas dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais, chamadas de radicais, são naturalmente unidas ao glicerol. Elas são compostas por um número par de átomos de carbono, variando entre 4 e 24, sendo que a partir de 12 carbonos essas cadeias começam a apresentar insaturações (BUENO, 2009). Como o biodiesel é composto por diferentes ésteres metílicos ou etílicos de cadeia carbônica longa (C14-C24), na cadeia longa lateral podem haver insaturações (PAVANELLO, 2017; BUENO 2009). A Tabela 2 exhibe os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.

Tabela 2 - Ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais, número de carbonos em sua cadeia e caráter saturado ou insaturado.

Ácido Graxo	Nº de Carbonos	Sat/Insat.	Nº de Insaturações
Butírico 4 saturada	4	Saturado	
Capróico	6	Saturado	
Caprílico	8	Saturado	
Cáprico	10	Saturado	
Laurico	12	Saturado	
Lauroleico	12	Insaturado	1
Myristico	14	Saturado	
Myristoleico	14	Insaturado	1
Palmítico	16	Saturado	
Palmitoleico	16	Insaturado	1
Esteárico	18	Saturado	
Oleico	18	Insaturado	1
Linoleico	18	Insaturado	2
Linolênico	18	Insaturado	3
Araquídico	20	Saturado	
Eicosenóico	20	Insaturado	1
Eicosapolienóico	20	Insaturado	2 a 5
Behenico	22	Saturado	
Erucico	22	Insaturado	1
Lignocérico	24	Saturado	
Tetracosenóico	24	Insaturado	1
Tetracosapolienóico	24	Insaturado	2 a 5

Fonte: Adaptado de Bueno (2009)

Tomando como exemplo o óleo de soja, que de acordo com Milazzo (2013), é composto principalmente por ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico, a Tabela 3 aponta o tamanho das cadeias, saturação e percentual dos ácidos graxos presentes.

Tabela 3 – Principais ácidos graxos em um triglicerídeo de óleo de soja, seu número de carbonos e de insaturações presentes na cadeia.

Ácido graxo	Nº de C : Insaturações	% presente
Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Oleico	C18:1	19,0 - 30,0
Linoleico	C18:2	44,0 - 62,0
Linolênico	C18:3	4,0 - 11,0

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

O percentual de cada ácido graxo propicia ao biodiesel propriedades distintas, como

tamanho das cadeias carbônicas, grau de saturação e intensidade das forças inter-moleculares (BUENO, 2009). Geralmente quanto maior a cadeia hidrocarbônica, mais elevada é a viscosidade, lubrificidade e o número de cetano (FARIAS, 2011; MARTINS 2010). O que implica em uma qualidade mais elevada de ignição e maior lubrificação. Entretanto em climas frios ocorre um aumento no ponto de entupimento e de névoa (MARTINS, 2010).

As cadeias ramificadas também propiciam maior dificuldade para o escoamento, pois o espaço que elas ocupam é maior e seu campo eletromagnético não é uniforme, o que impede o comportamento homogêneo na mistura e dificulta o cisalhamento entre as camadas de fluido (BUENO, 2009).

Quanto à saturação, as ligações duplas ou triplas restringem o movimento de rotação e o dobramento da cadeia, o que dificulta o escoamento. Assim, quanto menor a saturação maior será a viscosidade, quanto menor a quantia de duplas ligações nas moléculas presentes no biocombustível, melhor será a qualidade de combustão (PAVANELO, 2017; ATKINS E JONES, 2006). Porém, uma grande quantia de insaturações torna o composto mais vulnerável a reações de oxidação, polimerização e degradação (JUAREZ; MEZA, 2011; ROBEY e SHERMER, 1994).

A presença de metais como Cu, Fe, Ni, Mn e Zn na matéria-prima também podem catalisar reações de oxidação diminuindo o rendimento da reação de transesterificação (ACHTEN et al., 2008; CHOE; MIN, 2006).

Como a composição química da matéria-prima tem influência nas propriedades do biodiesel, proporcionando características distintas, é necessário que se faça um controle de qualidade para que se tenha uniformidade de certos padrões.

3.4.4 Parâmetros de qualidade do Biodiesel

Um combustível para ser comercializado em larga escala, abrangendo a demanda de um mercado, é necessário que o mesmo tenha qualidade garantida, de modo que se apresentem características físicas e químicas uniformes na totalidade dos pontos de abastecimento do país (QUADROS et al, 2011).

Para garantir a qualidade do biodiesel existem padrões de qualidade a serem seguidos, estes padrões têm por objetivo limitar contaminantes, avaliar a estabilidade à oxidação, aspecto visual, condutividade, ponto de fulgor, pH, teor de éster, teor de umidade, dentre outros, de modo que não venham prejudicar o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LOBO, 2009).

Parente (2003), define algumas propriedades avaliadas no biodiesel, são elas:

- A **viscosidade** e a **densidade** agem na circulação e injeção do combustível. Essas propriedades do biodiesel, independentemente de sua origem, são muito próximas das do óleo diesel mineral;
- A **lubricidade** é a medida do poder de lubrificação de uma substância, os motores de ciclo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, em razão do funcionamento da bomba, se faz necessário que o combustível lubrifique os componentes em funcionamento;
- O **ponto de névoa** é a temperatura que o combustível começa a ficar turvo, e o **ponto de fluidez** (ponto de entupimento) é a temperatura que o combustível não mais escoar livremente. Ambas variam conforme a matéria-prima e ao álcool utilizado na reação de transesterificação;
- O **ponto de fulgor** é a temperatura que o combustível, em presença de uma chama ou faísca, se torna inflamável. Isso é importante à segurança no transporte, manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor do biodiesel é mais elevado que a temperatura ambiente (o biodiesel oriundo da soja tem ponto de fulgor em 186°C), o que torna bastante seguro o seu manuseio;
- O **poder calorífico** se traduz na energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa em sua combustão. O poder calorífico do biodiesel é próximo do poder calorífico do diesel mineral (aproximadamente 5% de vantagem para o diesel mineral). Só que o biodiesel, apresenta uma combustão maior, equivalendo um consumo específico igual ao diesel mineral;
- O **índice**, ou **número, de cetano** indica a qualidade de ignição do biodiesel. Quanto maior o índice de cetano melhor será a combustão em um motor diesel. O biodiesel geralmente apresenta um número de cetano maior que o diesel mineral;
- No **teor de enxofre**, como os óleos vegetais e gorduras animais não possuem enxofre naturalmente, o biodiesel é isento desse elemento caso não haja inserção no processo por outras vias. Os produtos derivados do enxofre são danosos ao meio ambiente e ao motor.

No Brasil a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da resolução nº45 de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014, divulga os parâmetros, limites e normas NBR para avaliação do biodiesel. Internacionalmente, os padrões dos Estados Unidos da América (ASTM D6751) e o europeu (EN 14214) são os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões. A Tabela 4 apresenta um comparativo entre as exigências destas normas.

Tabela 4 - Comparativo entre os padrões exigidos no Brasil (ANP 45/2014), União Europeia (EN 14214) e Estados Unidos da América (ASTM D6751).

Característica	Unidade	ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751
Massa específica	kg/m ³	850 - 900 a 20°C	860 – 900 a 15°C	-
Aspecto	-	LII	-	-
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /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	-
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	120 máx	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	8	6	-

Fonte: Adaptado de Pavanello (2017).

Um dos parâmetros mais importantes a serem avaliados no biodiesel, é sua estabilidade à oxidação, com uma baixa resistência o tempo de vida útil se torna muito pequeno.

3.4.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel

O biodiesel de soja apresenta biodegradabilidade maior, toxicidade reduzida, maior ponto de fulgor, maior lubrificação e emissões mais baixas. Entretanto ele puro apresenta baixa resistência à oxidação e tem a vida útil limitada (MOSER et al., 2007).

Na presença de luz, acontece a degradação por foto-oxidação e quando em contato com o ar ambiente ocorre a auto-oxidação (FERRARI; SOUZA, 2009). A presença de metais de transição, como o Cu e o Fe, atua como catalisador, reduzindo a energia de ativação do processo de auto-oxidação e, conseqüentemente, aumentam a taxa deste parâmetro (QUADROS et al., 2011). Os metais reagem diretamente com os lipídeos produzindo radicais com estes, além de radicais de oxigênio e hidroperóxidos (CHOE; MIN, 2006) Estas espécies aceleram a oxidação e interferem no processo de produção e armazenagem do biodiesel (QUADROS et al., 2011).

A estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, principalmente quando ele será armazenado por períodos extensos, efeito da presença de ar, calor, traços de metais, umidade, peróxidos, e também a composição do tanque de armazenamento. Estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e conseqüentemente, a degradação do biocombustível (KNOTHE, 2007).

Consoante com Pavanello (2017), o processo oxidativo do biodiesel ocorre em três etapas, ilustradas pelas Figuras 6,7 e 8:

Iniciação

Quando o ácido graxo insaturado perde um átomo de hidrogênio para alguma espécie deficiente de elétron ou oxigênio ocorre a formação de um radical livre.

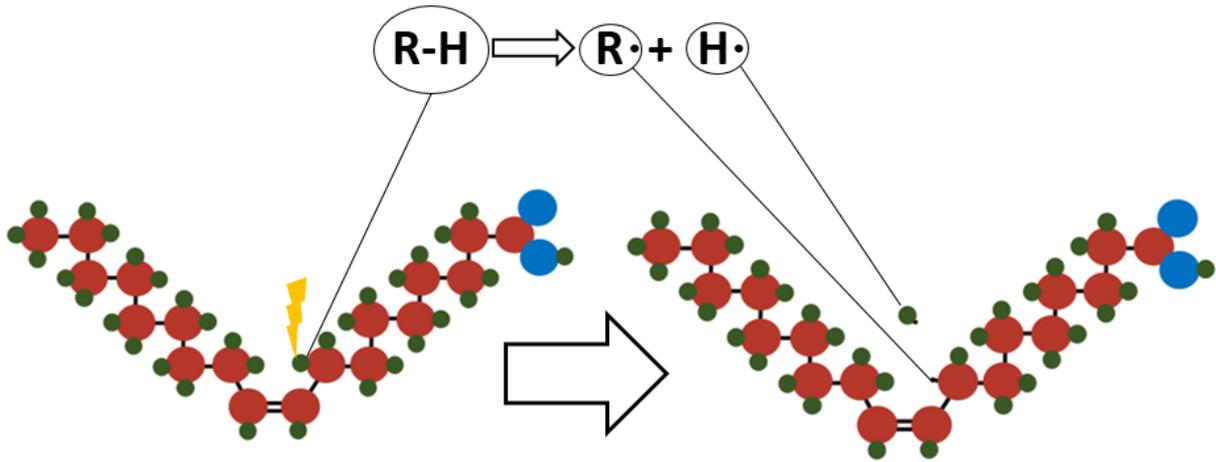


Figura 6 – Perda de um átomo de hidrogênio do ácido graxo, denominada iniciação do processo oxidativo.

Propagação

O radical formado reage com o oxigênio atmosférico e forma um radical peróxido. Após isto, o radical extrai um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo, formando assim, um hidro peróxido e outro radical de ácido graxo. Isso se propaga até não existirem mais ácidos graxos insaturados ou seguir para a próxima fase, a fase de término.

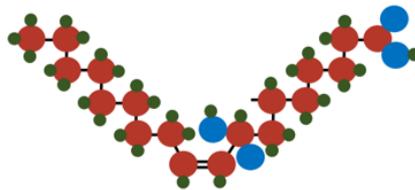


Figura 7 - Propagação do processo oxidativo e um radical peróxido formado neste processo.

Término

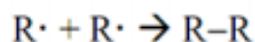
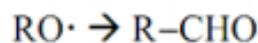
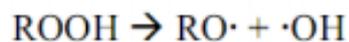


Figura 8 - União de dois radicais igual, determinando o término do processo oxidativo.

Essa reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem formando um composto mais estável, tal como um dímero.

A minimização das fontes que proporcionam a oxidação do biodiesel nem sempre são viáveis, o que faz com que o uso de aditivos antioxidantes possa ser o caminho mais simples para coibir a oxidação do biodiesel (MEDEIROS, 2013). A adição de antioxidantes pode aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel (KNOTHE, 2007).

3.5 Antioxidantes

Os antioxidantes são uma alternativa válida e em uso que tem a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos (BOSCHEN, 2016; RAWAT et al., 2015; ZHOU; XIONG; XU, 2016). Vários aditivos são usados atualmente com esse intuito (LOMONACO et al., 2011). A aditivação do biodiesel com antioxidantes é promissora, uma vez que facilita estocagem na estrutura disponível atualmente. Os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ (Figura 9) já tem seus efeitos conhecidos, retardam a oxidação, mantêm a viscosidade, acidez e índice de peróxido no biodiesel (DUUN, 2002).

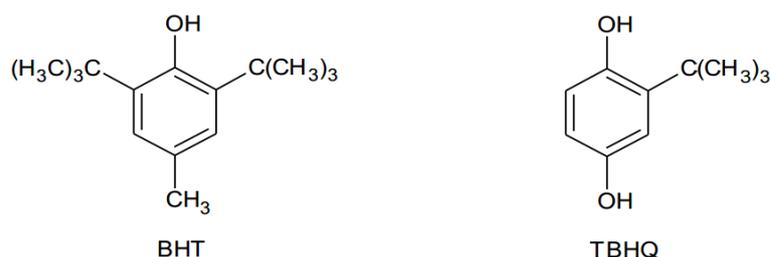


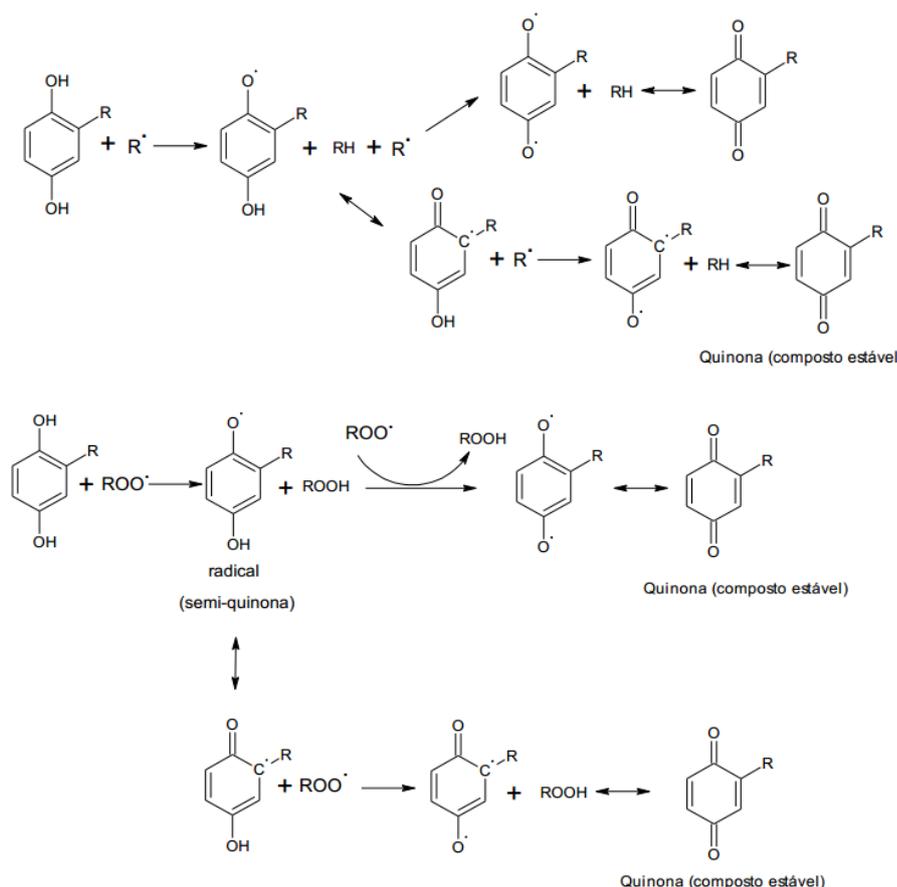
Figura 9 - Estrutura química dos antioxidantes sintéticos mais conhecidos. Fonte Medeiros (2013).

Estudos classificam os antioxidantes em dois grupos, o primeiro, dos antioxidantes denominados primários, onde o mecanismo de ação é inibe ou retarda a oxidação, inativando e estabilizando os radicais livres (PICOLI, 2016). Os primários conforme Belitz e Grosch, (1999); Solomons e Fryhle, (2001); Medeiros (2013) podem agir de duas maneiras:

1. Doando o hidrogênio da hidroxila ao radical livre do ácido graxo. A molécula se refaz e encerra a oxidação na primeira etapa, o que retarda o processo auto-oxidativo até que seja utilizado todo o antioxidante.
2. Doando o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila aos radicais peroxila (ROO•) e alcoxila (RO•) formando compostos mais estáveis enquanto o radical livre do

antioxidante é estabilizado por ressonância (deslocamento do elétron desemparelhado do anel fenólico, formando híbridos estáveis).

Estes processos são ilustrados pela Figura 10.



Onde: R= grupo alquila; R• = radical do ácido graxo; ROO• = radical peróxido; RH = ácido graxo; ROOH = composto hidroperóxido.

Figura 10 - Mecanismo de ação de um antioxidante diante de um radical livre. Fonte: Medeiros (2013).

O outro, os antioxidantes secundários, tem tendência de prevenção e tem como meios de ação a ligação com íons metálicos, inativação das espécies reativas de oxigênio, transformação de hidroperóxidos em espécies não-radicalares, entre outras (PICOLI, 2016).

Existe, ainda, uma classificação de antioxidantes não inclusa nesses grupos, são os antioxidantes que atuam em sinergia, ou seja, são substâncias que isoladas apresentam baixa capacidade de inibir o processo oxidativo, porém se combinadas com outros antioxidantes primários, podem maximizar a capacidade antioxidante dele (BAILEY; SHAHIDI, 1996; KOBLITZ et al., 2010). Nos que atuam em sinergia, Medeiros (2013) inclui, além de outros:

- Ácido cítrico;
- Ácido fosfórico;

- Ácido ascórbico.

Antioxidantes naturais ou sintéticos melhoram a estabilidade oxidativa do biodiesel (FOCKE et al., 2012), contudo, resultados ainda apontam os antioxidantes naturais, puros, como menos eficientes em relação aos sintéticos na estabilidade à oxidação do biodiesel (BALL et al, 2010).

3.5.1 Antioxidantes sintéticos

Os antioxidantes sintéticos mais usados atualmente são os polifenóis, o Butil-Hidroxi Anisol (BHA), o 2,6-di-terc-Butil-Hidroxi-Tolueno (BHT), o Terc-Butil-Hidroquinona na (TBHQ) e o Propil-Galato (PG), utilizados tanto na indústria de alimentos como também no biodiesel (TALCOTT et al., 2005). Estes compostos são tem ação de antioxidantes primários (MEDEIROS, 2013).

Apesar da eficiência elevada, economia e grande utilização na indústria, tem-se encorajado a troca por alternativas naturais e restringido a utilização de antioxidantes sintéticos devido ao seu potencial carcinogênico, bem como pela comprovação de diversos males como: aumento do peso do fígado, significativa proliferação do retículo endoplasmático, isso está gerando questionamentos quanto aos níveis de segurança alimentar e ambiental (CUTIMBO; ARO e VIVANCO, 2016; ITO; FUKUSHIMA e TSUDA, 1985; DEGÁSPARI, 2004; ACHKAR, 2013 e SOARES, 2002).

No Brasil o uso ainda é permitido (Concentração máxima de 200 mg/kg), porém o Canadá e a Comunidade Econômica Europeia já proíbem o uso do TBHQ (PICOLI, 2016).

Frente a esses danos, é de suma importância que se busquem alternativas que possam substituir os antioxidantes sintéticos pelos naturais, parcial ou totalmente. Considerando ainda que estes têm origem não renovável.

3.5.2 Antioxidantes naturais

Dentre os antioxidantes naturais mais empregados, podem ser citados os tocoferóis, ácidos fenólicos, polifenóis, carotenoides, flavonoides, ácido ascórbico, ácido cítrico, vitaminas A e E (tocoferol), dentre outros (PAVANELLO, 2017; RAMALHO; JORGE, 2006).

Os antioxidantes naturais são extraídos de espécies vegetais. Muitas plantas de uso comum são excelentes fontes de compostos fenólicos. Essas substâncias têm demonstrado alto

potencial antioxidante e podem ser usadas como conservantes naturais (RICE-EVANS et al., 1996; ZHENG; WANG, 2001).

Os compostos fenólicos apresentam diversas propriedades fisiológicas, mas o principal efeito se atribui à sua ação antioxidante (BALASUNDRAM, SUNDRAM e SAMMAN, 2006).

As plantas produzem compostos fenólicos através de seu metabolismo secundário ou em condições de estresse como infecções, radiações UV, ferimentos, etc. (NACZK; SHAHIDI, 2004). Os compostos fenólicos, naturais, que mais se destacam são os ácidos fenólicos e os flavonoides (SOARES, 2002).

Os ácidos fenólicos podem ser encontrados nas plantas de forma livre, conjugada ou esterificada. Os mais comuns são: ácidos benzoicos (protocatequímico, vanílico, sirígico, gentísico, salicílico e gálico), os ácidos cinâmicos (cumárico, cafeico, ferúlico e sinápico) e as cumarinas (MEDEIROS, 2013).

Os flavonoides, metabólitos secundários sintetizados pelas plantas, são da classe dos polifenóis e são encontrados em sementes, frutos, cascas, raízes, flores e folhas (FELDMANN, 2001; WILLIAMS; GRAYER, 2004). A estrutura química é formada por dois anéis benzenos ligados a um anel pirano (ANGELO; JORGE, 2007; STALIKAS, 2007), e sua ação antioxidante frente a um radical livre (a) e um íon metálico (b) é representado na Figura 11.

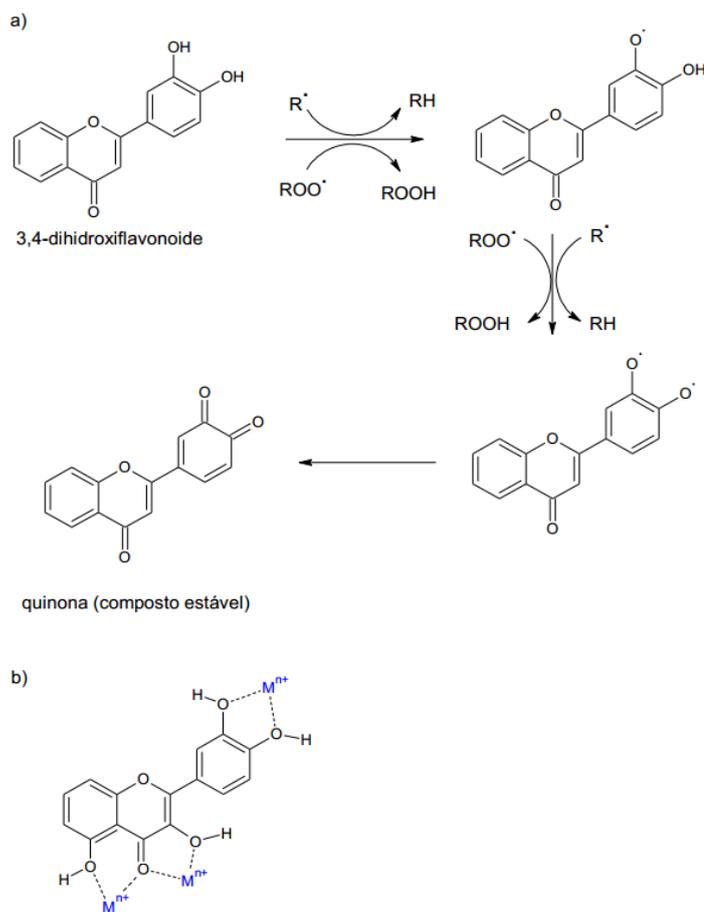


Figura 11 - Mecanismo de ação de um flavonoide frente a um radical livre (a) e íon metálico (b). Fonte: Medeiros (2003).

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais (RAMALHO; JORGE, 2006), mas são transferidos apenas parcialmente para os ésteres produzidos durante a transesterificação. Com isso, conforme o quanto esses antioxidantes naturais forem removidos durante o processo produtivo do biodiesel, ou ainda do grau de insaturação dos ésteres gerados, é necessário que se adicionem antioxidantes para o uso futuro com as propriedades mantidas (CASAGRANDE, 2012).

Como são encontrados em diversos componentes das espécies vegetais, sementes, frutos, cascas, raízes, flores e folhas, existe um leque grande de opções para obter os antioxidantes naturais. Indústrias que processam insumos oriundos da natureza para outros fins, geram grandes volumes de resíduos, estes muitas vezes não têm uma destinação considerada ideal, o que abre margens para verificar que se há viabilidade em buscar compostos antioxidantes nesses resíduos, dando um fim ambientalmente correto e com agregação de valor ao mesmo, se encaixando nos princípios e objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305/2010.

3.6 Reuso de resíduos

Toda atividade antrópica gera diversos tipos de resíduos. O crescimento das populações urbanas, a industrialização, a melhoria no poder aquisitivo, vêm acelerando a geração de grandes volumes de resíduos sólidos (BIDONE e POVINELLI, 1999), e a falta de medidas reguladoras e fiscalizações rígidas que controlem o lançamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, trazem à tona um dos principais problemas da sociedade moderna, o gerenciamento dos resíduos (VELASCO; LUZARDO; VELASCO, 2014).

Houve aumento do uso dos resíduos agroindustriais nos últimos anos, e por serem constituídos de compostos orgânicos, apresentam-se como uma das fontes de matéria-prima renovável mais abundantes encontrada na natureza e recebe hoje a denominação de biomassa residual (GONZALES et al., 2013). O uso da biomassa residual a torna um produto de maior valor agregado, principalmente em países como o Brasil, com grandes produções, o que faz que o potencial de ganhos para a economia seja de muito grande (CASTRO; PEREIRA JR, 2010), e visa desenvolver soluções que integrem a produção de bioenergia, eliminação ou mitigação de impactos ambientais relacionados à disposição incorreta dos resíduos, geração de emprego e de renda ao longo da cadeia (ROSA et al., 2011).

Em razão disso, o reaproveitamento de resíduos com finalidades mais nobres vai se tornando realidade, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que tenham rigoroso controle na emissão de poluentes e disposição de resíduos (ROSA et al., 2011).

O surgimento e estudo de novas alternativas, tornando resíduo em matéria-prima, amplia as opções de agregação de valor, desenvolvimento sustentável e inclui alternativas aos atuais processos danosos ao meio ambiente, reduzindo impactos ambientais em várias esferas.

3.7 Resíduo do processamento de Candeia

A Candeia (*Eremanthus erythropappus*), figura 12, é uma espécie pioneira, a mesma se desenvolve em campos abertos, se privilegiando da alta incidência de luz, em áreas de altitudes que variam entre 900 m e 1800 m de solos rasos e pouco férteis (SILVA, 2015; SCOLFARO et al.; 2008). Ela pode ser encontrada na América do Sul, principalmente no Brasil (MG, ES, RJ, SP, GO, DF, PR, SC e RS) em parte da Argentina e no norte e leste do Paraguai (CARVALHO, 1994; PEDRALLI, TEXEIRA e NUNES, 1997).



Figura 12 - Candea. Fonte: nucleoestudo.ufla.br

A madeira da Candea é basicamente utilizada em comunidades rurais no cercamento das propriedades, por ser uma madeira com resistência e durabilidade consideráveis (SILVA, 2015; SCOLFORO et al. 2008). É também utilizada na indústria farmacêutica, mais especificamente aplicada em produtos cosméticos e dermatológicos. Essa indústria visa o uso do princípio ativo α -bisabolol, que apresenta propriedades anti-inflamatórias, antibacterianas, antimicóticas, dermatológicas e espasmóticas (ALTOÉ, 2012; PEDRALI, 1997). Mori et al. (2010), encontraram para a composição química 20,89% de extrativos totais, 50,52% de holocelulose, 28,59% de lignina e traços de constituintes inorgânicos.

O óleo de candeia natural bruto e o α -bisabolol são comercializados no mercado interno e internacional, os valores do quilo chegam a US\$ 27,00 para o óleo bruto e US\$ 60,00 para o extrato de α -bisabolol (SCOLFORO et al., 2008).

No Brasil existem seis indústrias de óleo de candeia natural bruto (MG – 3, SP – 2 e PR 1), que para produzir cerca de 170 mil quilos de óleo demandam de 22 mil m³ de madeira. Grande parte da produção é exportada, principalmente para países europeus (SCOLFORO et al., 2002).

O processo de extração do óleo essencial bruto, descrito por (LONGHI et al., 2009) ocorre da seguinte forma:

- Corte e colheita da madeira;
- Seccionar em toras;

- Classificar, separar e identificar lotes;
- Conduzir as toras com $\varnothing > 30$ cm para o rachador;
- Granulometria reduzida no picador (Sem controle de tamanho da partícula);
- Secar o material particulado em estufa ($102 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) por 48h;
- Transferir o material particulado para dornas metálicas hermeticamente fechadas;
- Aplicar vapor d'água (Pressão de $0,8 \text{ Kgf/cm}^2$ a $1,8 \text{ Kgf/cm}^2$ [$1 \text{ Kgf/cm}^2 = 98066,5 \text{ N/m}^2$ ou Pa]) durante 8 h;
- Coletar o óleo e conduzi-lo até um condensador, por intermédio de tubulações;
- O óleo é separado espontaneamente da água por diferença de densidades;
- Armazenar o óleo para comercialização.

Posteriormente ao processo de extração do óleo essencial da madeira de candeia, as partículas que passaram pelo processo de extração são conduzidas e armazenadas até um local, comumente, o pátio. Parte do resíduo é empregado como biomassa na caldeira, fornecendo energia térmica ao processo de aquecimento de vapor d'água para extração de novos lotes de óleo, e boa parte do resíduo permanece no pátio, originando problemas de acumulação, abarrotamento em alguns casos e contaminação ambiental.

Isto é um problema corriqueiro em indústrias de diversos setores. Eis que surge a necessidade dos processos de reciclagem, reaproveitamento e por que não a valorização de um resíduo para outra finalidade. Sabendo das propriedades da candeia e do valor do seu óleo essencial e extrato no mercado de cosméticos, pensou-se em testar a capacidade de seu antioxidante junto ao biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

O biodiesel foi produzido e testado quanto a sua estabilidade oxidativa no laboratório 3 do AMBIOTEC. O resíduo de candeia foi moído no laboratório de Ciências Florestais e Forrageiras, enquanto os testes físico-químicos (aspecto, cor, massa específica, pH, ponto de fulgor, teor de água, teor de éster) foram realizados no laboratório de combustíveis e biocombustíveis da NOVATEC. Todos os laboratórios situam-se no Centro Educacional de Desenvolvimento Tecnológico de Guarapuava, CEDETEG, da Universidade Estadual do Centro-Oeste – PR.

4.2 Produção do Biodiesel

A síntese do biodiesel foi realizada com óleo de soja refinado da marca Coamo®, tendo o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador de reação (1,5% do volume de óleo) e o metanol (CH₃OH) como álcool de cadeia curta (30% do volume de óleo), por meio de reação de transesterificação.

A produção deu-se da seguinte forma (Figura 13), o óleo de soja foi aquecido à 80°C em um Becker sobre uma chapa de aquecimento e agitação magnética e a ele foi adicionado a mistura de hidróxido de potássio e metanol (metóxido de potássio, CH₃O⁻K⁺) também pré-aquecida em Becker na mesma chapa. Manteve-se sob agitação constante e temperatura entre 60°C e 70°C até o término da reação (BOSCHEN, 2016). O término da reação é indicado quando após a mudança de cor para um tom marrom escuro a mistura retorna ao amarelo inicial (GALLINA, 2011). Após finalizada a reação, transferiu-se do Becker para um funil de decantação onde permaneceu por 24h a fim de separar a glicerina do biodiesel para que fosse realizada a lavagem e a adição dos antioxidantes.

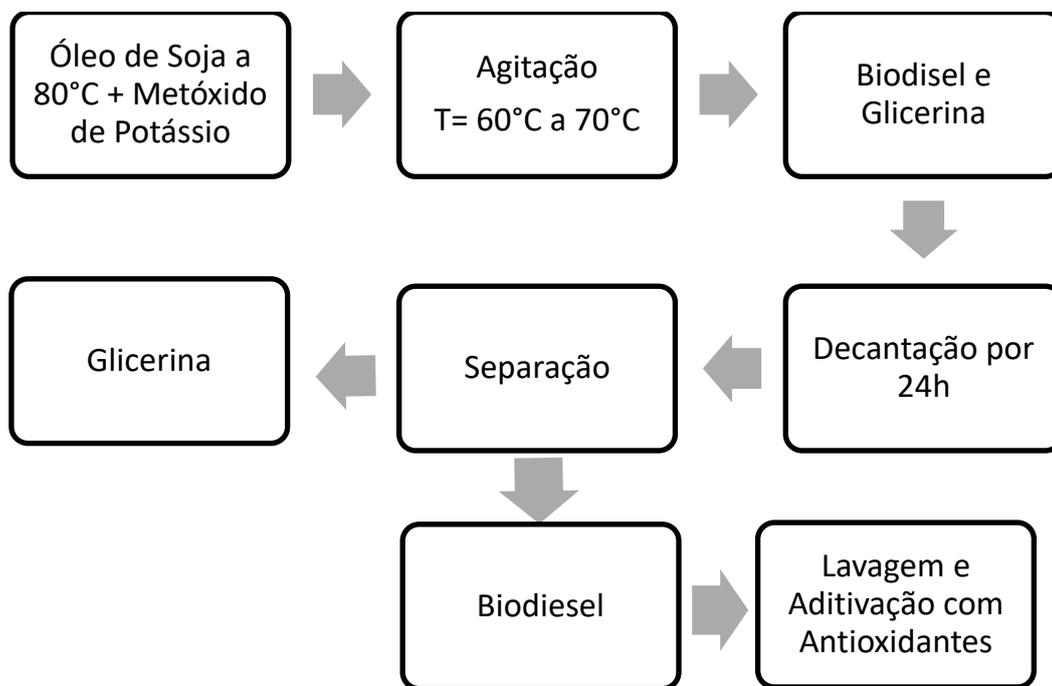


Figura 13 - Fluxograma da síntese, lavagem e aditivação do Biodiesel.

4.4 Delineamento experimental para misturas de antioxidantes

Utilizou-se o delineamento simplex-centroide para avaliar o efeito da adição dos três componentes antioxidantes, resíduo de candeia {A}(g L⁻¹), ácido cítrico {B}(%m/V) e ácido ascórbico {C} (%m/V), em biodiesel.

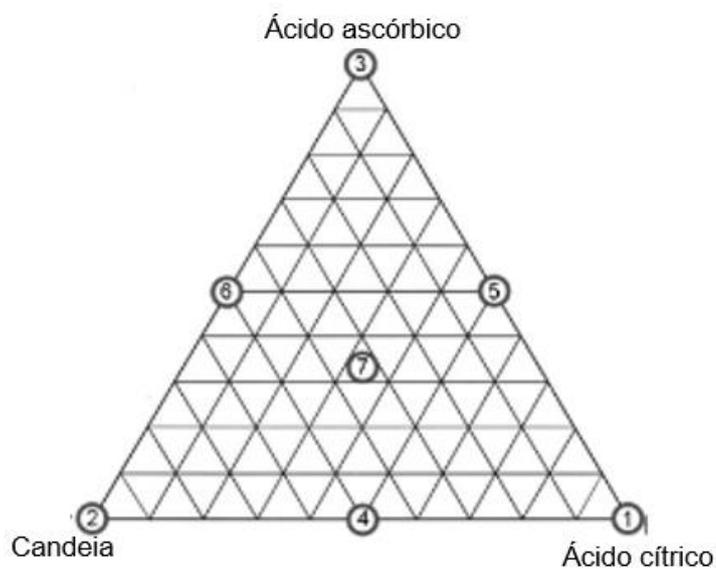


Figura 14 - Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes. Adaptado de Borsato et al. (2010).

O delineamento para três componentes foi composto por 7 ensaios (Tabela 5), e três repetições no ponto central. O Tempo de Indução (Y) foi determinado como variável de resposta e o Software Statistica® 7.1 foi utilizado para as análises estatísticas dos dados.

A função utilizada foi do tipo:

$$Y = \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C + \beta_{AB} x_{AB} + \beta_{BC} x_{BC} + \beta_{AC} x_{AC} + \beta_{ABC} x_{ABC}$$

As variáveis independentes, concentração de candeia, concentração de ácido cítrico e concentração de ácido ascórbico foram avaliadas em níveis de variação e codificadas com 1, 0,5 e 0,33, sendo que a soma das mesmas fosse igual a 1 (ou 100%), conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Experimentos realizados, suas variáveis independentes codificadas e concentrações dos antioxidantes para os 3 níveis de variação.

Experimentos	Variáveis Codificadas		
	A	B	C
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,33	0,33	0,33

Variáveis Codificadas	Concentrações para as Variáveis		
	1	0,5	0,33
A - Concentração de candeia (g/L)	1	0,5	0,33
B - Concentração de Ácido Cítrico* (%m/V)	0,1	0,05	0,033
C - Concentração de Ácido Ascórbico* (%m/V)	0,1	0,05	0,033

Concentrações dos ácidos cítrico (B) ou ascórbico (C) em $\left(\frac{g}{L}\right)$

$$[] = \frac{V \cdot d \cdot (\text{Ácido})}{100} \cdot \left(\frac{1}{V}\right)$$

V – Volume inicial de óleo (L)

d – Densidade (g/L)

(Ácido) – Concentração do ácido em %m/V

4.5 Preparação dos Antioxidantes

4.5.1 Resíduo de Candeia

O resíduo da candeia (*E. erythropappus*) oriundo da empresa ATINA – Ativos Naturais, que extrai óleo essencial de candeia para a produção de α -bisabolol, foi viabilizado pela professora Dra. Gilmar de Oliveira Machado.

O resíduo foi recebido apresentando diversos tamanhos, sem conformidade de granulometria (Figura 15), o que fez necessário a realização de um processo de moagem, que se deu por meio do moinho de micro facas Marconi MA-048 (especial para moagem de pequenas quantidades de grãos, polímeros, folhas secas, pequenos caules, etc.) (Figura 16) para que houvesse uma diminuição e conformidade no tamanho das partículas (Mesh 32 = 0,5 mm) (Figura 17) e a extração dos compostos presentes fosse mais eficiente.



Figura 15 - Resíduo de candeia sem granulometria definida oriundo da empresa.



Figura 16 - Moinho Marconi MA-048. Fonte: Marconi LTDA.



Figura 17 - Resíduo de candeia após o processo de moagem.

O resíduo não pode ser adicionado diretamente ao biodiesel. Fazendo-se necessário um tratamento para extração do antioxidante e aplicação nas amostras (Figura 18). Realizou-se, então, uma extração ácida onde utilizou-se 5 ml de solução de ácido clorídrico (37% puro) em contato com o resíduo por 30 minutos, macerando com um bastão de vidro em intervalos de 10 minutos, por fim, filtrou-se o resíduo e o ácido clorídrico com água ultrapura (Figura 18) até completar o volume do balão de 1000 ml, obtendo-se uma solução HCl 0,185% V/V com os compostos da candeia, denominada Solução 0.

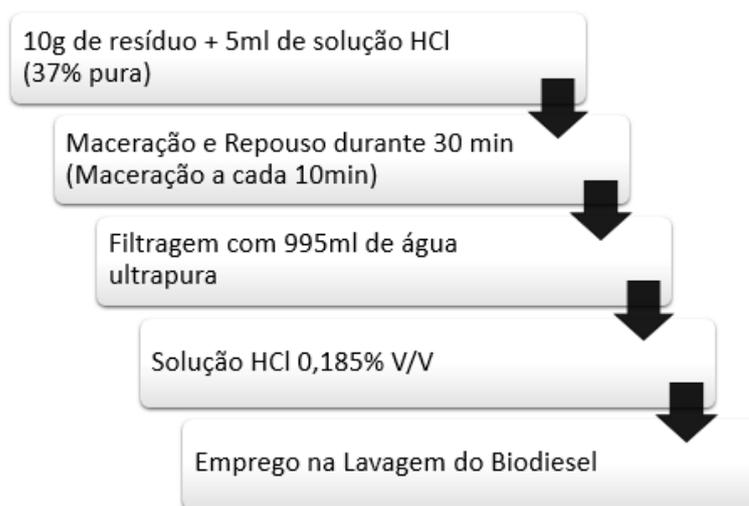


Figura 18 – Esquema do processo da extração ácida dos compostos presentes no resíduo de candeia.



Figura 19 - Filtragem da solução resíduo+HCl.

A quantidade de resíduo e o filtro foram previamente pesados para posterior verificação da massa de compostos de candeia presentes na solução. Levou-se à estufa este grupamento por 24h em temperatura permanente de 100°C. Pesou-se novamente após as 24h para o cálculo da massa dos compostos de candeia que se transferiram à solução de acordo com a Equação 1, adaptada de Pavanello (2017):

Equação 1

$$\Delta m = m1 - m2$$

Δm : Massa dos compostos de candeia presente na solução;
m1: Massa inicial de resíduo de candeia+papel filtro;
m2: Massa do resíduo de candeia+papel filtro após filtragem e secagem.

Para obter-se as concentrações necessárias ao estudo, diluiu-se a Solução 0 para uso na etapa de lavagem ácida do biodiesel.

4.5.2 Ácido Ascórbico

O Ácido Ascórbico P.A. foi utilizado como antioxidante para o biodiesel, com adição diretamente ao mesmo na etapa de aquecimento para secagem, o qual permaneceu em agitação magnética por 30 minutos a 90°C.

4.5.3 Ácido Cítrico

O Ácido Cítrico P.A. foi utilizado como antioxidante para o biodiesel, com adição diretamente ao mesmo na etapa de aquecimento para secagem, o qual permaneceu em agitação magnética por 30 minutos a 90°C.

4.6 Lavagem Ácida do Biodiesel com adição dos Antioxidantes

Com o biodiesel livre de glicerina, iniciou-se o processo de lavagem, ou purificação, nesta etapa deu-se a adição dos antioxidantes. Para a lavagem ácida com a presença do antioxidante da candeia, a Solução 0 (2g/L) foi diluída em solução ácida de HCl pura, para que se chegasse nas concentrações desejadas (Tabela 6).

Tabela 6 - Diluição da Solução 0 (2g/L), volume de solução com antioxidante de candeia + volume de solução pura.

	Concentração (g/L)	Volume de Solução 0 (ml) + Solução HCl 0,5%(ml)
Resíduo de Candeia	1	50+50
	0,5	25+75
	0,33	16,5+83,5

O processo de purificação e adição dos antioxidantes deu-se da seguinte forma:

1. Em um funil de decantação, usou-se a 50%, relativo ao volume inicial de óleo de soja, da Solução 0 diluída na concentração desejada. Para uma amostra oriunda de 100ml de óleo, usou-se na lavagem 50ml de solução ácida. Este volume de ácido foi introduzido dividido em 5 parcelas iguais. A cada parcela introduzida, movimentou-se o funil e retirou-se a solução ácida.
2. E segunda etapa seguiu a dinâmica da primeira, porém com água destilada, com o intuito de remoção de resíduos do catalisador e metanol, além dos ácidos graxos livres.
3. Seguindo como nos procedimentos anteriores, esta etapa utilizou-se de solução saturada de NaCl (360g/L) para livrar o biodiesel da emulsão formada anteriormente.
4. Transferiu-se o biodiesel para um Becker, adicionou-se o ácido cítrico e/ou ascórbico e aqueceu-se o biocombustível a 90°C, mantiveram-se a temperatura e a agitação constantes por 30 minutos para diminuição do teor de água.

5. Filtrou-se o biodiesel para a retirada de resíduos que possam continuar presentes e armazenou-se em frasco âmbar por 24h em temperatura ambiente e protegido de luz. Após isso, as amostras encontravam-se prontas para análises.

As amostras prontas do biodiesel produzido, purificado e aditivadas com antioxidantes foram nomeadas conforme as concentrações dos antioxidantes, ilustradas conforme a tabela 7.

Tabela 7 – Nomenclatura das amostras conforme a concentração de antioxidantes.

Amostra	Concentração de Antioxidantes		
	Candeia (g/L)	Ácido Cítrico (%m/v)	Ácido Ascórbico (%m/v)
Can1 Ci0 As0	1	0	0
Can0 Ci0,1 As0	0	0,1	0
Can0 Ci0 As0,1	0	0	0,1
Can0,5 Ci0,05 As0	0,5	0,05	0
Can0,5 Ci0 As0,05	0,5	0	0,05
Can0 Ci0,05 As0,05	0	0,05	0,05
Can0,33 Ci0,033 As0,033	0,33	0,033	0,033

4.7 Avaliação de parâmetros de qualidade

4.7.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel via Rancimat (método EN 14112)

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN 14112, exigido pela resolução N°45 de 2014 da ANP, que indica o uso do equipamento de oxidação acelerada 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm®, Figura 20. A avaliação da estabilidade oxidativa nesta técnica se dá por meio da medida dos ácidos voláteis formados durante a oxidação. O software 873 Biodiesel Rancimat Control versão 1.1 está instalado no microcomputador e compila os dados gerados.



Figura 20 - Aparelho 873 Biodiesel Rancimat – Metrohm ®.

A medida do tempo de indução deu-se por meio de uma insuflação constante de oxigênio (10 L.h^{-1}) em amostras de 3g de biodiesel em um tubo de reação sob uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 21. Com o passar do tempo e o conseqüente aumento da oxidação, são gerados cada vez mais ácidos voláteis, que por sua vez, são direcionados a um compartimento do aparelho contendo água destilada e, através de um eletrodo, a condutividade elétrica é medida. A partir do momento em que ocorre o aumento intenso na condutividade elétrica, acontece um ponto de inflexão na curva, o tempo para chegar até esse ponto é chamado de período de indução.

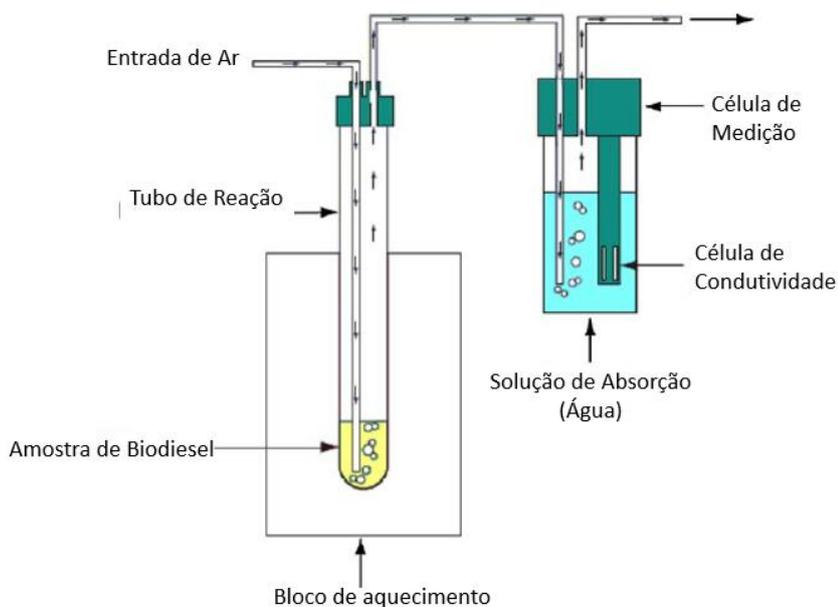


Figura 21 - Esquema do funcionamento do aparelho 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm®. Adaptado de Jaim & Sharma (2010).

Para verificação de que a amostra aditivada que obteve melhor tempo de indução e o biodiesel puro se encaixam em alguns dos parâmetros exigidos pela ANP 45 realizaram-se os ensaios a seguir, contidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de qualidade do biodiesel, métodos de avaliação e especificação de cada parâmetro.

Característica	Método	Especificação ANP N°45,2014
Massa específica a 20°C	NBR 7148	850-900 Kg.m ³
Cor	Visual	Amarelo
Aspecto	Visual	L.I.I.
pH	-	7,0±1
Teor de Éster	NBR 15764	Min. 96,5%
Ponto de Fulgor	ASTM D 56	Min 100°C
Teor de Água	ASTM D 6304 EN ISO 12937	Máx. 200 mg kg ⁻¹

Fonte: Adaptado de Boschen (2016).

4.7.2 Massa específica

Determinou-se a massa específica a 20°C por meio de densímetro Incoterm®, com graduação de 0,8 a 0,9 g/cm³ de acordo com a norma NBR 7148.

4.7.3 Teor de Éster

Utilizou-se o equipamento ERASPEC® para determinação do teor de éster. Houve a necessidade de diluir-se o biodiesel 10 vezes em diesel para que o equipamento tivesse eficiência na sucção da amostra, e o espectrofotômetro detectasse os picos de ésteres metílicos.

4.7.4 Ponto de fulgor

Realizaram-se os testes de ponto de fulgor no equipamento Pensky-Martens.

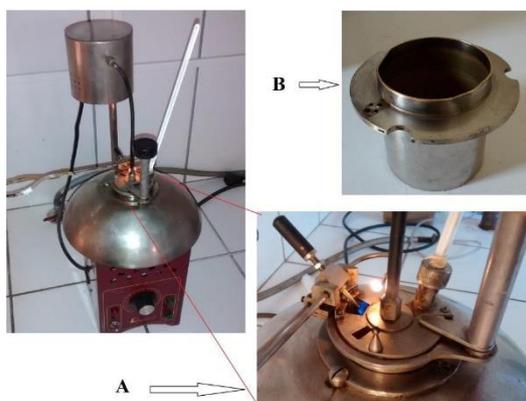


Figura 22 - Equipamento Pensky-Martens, a imagem A mostra o direcionamento da chama piloto para dentro da cuba e a imagem B mostra a cuba. Fonte: Pavanello (2017).

4.7.5 Cor e aspecto

Analisaram-se os parâmetros por meio de análise visual para que se determinasse a coloração e verificação da presença de impurezas.

4.7.6 Potencial hidrogeniônico (pH)

Tomaram-se as medidas do pH pelo pHmetro DIGIMED[®] modelo DM-20.

4.7.7 Teor de água

Determinou-se o teor de água a partir do método Karl Fischer por meio do equipamento 889 Coulometer da Metrohm[®].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração ácida do resíduo candeia

O resíduo de candeia macerado no ácido clorídrico e filtrado forneceu uma quantidade média de $2,0095 \pm 0,0126$ g para a solução a ser usada na lavagem do biodiesel. Essa quantidade foi mensurada a partir dos dados da Tabela 9, compilados na equação 1. Tomando a média de $10,0050 \pm 0,0029$ g de resíduo de candeia utilizados inicialmente e que $2,0095 \pm 0,0126$ g foram para a solução, obteve-se um aproveitamento de aproximadamente 20,01% dos compostos presentes no resíduo, se aproximando muito de Mori et al. (2010), quando encontraram para a composição química da candeia 20,89% de extrativos totais.

Tabela 9 – Massa de compostos retirados por extração ácida do resíduo de candeia.

Quantia de resíduo	Peso do Filtro	Resíduo+filtro (P.F.)	Extração de Compostos
10,0025g	1,3966g	9,4036g	1,9955g
10,0043g	1,4002g	9,3912g	2,0133g
10,0081g	1,4054g	9,3937g	2,0198g

P.F.= Pós-filtragem e secagem em estufa.

Segundo Pavanello (2017), esse fato ocorre devido a ação do ácido nas paredes celulares do vegetal, que se expandem (Figura 23) e liberam substâncias do metabolismo secundário.

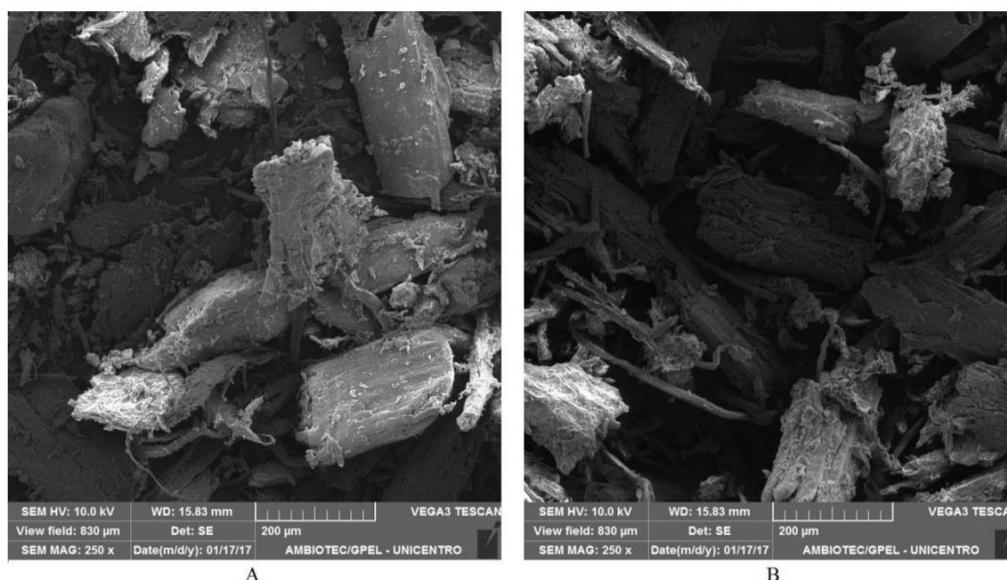


Figura 23 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do resíduo antes (A) e depois (B) da extração ácida. Fonte: Pavanello (2017).

5.2 Estabilidade Oxidativa

5.2.1 Biodiesel Puro

Com fins comparativos, uma amostra de biodiesel foi produzida seguindo a mesma metodologia, porém, sem qualquer adição de antioxidante. O seu tempo médio de indução a 110°C foi de $3,43 \pm 0,3816$ h (Tabela 10). Resultado que fica distante do exigido pela resolução 45 da ANP, que é de 8h, e da EN 14214, que é de 6h.

Tabela 10 - Tempo de indução a 110°C de amostras de biodiesel sem adição de antioxidantes.

Amostra	Tempo de Indução (h)
Biodiesel Puro 1	3,87
Biodiesel Puro 2	3,23
Biodiesel Puro 3	3,19
Média	$3,43 \pm 0,38$ h

Por não atender à especificação da estabilidade a oxidação, não é conveniente que o biodiesel sem antioxidantes seja armazenado por grandes períodos de tempo.

5.2.2 Biodiesel Aditivado com Antioxidantes

As respostas expressas em horas das sete amostras do biodiesel produzido, purificado e aditivado com antioxidantes utilizando o teste oxidação acelerada a 110°C do 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm®, estão apresentadas na Tabela 11 de acordo com os ensaios previstos pelo delineamento de misturas.

Tabela 11 – Tempo de indução a 110°C para as variáveis codificadas e suas concentrações de antioxidante de acordo com o delineamento de misturas.

Variáveis Codificadas			Concentrações			Tempo de Indução (h)				
A	B	C	Candeia (g/L)	Ác. Cítrico (% m/V)	Ác. Ascórbico (% m/V)	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3	Tempo Médio	Desvio Padrão
1	0	0	1	0	0	7,13	7,09	8,36	7,53	$\pm 0,72196$
0	1	0	0	0,1	0	5,52	5,60	5,61	5,58	$\pm 0,04933$
0	0	1	0	0	0,1	5,88	5,73	5,84	5,82	$\pm 0,07767$
0,5	0,5	0	0,5	0,05	0	11,79	11,92	11,78	11,83	$\pm 0,0781$
0,5	0	0,5	0,5	0	0,05	12,95	11,74	12,30	12,33	$\pm 0,60556$
0	0,5	0,5	0	0,05	0,05	5,78	5,76	5,70	5,75	$\pm 0,04163$
0,33	0,33	0,33	0,33	0,033	0,033	5,63	5,33	5,44	5,47	$\pm 0,15177$

Aplicando o delineamento experimental simplex-centroide nas médias foi possível obter a equação ajustada para o modelo cúbico especial em que as variáveis independentes codificadas foram A, B e C com termos lineares, de interação binária e ternária sendo Y a resposta em termos de tempo de indução (T.I.).

$$Y = + 7,526A + 5,576B + 5,816C + 21,113AB + 22,633BC^* + 0,200AC - 154,520ABC$$

Todos os termos da equação foram significativos em nível de 5% com exceção do termo BC, então realizou-se uma nova análise estatística para obtenção de nova equação:

$$Y = 7,5267A + 55,9333B + 58,3334C + 210,8000AB + 226,0000AC - 15428,9040ABC$$

Todos os termos da equação foram significativos em nível de 5% sem exceção. O modelo proposto apresenta valor de coeficiente de determinação (R^2) de 99,87%, o que mostra que a equação pode ser utilizada para fins preditivos. O termo da mistura ternária ABC apresentou coeficiente negativo, indicando contribuição negativa, ou seja, o aumento das concentrações pode influenciar com uma diminuição do tempo de indução.

A Figura 24 apresenta o Diagrama de Pareto, a utilização dessa ferramenta permite indicar quais as variáveis e interações tem influências na resposta e os efeitos estatisticamente importantes, sendo que os números ao lado de cada barra representam os valores estatísticos do teste t (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

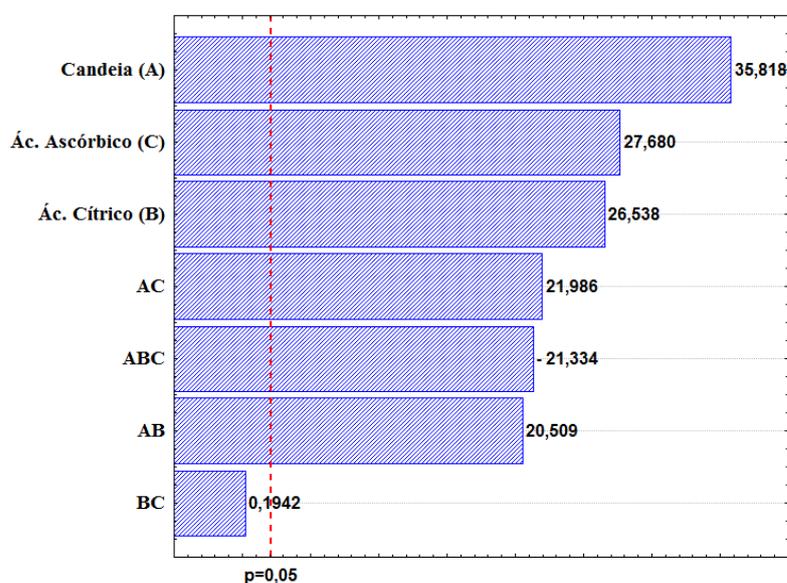


Figura 24 - Diagrama de Pareto, variáveis e interações que mais influenciam na resposta.

Todas as variáveis, exceto a interação BC, são importantes no modelo. Além disso, observou-se novamente que o termo ABC tem valor negativo, onde o aumento das concentrações pode favorecer a diminuição do tempo de indução.

A Figura 25 apresenta as curvas de nível da combinação entre as variáveis independentes para tempo de indução (h). Nela pode-se verificar que a região com o maior tempo de indução está situada entre os níveis codificados 0,3 a 0,6 de candeia e 0,4 a 0,6 de ácido ascórbico. A região da combinação indica que o aumento da concentração de candeia diminui o tempo de indução.

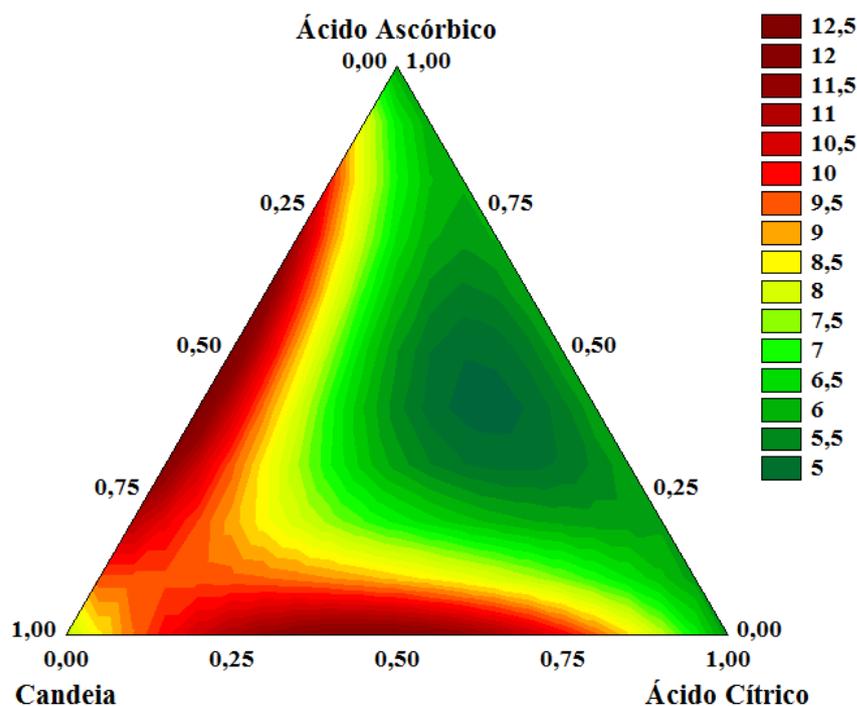


Figura 25 – Regiões de combinação entre as variáveis candeia, ácido cítrico e ácido ascórbico obtida pelo modelo matemático para tempo de indução de biodiesel.

A otimização do processo, utilizando o software Statistica, mostra a condição de cada variável para a melhor resposta, figura 26. O tempo de indução ótimo maximizado pelo modelo foi de 12,33 h para as concentrações, nos níveis codificados, de: 0,5 de candeia, 0 de ácido cítrico e 0,5 de ácido ascórbico. O modelo indica que o ácido cítrico não apresentou efeito sinérgico em conjunto com os outros dois antioxidantes.

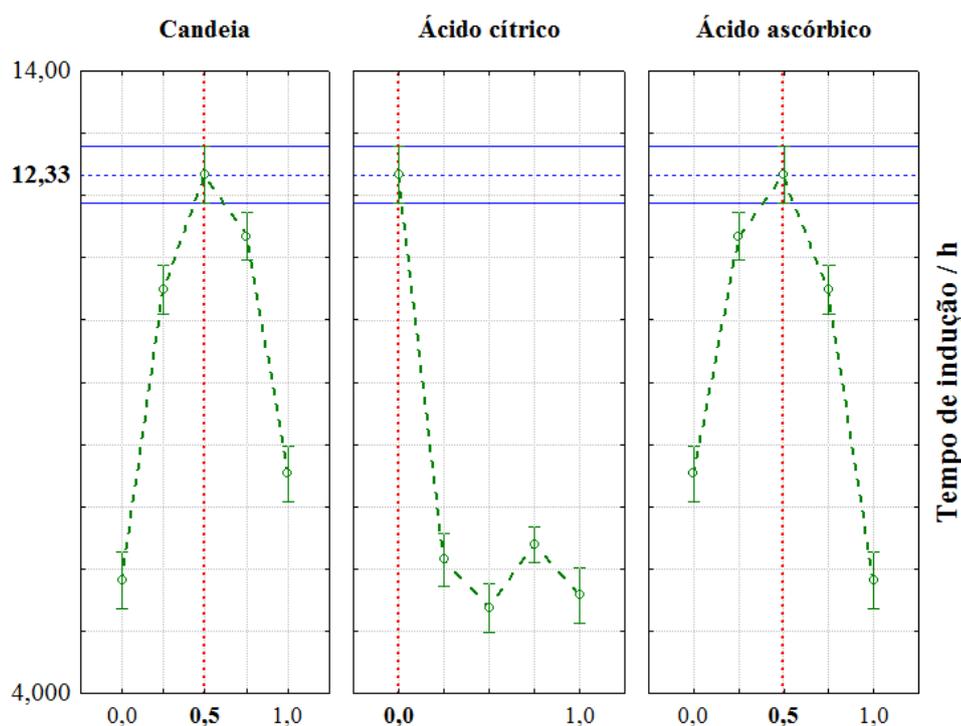


Figura 26 – Gráfico das concentrações ótimas das variáveis estudadas para maior tempo de indução pelo teste de aceleração oxidativa Rancimat.

Essa configuração proposta no modelo (Figura 26) foi testada e apresentou resultado de tempo de indução de $12,33 \pm 0,6$ h, tornando o modelo válido. Estas condições atingem os limites exigidos pela ANP 45 (8 horas) e EN 14214 (6 horas) e elevou o T.I. em aproximadamente 296% em relação ao biodiesel sem adição de antioxidantes.

As amostras, nomeadas anteriormente na Tabela 7, de acordo com a concentração de cada antioxidante, para facilitar o entendimento, apresentaram os tempos médios de indução contidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Amostras nomeadas e respectivos tempos de indução.

Amostra	Tempo de Indução (h)
Biodiesel Puro	$3,43 \pm 0,3816$
Can1 Ci0 As0	$7,5267 \pm 0,7220$
Can0 Ci0,1 As0	$5,5767 \pm 0,0493$
Can0 Ci0 As0,1	$5,8167 \pm 0,0777$
Can0,5 Ci0,05 As0	$11,83 \pm 0,781$
Can0,5 Ci0 As0,05	$12,33 \pm 0,6056$
Can0 Ci0,05 As0,05	$5,7467 \pm 0,0416$
Can0,33 Ci0,033 As0,033	$5,4667 \pm 0,1518$

A adição dos antioxidantes mostrou melhora na estabilidade oxidativa para todas as amostras em relação ao biodiesel puro. A amostra que apresentou menor tempo médio de indução (Can0,33 Ci0,033 As0,033), $5,4667 \pm 0,1518$ h, não atingiu os limites impostos pelas normas nacionais e internacionais, porém ela obteve uma melhora de 59,47% em comparação ao biodiesel puro.

A amostra “Can1 Ci0 As0”, aditivada apenas com a candeia, apresentou um resultado médio de $7,5267 \pm 0,722$ h, porém interessante na triplicada, onde dois ficaram próximos e um alcançou a norma da ANP, além de todas atenderem a EN 14214, melhorando, na média, em 119,24% comparado ao biodiesel produzido sem adição de antioxidantes. O resultado condiz com o encontrado por Pavanello (2017) que usando a mesma concentração de candeia, mesma metodologia de produção das amostras atingiu tempo de indução médio de 7,26h e é muito superior ao de Oliveira et al. (2014) que, usando extrato etanólico de óleo de candeia, atingiu tempos de indução médios de 1,64h e 1,71h. Usando resíduo de noz pecã (casca) Amaral; Schuster e Gallina (2016) alcançaram resultados expressivos, com uma concentração de 8g/L em extrato aquoso, atingiram uma média de 7,48h, e em extrato etanólico de concentração 5g/L atingiram 9,45h.

Os melhores resultados foram atingidos pelas amostras “Can0,5 Ci0,05 As0” e “Can0,5 Ci0 As0,05”, que alcançaram respectivamente tempos indução de $11,8300 \pm 0,0781$ h e $12,3300 \pm 0,6056$ h, superando a norma nacional e a internacional. Utilizando extratos de Alecrim, Orégano e Tomilho, Shimano (2012) obteve para a mistura de Tomilho+Orégano um T.I. de 8,37h, Tomilho+Alecrim um T.I. de 9,27h e Orégano+Alecrim um T.I de 9,03h. Isso mostra que a combinação de antioxidantes naturais é eficiente.

O tempo de indução é avaliado com base na condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) *versus* o tempo. O gráfico com as curvas dos maiores tempos de indução dos ensaios realizados de cada amostra é apresentado na figura 27.

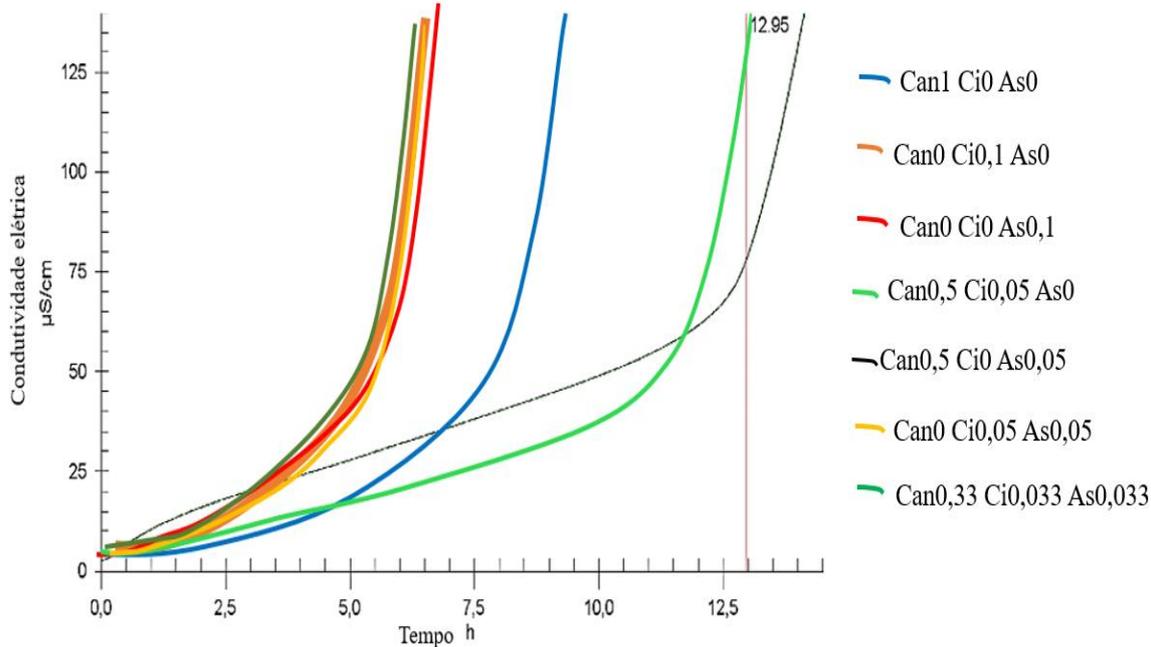


Figura 27 – Curvas da condutividade *versus* o tempo de indução para as amostras de biodiesel com os antioxidantes. Melhores resultados de cada mistura.

Presume-se que os flavonoides, cumarinas e tocoferóis presentes no resíduo de candeia foram os responsáveis pelo aumento na estabilidade oxidativa do biodiesel (MEDEIROS, 2013, SOARES e FABRI, 2011). Somado a isso, o ácido cítrico e ácido ascórbico, que isolados apresentaram menor capacidade de inibir o processo oxidativo, porém, por terem efeito sinérgico, combinados com o resíduo maximizaram o poder antioxidante do mesmo (BAILEY; SHAHIDI, 1996; KOBLITZ et al., 2010).

5.3 Caracterização do Biodiesel

Para verificar se o biodiesel apresentou variações significativas em suas propriedades, devido a não adicionar e adicionar antioxidantes, além da resistência a oxidação, caracterizaram-se, para alguns parâmetros exigidos pela ANP 45 (comparados, também, com os da EN 14214), o biodiesel puro (Tabela 13) e o que obteve maior tempo de indução, a mistura de 0,5 g/L de candeia e 0,05% m/V de ácido ascórbico (Tabela 14).

Tabela 13 - Testes físico-químicos do biodiesel puro.

Parâmetro	Exigência ANP 45	Resultado
Massa específica a 20°C	850 a 900 Kg.m ³	878,13 Kg.m ³
Cor	Amarelo	Amarelo
Aspecto	L.I.I.	L.I.I.
Ph	7±1	6,84
Teor de éster	96,5 % mín.	99,8%
Ponto de fulgor	100°C mín.	103,1° C
Teor de água	Máx. 200 mg kg ⁻¹	287,4 mg kg ⁻¹
Estabilidade Oxidativa a 110°C	Mín. 8h	3,43±0,38 h

Tabela 14 - Testes físico-químicos do biodiesel com mistura de 0,5 g/L de candeia e 0,05%*m/V* de ácido ascórbico.

Parâmetro	Exigência ANP 45	Resultado
Massa específica a 20°C	850 a 900 Kg.m ³	889,45 Kg.m ³
Cor	Amarelo	Amarelo
Aspecto	L.I.I.	L.I.I.
pH	7±1	6,97
Teor de éster	96,5% mín.	98,3%
Ponto de fulgor	100°C mín.	102,6° C
Teor de água	Máx. 200 mg kg ⁻¹	411,7 mg kg ⁻¹
Estabilidade Oxidativa a 110°C	Mín. 8h	12,33±0,60 h

Na Tabela 12 pode-se observar que além de não atender ao requisito da estabilidade à oxidação a 110°C, o que já era esperado em virtude de não serem usados antioxidantes, o biodiesel puro não atendeu ao teor de água da norma brasileira, pode-se explicar este fato devido a propriedade higroscópica do biodiesel, onde, no seu manuseio e envase a umidade presente no ar foi absorvida. Ele se mostrou conforme com as demais especificações analisadas da resolução n° 45 da ANP e na EN 14214.

A Tabela 13 mostra que a adição dos antioxidantes naturais no biodiesel promoveu um aumento significativo no tempo de indução da amostra, o que era esperado. Todos os parâmetros avaliados alcançaram o padrão mínimo exigido pela norma europeia. Porém, houve também um aumento no teor de água, além da propriedade higroscópica, isso se deve à adição do antioxidante, o que deixou esse parâmetro fora do máximo permitido pela ANP.

6 CONCLUSÕES

O resíduo da madeira de candeia mostrou uma ação antioxidante eficiente isolado ou misturas com ácido cítrico e ascórbico para uso no biodiesel.

O biodiesel puro, sem qualquer adição de antioxidantes, teve um tempo de estabilidade oxidativa médio de 3,43 horas. Os resultados mostraram que, em todas as combinações de antioxidantes utilizadas, a estabilidade oxidativa do biodiesel melhorou quando comparada com o biodiesel puro. A amostra enriquecida apenas com extrato do resíduo (1g/L) durante a lavagem ácida forneceu uma estabilidade oxidativa de $7,5267 \pm 0,722$ horas, melhorando a estabilidade do biodiesel puro, na média, em 119,24%. Os resultados mais expressivos foram atingidos pelas misturas de resíduo de candeia com ácido cítrico e com ácido ascórbico separados. Para concentrações de 0,5 g/L de resíduo e 0,05% m/V de ácido cítrico o tempo de estabilidade oxidativa foi de $11,8300 \pm 0,0781$ horas, já para concentrações de 0,5 g/L de resíduo e 0,05% m/V de ácido ascórbico o tempo foi de $12,3300 \pm 0,6056$ horas, ambas superando os limites impostos pela norma nacional (8h) e a europeia (6h).

Dos sete parâmetros para o biodiesel avaliados, apenas o teor de água não atendeu ao limite da norma nacional, isso se deve pela adição dos antioxidantes, e pelo manuseio das amostras, tendo em vista que o biodiesel é bastante higroscópico.

O uso do resíduo de candeia, combinado com os ácidos cítrico ou ascórbico, se mostrou viável como antioxidante, tanto na questão técnica (precisando aperfeiçoar quanto ao teor de água) quanto ambientalmente. O que é muito interessante, pois busca-se tornar a produção do biodiesel totalmente sustentável, sem a adição de antioxidantes sintéticos. O uso de resíduos, e sua agregação de valor, é bem visto na Política Nacional de Resíduos Sólidos, pois haverá a diminuição dos impactos ambientais relacionados a este tipo de resíduo.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização qualitativa e quantitativa do resíduo de candeia quanto ao(s) composto(s) antioxidantes presentes;
- Aperfeiçoamento da técnica de extração dos antioxidantes do resíduo;
- Otimizar um processo produtivo deste antioxidante natural;
- Caracterização em mais parâmetros do biodiesel após a adição do antioxidante.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHEAMPONG, M. et al. In pursuit of Sustainable Development Goal (SDG) number 7: Will biofuels be reliable? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 7, p. 0–1, 2016.

ACHKAR, M. T.; NOVAES, G. M.; SILVA, M. J. D.; VILEGAS, W. Propriedade Antioxidante de Compostos Fenólicos: Importância na Dieta e na Conservação de Alimentos. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v.11, n2, p. 398-406, Dez, 2013.

ACHTEN, W. M. J. et al. Jatropha bio-diesel production and use. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 1063–1084, 2008.

ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. **Obtenção e Caracterização FísicoQuímica do Biodiesel de Canola**. João Pessoa – PB, 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba.

ALTOÉ, T. F. **SUSTENTABILIDADE DE PLANTAÇÕES DE CANDEIA (Eremanthus erythropappus (DC.) MacLeish) NA PRODUÇÃO E QUALIDADE DE ÓLEO ESSENCIAL LAVRAS – MG**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2012.

AMARAL, A.P. do.; SCHUSTER, G.C.; GALLINA, A.L. **Avaliação do extrato da casca de noz pecã como antioxidante para o biodiesel de soja**. VI Jornada de iniciação científica e tecnológica. UFFS. Chapecó, 2016.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n.1, p. 232-240, 2007.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº45 de 25/08/2014 DOU 26/08/2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 10/12/2016.

ASIA BIODIESEL RECYCLE LTD .A08, 13/F, Wing Hin Factory Building, 33 Ng Fong

Street, San Po Kong, KLN, H.K.,Disponível em <<http://www.asiabiodiesel.hk/Biodiesel.html>>Acesso em 15/11/2016

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química**. 968 p. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K. AND SAMMAN, S. Phenolic compounds in plant and agri-industrial byproducts: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem*, 99, 191-203. 2006.

BAILEY, A. E.; SHAHIDI, F.; Bailey's Industrial Oil and Fat Products. *WileyInterscience*. v. 3, p.434-438, 1996.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Food Chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 2 ed., 1999.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC/USP, 1999. 120p.

BONIN, C., LAL, R. **Agronomic and ecological implications of biofuels**. Adv Agron 2012;117:1–50.

BORSATO, D. et al. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726–1731, 2010.

BOSCHEN, N. **ESTUDO DA APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL PARA BIODIESEL E ÓLEO DE SOJA**. [s.l.] Universidade Estadual do Centro Oeste, 2016.

BRASIL. Política Nacional de Resíduo Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 de agosto de 2010.

BUENO, L. DE S. R. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO VEGETAL SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES DO BIODIESEL**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2009.

BUYX, A.M., TAIT, J. Biofuels: ethics and policy-making. *Biofuels*, **Bioprod Bioref** **2011;5:631–9**.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. VAN. BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

CARLOS, A. NOGUEIRA JR., FILIPE X. FEITOSA, FABIANO A. N. FERNANDES, RÍLVIA S. SANTIAGO, HOSIBERTO B. DE SANT’ANA. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55 (11), pp 5305–5310.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidade e uso da madeira**. Brasília: EMBRAPA-CNPQ, 1994. 640p.

CASAGRANDE, M. **Caracterização e Quantificação de Antioxidantes em Microemulsão A/O de Biodiesel por Eletroforese Capilar e Voltametria**. 2012. 82p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

CASTRO, A.M.; PEREIRA JR. N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Revista Química Nova*. v. 33, n.1, p. 181-188, São Paulo, 2010.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 5, p. 169–186, 2006.

CUTIMBO, M.C., ARO, J.M., VIVANCO, Z.L.T. Oxidative stability of soybean oil with antioxidant addition of Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) during potato frying. *Rev. Investig. Altoandin*. Vol 18 Nro 4 395 – 402. 2016.

DALL’AGNOL, A. **Por que fazemos biodiesel de soja**. Disponível em:

<<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>>. Acesso em: 12 nov. 2016.

DANTAS, H. J., Candeia, R. A.; Conceição, M. M., Silva, M. C. D., Santos, I. M. G. e Souza, A. G.. **Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etilico de Algodão**. LCLBio, Departamento de Química, CCEN, UFPB, Campus I, João Pessoa, PB. Departamento de Química, CCET, UFRN, Natal, RN. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 2006

DE OLIVEIRA, R. S.; DA SILVA, E. A.; RODRIGUES, P. R. P.; SOUZA, S. N. M. Avaliação da Ação Antioxidante de Produtos Naturais no Biodiesel B100 (Glycine Max), **Engevista**, v.16, n.3, p.410-419, Set. 2014.

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

DORADO, M. P. et al. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. v. 82, n. x, p. 1311–1315, 2003.

DUNN, R. O., 2002. Low temperature flow properties of vegetable oil/co solvent blend diesel fuels. *Journal American Oil Chemists' Society*. 79 (7): 709-715

ENCINAR, J. M. et al. Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L . Oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2927–2931, 1999.

EPE, E. DE P. E. (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015**Rio de JaneiroEPE, , 2016.

FARIA, I.D., PEIXOTO, M., MORAIS, P., DE SOUZA, R. B. L. A Utilização de Óleo Vegetal Refinado como Combustível - Aspectos Legais, Técnicos, Econômicos, Ambientais e Tributários. **Textos para discussão**. n. 73. Centro de Estudos da Consultoria do Senado Federal. Brasília, DF. 2010.

FARIAS, A.C.M. **Análise da Lubricidade do Biodiesel Braileiro de Ésteres Etilicos de Soja e Girassol**. 2001. DISSERTAÇÃO de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

FELDMANN, K.A. Cytochrome P450s as genes for crop improvement. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 4, p. 162-167, 2001.

FERNANDES, A. et al. Study of the environmental and technical performance of a diesel engine with the alternative use of biofuel obtained from the reutilization of vegetable oil. **Procedia CIRP**, v. 7, p. 335–340, 2013.

FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. **Química Nova**, v.32 n.1, p.106-111, Dez. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S.; SCABIO, A. BIODIESEL DE SOJA – TAXA DE CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA E CONSUMO EM GERADOR DE ENERGIA. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

FOCKE, W. W. et al. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 94, p. 227–233, 2012.

GALLINA, A. L. **Uma Alternativa Sustentável para a Produção de Biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. 105p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Guarapuava, PR.

GARCIA, C., M.; **Transesterificação de óleos vegetais**. (Dissertação) – Mestrado em Química. UNICAMP, 2006.

GERPEN, J., V.; **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology. Vol. 86, 1097–1107, 2005.

GOIELLI, L. A. Óleos e Gorduras Vegetais: Composição e Tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, p. 211–232, 1996.

GONZALES, A.D.F.; VITAL, A.V.D.; LIMA, J. M.; RODRIGUES, M.B.S. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. **Revista Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente**, Aracaju, v.1,n2,p.41-52, fev.2013.

GRAY D. **Increasing security and reducing carbon emissions of the us transportation sector: transformational role for coal with biomass.** Darby, Pennsylvania: DIANE Publishing; 2010.

HALL D.O. BARNARD G.W. MOSS P. **Biomass for energy in the developing countries: current role, potential, problems, prospects.** Elsevier; 2013.

HOLANDA, A.; BRASIL. Congresso Câmara dos Deputados. Biodiesel e inclusão social. 200 p, Brasília: Câmara dos Deputados. Coordenação de Publicações, 2004.

ITO, N., FUKUSHIMA, S., & TSUDA, H. Carcinogenicity and modification of the carcinogenic response by BHA, BHT, and other antioxidants. **CRC Critical Reviews in Toxicology**, 15(2), 109-150. 1985.

KAYGUSUZ K. **Energy for sustainable development: a case of developing countries.** **Renew Sustain Energy Rev** 2012;16:1116–26.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669–677, 2007.

KOBLITZ, B. M.G.; SANTANA, S. A.; COSTA, S. R.; SILVIA, C. L. M.; Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Semina: Ciências Agrárias*. v. 31, p. 669-682, 2010.

KUMAR, M. V.; BABU, A. V.; KUMAR, P. R. The impacts on combustion , performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine. **Alexandria Engineering Journal**, 2017.

LEE, S.W., HERAGE, T. AND YOUNG, B. Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel. *Fuel* 2004; 83(11):1607 1613

LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira; LEAL, Manoel Régis L. V.. O biocombustível no Brasil. **Novos estud. - CEBRAP**, São Paulo , n. 78, p. 15-21, July 2007 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-33002007000200003&lng=en&nrm=iso>. access on 19 Nov 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-33002007000200003>.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p.1596-1608, Jul. 2009.

LOMANOCO, D.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; MOTA, J. P. F.; COSTA Jr, A. E.; MAZZETTO, S. E.; *Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid*. *Fuel*. Vol. 97, 552–559, 2011.

LONGHI, P. R. et al. ESTUDO DE CASO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA MADEIRA DE CANDEIA NO SUL DE MINAS GERAIS. **Floresta**, v. 39, p. 555–570, 2009.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/> Acesso em: 13/11/2016.

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.

MEDEIROS, M. L. DE. *Extrato de alecrim (Rosmarinus officinalis L.): um antioxidante eficiente para uso no biodiesel*. Tese de doutorado UFPB/CCEN.- João Pessoa, 2013.

MEDINA-JUAREZ LA, GAMEZ-MEZA N. **Effect of refining process and use of natural antioxidants on soybean oil**. In: Ng T, editor. Soybean: Biochemistry, Chemistry and Physiology, InTech;2011.p.435-462.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de

Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual de Quim.**, v.5, n.1, p.63-73, Jan. 2013.

MILAZZO, M. F. et al. Sustainable soy biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 806–852, 2013.

MONDANI, F. et al. Evaluation of greenhouse gases emission based on energy consumption in wheat Agroecosystems. **Energy Reports**, v. 3, p. 37–45, 2017.

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Caracterização anatômica, química e física da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish). *Cerne*, Lavras, v. 16, n. 4, p. 451-456, out./dez. 2010.

MOSER, B. R. et al. Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel. v. 109, p. 17–24, 2007.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1 -2, p. 95-111, 2004.

PARENTE, E. J. DE S. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. 1. ed. Fortaleza, CE: Unigráfica, 2003.

PAVANELLO, G. P. **APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL EM BIODIESEL**. [s.l.] Universidade Estadual do Centro Oeste, 2017.

PEDRALLI, G. Estrutura diamétrica, vertical e análise do crescimento da “Candeia” (*Vanillosmopsis erythropappa* Schult. Bip) na Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto – MG. **Revista Árvore**, v.21, n.2, p.301 -306, 1997.

PEDROLI B, ELBERSEN B, FREDERIKSEN P, GRANDIN U, HEIKKILÄ R, KROGH PH. Is energy cropping in Europe compatible with biodiversity?–Opportunities and threats to biodiversity from land-based production of biomass for bioenergy purposes. **Biomass-Bioenergy** 2013;55:73–86.

PICOLI, B. F. DE. **No Title**. [s.l: s.n.].

POPP, A. ROSE S.K. CALVIN, K., VAN VUUREN, D.P, DIETRICH, J.P., WISE, M. Land-use transition for bioenergy and climate stabilization: model comparison of drivers, impacts and interactions with other Land use based mitigation options. **Clim Change** 2014;123:495–509.

QUADROS, D. P. C. DE et al. Artigo Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376–384, 2011.

RAMALHO, V., C.; JORGE, N.; *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. Química Nova. Vol. 29. No. 4, 755-760, 2006.

RAWAT, D. S. et al. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643–655, 2015.

RICE-EVANS, C.A. MILLER N.J. SAMPSON J. CANDEIAS L.P. BRAMLEY P.M. **Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls**. FEBS Lett 384:240–2. 1996.

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

ROSA, M. D. F. et al. **Valorização de resíduos da agroindústria** II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. **Anais...**Foz do Iguaçu, PR: 2011

SANTOS, F. F. P. DOS. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2013.

SCABURI, G.R.; **Projeto de coleta de óleo de cocção para reciclagem no município de Frederico Westphalen - RS**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) Universidade Federal de Santa Maria, UFSM. Frederico Westphalen, RS.

SCOLFORO, J. R. S. OLIVEIRA, A. D.; DAVIDE, A. C.; SILVA, C. P. C.; ANDRADE, I.

- S. CAMOLESI, J. F.; BORGES, L. F. R.; PAVAN, V. M. M. **O manejo da candeia nativa**. Lavras: Editora UFLA, 2008. 44 p.
- SCOLFORO, J.R.S; OLIVEIRA, A.D.de; DAVIDE, A.C.; MELLO, J.M.de; ACERBI JUNIOR, F. W. **Manejo sustentável da candeia (Eremanthus erythropappus (DC.) McLeishe Eremanthus incanus (Less.)** Manual completo. Lavras. UFLA-FAEPE. 350p. 2002.
- SHIMANO, M.Y.H. Ação antioxidante de extratos de especiarias e suas misturas binárias e ternárias sobre a estabilidade oxidativa do óleo de soja. Dissertação (Mestrado). ESALQ, Piracicaba, 2012.
- SILVA, M. M. E. **Torrefação de biomassa residual proveniente da extração de óleo essencial de candeia**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2015.
- SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.
- 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.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- SRITHAR, K. et al. Experimental investigations on mixing of two biodiesels blended with diesel as alternative fuel for diesel engines. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 29, n. 1, p. 50–56, 2017.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 23, 2000.
- STALIKAS, C. D. Extraction, separation and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 3268-3295, 2007.

TALCOTT, S. T.; DUNCAN, C. E.; POZO-INSFRAN, D. F.; GORBET, D.W. Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts. **Food Chemistry**, v. 89, 77-84, 2005.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, v. 12, p. 17–40, 2010.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos Graxos Naturais: Importância e Ocorrência em Alimentos. *Química Nova* 19 (4), 1996.

VELASCO, M. G.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G. Novos indicadores para a avaliação de impactos sócio ambientais da inovação tecnológica em agroindústrias de reaproveitamento de resíduos. Aplicação na agroindústria de coco. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, p. 32–44, 2014.

WILLIAMS, C.A.; GRAYNER, R.J.; Anthocyanins and other flavonoids. **Natural products Reports**, v.21, p.539-573, 2004

YASIN, M. H. M. et al. Study of diesel-biodiesel fuel properties and wavelet analysis on cyclic variations in a diesel engine. **Energy Procedia**, v. 110, n. December 2016, p. 498–503, 2017.

ZHENG, W., WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal of Agricultural and Food chemistry**. 49(11), 5165-5170. 2001.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; XU, S. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method. **Fuel**, v. 184, p. 808–814, 2016.