

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS**  
**PROJETO DE CURSO (IQWX01)**

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO DE EXTRATOS NATURAIS NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA**

Aluna: Juliana Meneguete dos Santos

Orientadora: Eliane D'Elia

Fevereiro 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO DE EXTRATOS NATURAIS NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DO BODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA**

Juliana Meneguete dos Santos

Projeto de curso apresentado com exigência para a conclusão do curso de Química Com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

**TÍTULO: AVALIAÇÃO DA AÇÃO DE EXTRATOS NATURAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA.**

**ALUNA: JULIANA MENEGUETE DOS SANTOS**

**ORIENTADORA: ELIANE D'ELIA, DQI – INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRJ**

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, considerado uma excelente alternativa para substituição total ou parcial do diesel de petróleo. Durante a estocagem, o produto fica suscetível a processos de oxidação e, portanto necessita da adição de substâncias que retardem essas reações. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a ação antioxidante de alguns extratos aquosos e etanólicos de produtos naturais no biodiesel B100 produzido a partir do óleo de fritura doméstico. Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados pelo método do Rancimat na temperatura de 110 °C. Nenhum dos extratos aquosos foi solúvel no biodiesel, portanto não puderam ser testados. Foram avaliados os extratos etanólicos do farelo de soja, café-arábica torrado, café-arábica verde, casca de café-arábica, cevada, casca de cebola, casca de alho, carqueja, erva mate, urucum e resíduo da viticultura para vinificação em branco (bagaço e engaço de uvas tintas), para efeito de comparação, foi utilizado o antioxidante sintético (TBHQ) terc-butil-hidroquinona. O TBHQ, em concentração de 3000 ppm, confere 7,4 h de estabilidade oxidativa. Com exceção do extrato de casca de alho, todos os demais aumentaram a estabilidade à oxidação em concentração de 5000 ppm no biodiesel. Os melhores resultados foram de 3,7 h e 4,7 h, da carqueja e casca de cebola, respectivamente. Em concentração de 10000 ppm houve o aumento para 4,1 h e 5,1 h desses dois extratos, respectivamente. O aumento da temperatura para 70 °C no processo de extração do chá de carqueja e da casca de cebola fez diminuir a ação antioxidante dos extratos, provavelmente devido à degradação de alguns compostos importantes. Os resultados indicam o extrato etanólico da casca de cebola, produzido em temperatura ambiente, como o mais eficiente antioxidante para o biodiesel.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de viver com saúde e poder alcançar essa conquista.

Aos meus pais e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos, de dentro e fora da universidade, que me deram força e suporte a todo tempo para a conclusão desta etapa da graduação.

Ao Instituto de Química da UFRJ e a todos os professores do curso de Química com Atribuições Tecnológicas que não só me transmitiram conhecimento, mas sempre me incentivaram durante toda a faculdade.

A aluna e amiga de graduação e do LABEE- Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica, Michelle André da Silva, pela serenidade e auxílio durante o desenvolvimento desse projeto.

Ao professor Luiz Antonio d'Ávila por me receber e permitir usar as dependências e equipamentos do Laboratório de Combustíveis e derivados do petróleo da Escola de Química/UFRJ - LABCOM para diversos experimentos utilizados neste projeto.

Aos pesquisadores e técnicos do LABCOM, em especial Cristiane Gimenes, pela amizade e auxílio em diversas etapas e técnicas utilizadas neste projeto.

A minha orientadora Eliane D'Elia pela confiança, pela orientação e por ter tornado possível a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS .....	13
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	14
3.2 PRODUÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS .....	16
3.2.1 Extratos aquosos 10% massa por volume por infusão .....	16
3.2.2 Extratos etanólicos 10% massa por volume à temperatura ambiente .....	17
3.2.3 Extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos a 70°C.....	18
3.3 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL .....	19
3.4 TEOR DE ÉSTER DO BIODIESEL .....	20
3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	20
3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) .....	20
3.4.3 Cromatografia Gasosa (CG).....	21
3.5 ASPECTO DO BIODIESEL.....	22
3.6 FENÓIS TOTAIS – MÉTODO FOLIN-CIOCALTEU .....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Caracterização do Biodiesel .....	24
4.2 Determinação da estabilidade oxidativa por análises pelo método RANCIMAT .....	26
4.3 Dosagem de Fenóis pelo métodos de Folin-Ciocalteu.....	30
5. CONCLUSÕES .....	33
6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática de um aglomerado de partículas de emissão de diesel. Fonte: Guimarães, 2004. ....	2
<b>Figura 2:</b> Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel (perfil nacional). Fonte: ANP, 2016.....	4
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação que converte TAG em biodiesel e glicerol. Fonte: DENNIS,Y.C. <i>et al</i> , 2010.....	5
<b>Figura 4:</b> Reação de saponificação que ocorre entre ácidos graxos livres e o catalisador básico. Fonte: DENNIS,Y.C. <i>et al</i> , 2010. ....	5
<b>Figura 5:</b> Reação de hidrólise dos triacilgliceróis. Fonte: DENNIS,Y.C. <i>et al</i> , 2010. ..	6
<b>Figura 6:</b> Forma geral da reação entre ácidos graxos livres e álcool formando biodiesel por catálise ácida. Fonte: DENNIS,Y.C. <i>et al</i> , 2010. ....	6
<b>Figura 7:</b> Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica, onde: RH – ácido graxo insaturado; R• - radical livre; ROO• - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido. Fonte: FARMER, <i>et al</i> , 1942 .....	9
<b>Figura 8:</b> Mecanismo geral de ação para os antioxidantes fenólicos, onde: ROO• e R• - radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A• - radical inerte. Fonte: FRANKEL, 1980. ....	10
<b>Figura 9:</b> Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos. Fonte: RAMALHO, V.C., <i>et al</i> , 2006. ....	11
<b>Figura 10:</b> Esquema geral do funcionamento do RANCIMAT. Fonte: Antoniassi, 2001. ....	12
<b>Figura 12:</b> Etapa de separação na produção de biodiesel, após 24 h de repouso, mostrando as duas fases formadas. ....	16
<b>Figura 13:</b> Biodiesel final obtido após secagem e filtração.....	16
<b>Figura 14:</b> Equipamento utilizado para as análises de estabilidade à oxidação do biodiesel – RANCIMAT da Metrohm. ....	19
<b>Figura 15:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel utilizado neste projeto. ....	24
<b>Figura 16:</b> Cromatograma, obtido por CLAE, do biodiesel de fritura.....	25
<b>Figura 17:</b> Gráfico da curva analítica para o ensaio de Folin-Ciocalteu, com a respectiva equação da reta obtida por regressão linear.....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Frações básicas do refino do petróleo. Fonte: Valle, 2007. ....	1
<b>Tabela 2:</b> Massas dos produtos naturais triturados e volume de água deionizada correspondente para a produção de extratos aquosos 10% (m/v) de extrato. ....	17
<b>Tabela 3:</b> Massas dos produtos naturais triturados e volume de etanol correspondente para a produção de extratos etanólicos 10% massa por volume à temperatura ambiente.....	18
<b>Tabela 4:</b> Massas dos produtos naturais triturados e volume de etanol correspondente para a produção de extratos etanólicos 10% (m/v) a 70°C.....	19
<b>Tabela 5:</b> Condições empregadas na análise de biodiesel para a determinação dos percentuais de MAG, DAG, TAG (ASTM D 6584, 2013).....	21
<b>Tabela 6:</b> Condições empregadas na análise de biodiesel para a determinação do percentual de EsMAG por CG.....	21
<b>Tabela 7:</b> Massas, em gramas, de extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos à temperatura ambiente utilizadas para dosagem de fenóis pelo método Folin-Ciocalteu. ....	23
<b>Tabela 8:</b> Massas, em gramas, dos extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos à temperatura de 70°C utilizadas para dosagem de fenóis pelo método Folin-Ciocalteu. ....	23
<b>Tabela 9:</b> Limites de especificação vigentes pela norma ANP nº 45/2014 para biodiesel.....	25
<b>Tabela 10:</b> Caracterização da amostra final de biodiesel, utilizando óleo de fritura doméstico como matéria prima, pelos parâmetros de aspecto, teor de éster e estabilidade a oxidação.....	25
<b>Tabela 11:</b> Valores do tempo de estabilidade a oxidação por análises pelo método RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição do antioxidante sintético TBQH em concentrações de 2000 ppm, 3000 ppm e 5000 ppm. ....	26
<b>Tabela 12:</b> Valores do tempo de estabilidade à oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente com tempos de preparo de 2 e 24 h.....	27
<b>Tabela 13:</b> Valores do tempo de estabilidade a oxidação pelo método RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente em concentração de 5000 ppm. ....	28

<b>Tabela 14:</b> Valores do tempo de estabilidade à oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente em concentração de 10000 ppm. ....	28
<b>Tabela 15:</b> Valores do tempo de estabilidade a oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos a 70°C em concentração de 10000 ppm. ....	29
<b>Tabela 16:</b> Valores obtidos a partir da leitura a 765 nm dos padrões de concentração para o ensaio de Folin-Ciocalteu. ....	30
<b>Tabela 17:</b> Valores de absorvância, a 765nm, obtidos dos extratos etanólicos 10% (m/v) – obtidos à temperatura ambiente – e concentrações de fenóis totais calculadas a partir da equação da reta, $y = 0,0103x - 0,0011$ , obtida pela curva analítica. ....	31
<b>Tabela 18:</b> Valores de absorvância a 765nm obtidos dos extratos etanólicos 10% (m/v) – obtidos à 70 °C – e concentrações de fenóis totais calculadas a partir da equação da reta, $y = 0,0103x - 0,0011$ , obtida pela curva analítica. ....	32

## LISTA DE SIGLAS

- **ANP**- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- **Anfavea**- Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
- **BHA** - hidroxianisolbutilato
- **BHT** - hidroxitoluenobutilato
- **CNPE** - Conselho Nacional de Política Energética
- **CG** - cromatografia gasosa
- **DAG** - diacilglicerol
- **EsMAG** - ésteres metílicos de ácidos graxos
- **FID** - Detector de ionização de chama
- **GLP** – Gás liquefeito de petróleo
- **CLAE** – cromatografia líquida de alta eficiência
- **LABCOM** - Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo/ UFRJ.
  
- **LABEE** – Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica/ UFRJ.
- **MAG** - monoacilglicerol
- **MP** – Material Particulado
- **MSTFA** - n-metiltrimetilsililtrifluoroacetamida
- **PG** – propilgalato
- **QVA** – querosene de aviação
- **QI** – querosene de iluminação
- **RMN<sup>1</sup>H** - ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- **TAG** - triacilglicerol
- **TBHQ** - terc-butilhidroxiquinona

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em proporções variáveis, contendo impurezas como os compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, podendo ainda conter sedimentos e água salgada. O óleo bruto é praticamente inutilizável e o refino é o conjunto das operações e procedimentos industriais empregados para tratar e transformar o petróleo bruto em produtos acabados (VALLE, 2007)

A destilação do óleo e sua separação em diferentes cortes e frações é a primeira etapa do processo de refino. Um resumo da grande variedade dos seus derivados, a partir de frações do petróleo, estão apresentados na Tabela 1 (VALLE, 2007).

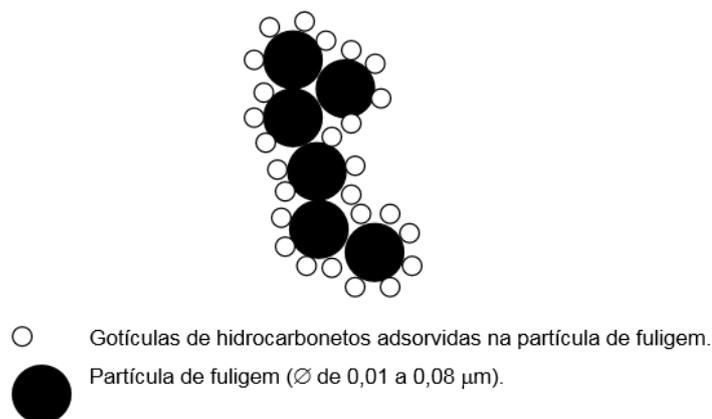
**Tabela 1:** Frações básicas do refino do petróleo. Fonte: Valle, 2007.

<b>Fração</b>	<b>Uso</b>
Gás residual	- Combustível de refinaria - Matéria-prima petroquímica (etileno)
Gás liquefeito	- Combustível doméstico e industrial - Matéria-prima para petroquímica - Obtenção de gasolina de aviação - Veículo propelente para aerossóis
Nafta	- Gasolina automotiva e de aviação - Matéria-prima para petroquímica - Produção de solventes industriais
Querosene	- Querosene de jato (QAV) - Querosene de iluminação (QI) - Parafinas para a produção de detergentes
Gasóleo atmosférico	- Combustíveis para motores diesel (óleo diesel) - Combustível doméstico e industrial - Matéria-prima petroquímica (gasóleo petroquímico)
Gasóleo de vácuo	- Carga para craqueamento (gasolina e GLP) - Produção de lubrificantes (subproduto: parafinas) - Matéria-prima para petroquímica
Resíduo de vácuo	- Óleo combustível - Asfalto (pavimentação e isolamento) - Lubrificantes de alta viscosidade - Coque de petróleo

O desenvolvimento da economia e da sociedade mundiais do século XX reconheceu no petróleo a sua principal energia. A indústria petrolífera foi pioneira e paradigma das inovações-chaves da moderna organização industrial do século XX. Entretanto, as mudanças no cenário mundial pós-crise do petróleo desencadearam a ação de fatores que tendem, em longo prazo, a alterar profundamente a função energética do petróleo na matriz energética mundial (ARSLAN, 2011)

O diesel ou óleo diesel é um combustível derivado do petróleo. É uma fração obtida do gasóleo, sendo uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de  $C_{12}$  a  $C_{20}$ , predominantemente alifáticos, olefínicos, cicloparafínicos e aromáticos, tendo também quantidades variáveis de enxofre e aditivos em sua composição. A combustão do diesel dentro do motor não é completa, gerando emissões que saem do escapamento dos veículos compostas por gases, vapores e material particulado. Essas emissões são um grave problema ambiental mundial. Governos de vários países vêm estudando os efeitos derivados da inalação desses compostos provenientes dessa combustão incompleta nos motores de caminhões, ônibus e veículos utilitários movidos pelo combustível (GUIMARÃES, 2004)

No material particulado (MP), se encontra uma classe de poluentes constituídas de poeiras, fumaças e todo o tipo de material sólido e líquido que, devido ao pequeno tamanho, mantém-se suspenso na atmosfera (DRUMM, 2014). Mais do que 95% destes particulados sólidos é menor do que 1 micrômetro de tamanho ( $1 \mu\text{m}$ ), o que facilita a sua inalação e penetração nos pulmões. Os Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares ficam adsorvidos nestes particulados (Figura 1) (GUIMARÃES, 2004).



**Figura 1:** Representação esquemática de um aglomerado de partículas de emissão de diesel. Fonte: Guimarães, 2004.

Os gases e vapores constituintes incluem o Monóxido de Carbono, o Dióxido de Carbono, Óxidos Nítricos, Óxidos Sulfurosos, e diversos hidrocarbonetos. Sobre o efeito dessas substâncias na saúde e meio ambiente, podemos destacar: (GUIMARÃES, 2004):

*Monóxido de carbono (CO)*: conhecido pelo seu efeito letal quando inalada, pois combina com a hemoglobina do sangue, diminuindo a capacidade de oxigenação do cérebro, do coração e de outros tecidos orgânicos.

*Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>)*: podem provocar irritação e constrição das vias respiratórias, diminuem a resistência orgânica, participam do desenvolvimento do enfisema pulmonar. À semelhança dos hidrocarbonetos, se envolvem, de forma ativa, nas reações fotoquímicas que dão origem ao "smog fotoquímico". O dióxido de nitrogênio em contato com o vapor d'água transforma-se em ácido nítrico podendo estar presente na chuva ácida.

*Óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>)*: se absorvidos pelo trato respiratório superior podem provocar tosse, sensação de falta de ar, respiração ofegante, rinofaringites, diminuição da resistência orgânica às infecções, bronquite crônica e enfisema pulmonar. A ação dos óxidos de enxofre ocorre a nível local, regional e continental. Ao reagir na atmosfera propicia a formação de partículas de ácido sulfúrico e de sais de sulfato, podendo, também, participar na composição da chuva ácida.

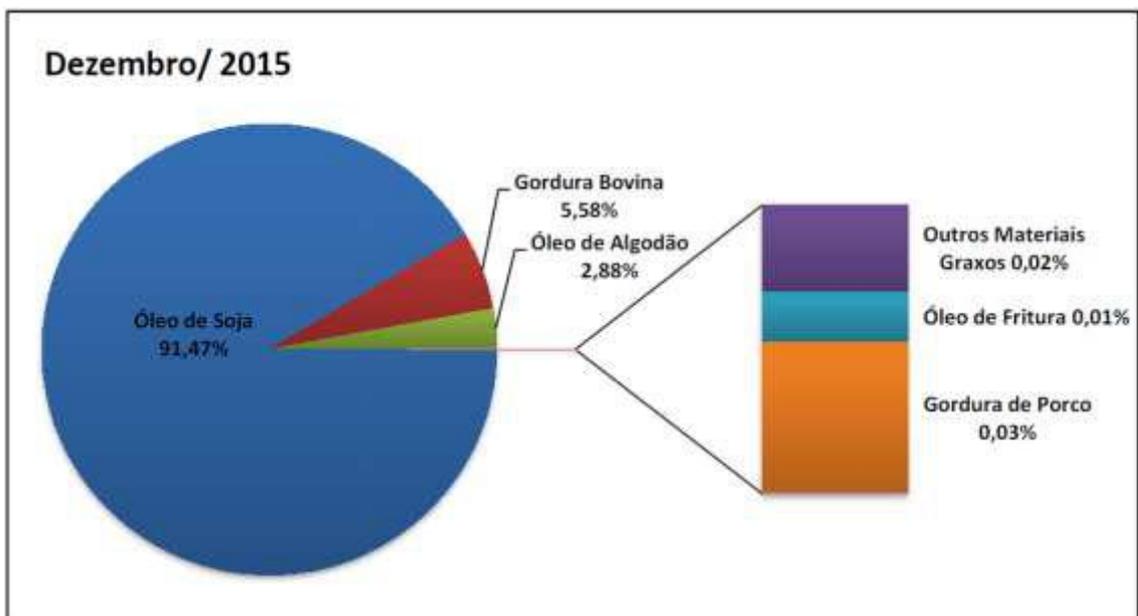
*Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*: devido a sua intensa participação nos desequilíbrios que afetam o efeito estufa e das implicações a nível global, há uma atenção particular quanto a emissão desta substância que é objeto de acompanhamento e supervisão permanente por diversos organismos nacionais e internacionais (PERES, 2000)

Portanto, devido às questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis e o crescente aumento do preço dos barris de petróleo, suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para a sociedade e isso tem contribuído para intensificar a busca por novas fontes energéticas (TREVISANI, et al, 2007) Nesse cenário, o biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para a produção de energia. O biodiesel apresenta diversas vantagens sobre o diesel de petróleo, entre elas o fato de não ser tóxico, ser proveniente de

fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão (LÔBO, 2009)

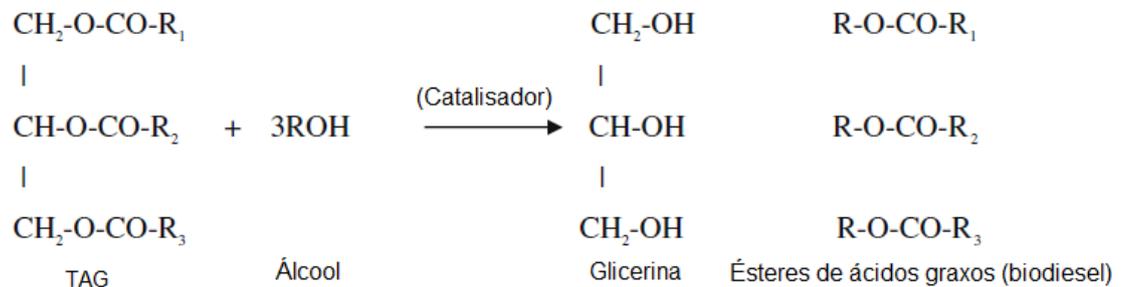
Segundo a resolução ANP nº 14/2012, define-se o biodiesel como “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante da mesma Resolução”. Assim, para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação, realizado nas instalações produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (ANP, 2016)

Várias matérias-primas que contêm ácidos graxos livres e/ou triacilgliceróis (TAG), como óleos de origem vegetal, animal, óleo de cozinha usado e óleo de fritura podem ser convertidos em biodiesel (JANAUM, *et al*, 2010), no entanto, segundo o Boletim Mensal do Biodiesel de Janeiro de 2016, a matéria-prima mais utilizada no Brasil ainda é o óleo de soja, correspondendo a 91,47% do total nacional, seguido da gordura bovina (5,58%) e óleo de algodão (2,88%). Dados na Figura 2 (ANP, 2016)



**Figura 2:** Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel (perfil nacional). Fonte: ANP, 2016

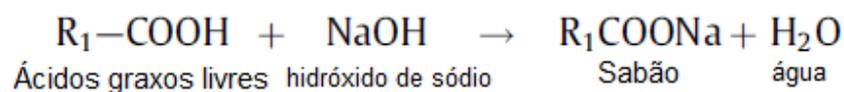
Os triacilgliceróis (TAG) presentes nessas matérias-primas reagem com álcool na presença de catalisador, processo conhecido como transesterificação. A forma simplificada da reação é apresentada na Figura 3: (DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.)



**Figura 3:** Reação de transesterificação que converte TAG em biodiesel e glicerol. Fonte: DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.

Onde  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam cadeias de ácidos graxos, sendo os mais comuns encontrados em óleos vegetais e gorduras animais: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico. A reação prossegue com a conversão do TAG em glicerol e formação dos alquil-éster (biodiesel). Normalmente usa-se o metanol para conduzir essa reação devido ao baixo custo e eficiência. O catalisador pode ser ácido, básico ou enzimático, entretanto a catálise básica é a mais comumente usada (DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.)

Óleos vegetais e gorduras animais contêm ainda pequenas quantidades de água e ácidos graxos livres. Para as reações de transesterificação com catalisadores básicos, pode haver a reação do catalisador com os ácidos graxos formando sabão e água, conforme mostra a reação de saponificação representada na Figura 4 (DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.):

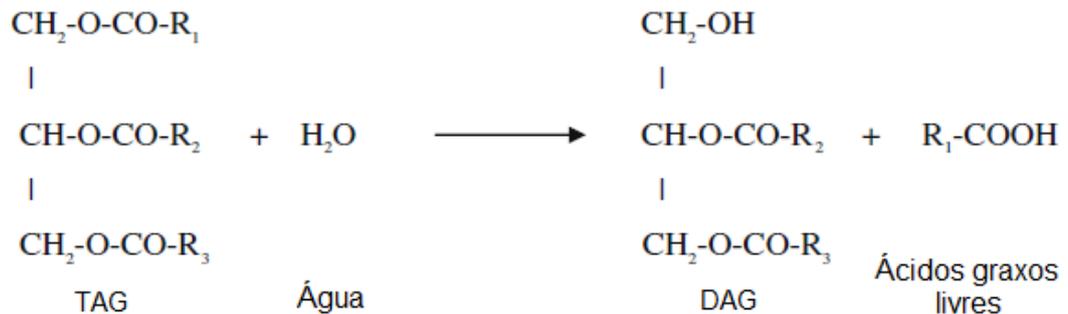


**Figura 4:** Reação de saponificação que ocorre entre ácidos graxos livres e o catalisador básico. Fonte: DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.

Essa reação é indesejável porque diminui o rendimento de biodiesel e dificulta a separação do éster e do glicerol.

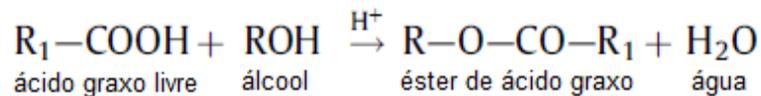
A água, presente também na matéria-prima vegetal e animal, forma-se durante a reação de saponificação e também retarda a reação de transesterificação por meio da hidrólise dos triacilgliceróis (TAG) formando diacilgliceróis (DAG) e

ácidos graxos livres, segundo a reação mostrada na Figura 5 (DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.):



**Figura 5:** Reação de hidrólise dos triacilgliceróis. Fonte: DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.

No entanto, os ácidos graxos livres podem reagir com álcool e formar álquil-ésteres (biodiesel) utilizando-se um catalisador ácido. Essa reação é muito utilizada em matérias-primas que contêm grande concentração desses ácidos, mostrada abaixo (Figura 6) (DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.):



**Figura 6:** Forma geral da reação entre ácidos graxos livres e álcool formando biodiesel por catálise ácida. Fonte: DENNIS, Y.C. *et al*, 2010.

Óleo de fritura usado é uma opção bastante econômica para a produção de biodiesel porque existe grande disponibilidade do produto e baixo custo. As mudanças físicas e químicas desta matéria-prima variam dependendo do óleo, do tipo de fritura e de quantas vezes este foi reutilizado. As principais mudanças físicas que ocorrem após fritura em um óleo vegetal são o aumento de viscosidade, o aumento do calor específico, a mudança na tensão superficial, a mudança de cor e o aumento de formação espuma (MANGESH, *et al*, 2006).

Para mudanças na composição química são sugeridas três tipos de reações que podem acontecer durante a fritura: reações em altas temperaturas (180 °C) e ausência de oxigênio onde os ácidos graxos saturados transformam-se em alcanos, alcenos, ácidos graxos de cadeia menores, entre outros; reações oxidativas onde os ácidos graxos insaturados podem reagir com oxigênio molecular via radical livre formando hidroperóxidos orgânicos que geram radicais alcóxidos e formam diversas espécies como aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, entre outros; e,

finalmente, as reações de hidrólise, causadas pelo vapor gerado durante a fritura, formando ácidos graxos livre, diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG) e glicerol (Figura 5) (MANGESH, *et al*, 2006).

Uma grande quantidade de ácidos graxos livres e água presentes no óleo vegetal podem interferir na reação de transesterificação, para diminuir o problema a reação pode ser realizada, por exemplo, por meio de uma catálise ácida seguida de uma catálise básica (MANGESH, *et al*, 2006)

Desde 1 de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2016)

A venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual X (igual a 7%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 7% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura BX (ANP, 2016)

Por suas características físico-químicas semelhantes às do diesel mineral, sendo perfeitamente miscível e podendo ser utilizado puro ou misturado em quaisquer proporções em motores de ciclo diesel sem a necessidade de significativas adaptações, o biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição de óleo diesel por biomassa renovável (OLIVEIRA, *et al*, 2002)

Em termos ambientais, comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, o biodiesel reduz, significativamente, as emissões líquidas de gás carbônico. Além disso, há redução das emissões de fumaça, e a eliminação das emissões de óxido

de enxofre, visto que este componente é ausente na matéria-prima do biodiesel. Portanto, evitam-se maiores problemas respiratórios, proporcionando à população maior expectativa de vida e, assim, reduzem os gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como educação e previdência (RAMOS, *et al*, 2003)

Nos experimentos conduzidos por Arslan (2011) a mistura de biodiesel/diesel, utilizando biodiesel de óleo de fritura, produziu menos fumaça comparado com o diesel convencional, o que é associado a uma combustão mais eficiente. Em blendas de B25, B50 e B75 houve redução de fumaça de 23%, 52% e 59%, respectivamente. Também houve redução de emissão de hidrocarbonetos totais e monóxido de carbono com a utilização das misturas e aumento na emissão de  $\text{NO}_x$ . Esse aumento é explicado por Shiet *al.*(2005) devido à diminuição do número de cetano, que tem uma influência significativa na combustão, assim um número de cetano inferior indica um atraso na ignição e mais “combustível acumulado/mistura de ar”, assim é necessário gerar um calor abrupto para liberar o início da combustão, resultando em altas temperaturas e grande formação de  $\text{NO}_x$ .

A liberação de  $\text{NO}_x$  é o único contraponto às diversas qualidades já citadas do biodiesel. Mas esse problema pode ser corrigido de diversas maneiras. Uma delas é a instalação de catalisador no veículo. Outra estratégia, já empregada por algumas montadoras de veículos, é a recirculação dos gases de escape (TEIXEIRA, *et al*, 2010)

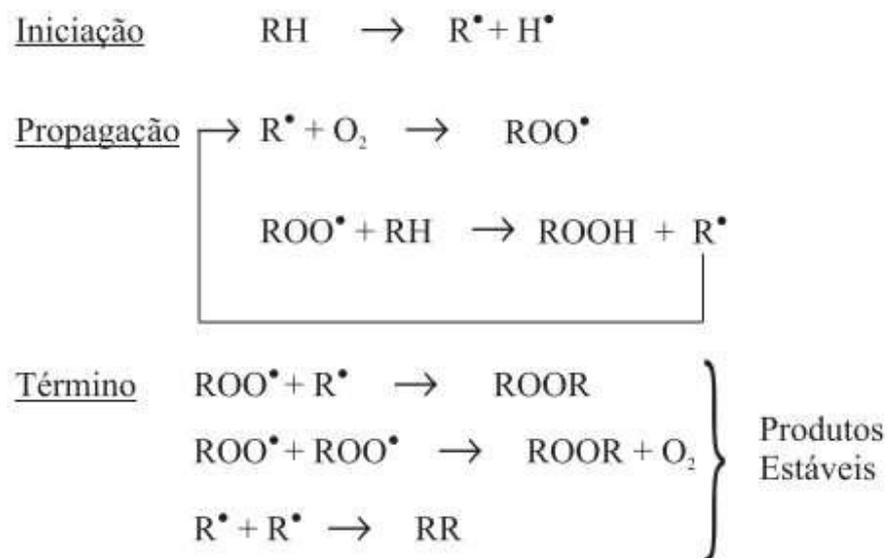
Diversos fatores devem ser considerados para que o biodiesel possa ser estocado por longo tempo, como a temperatura de estocagem, a estabilidade oxidativa do material e a compatibilidade e qualidade do material de que é feito o tanque de estocagem. O controle desses parâmetros evita a contaminação por contato com água, a formação de cristais, aumento da viscosidade, entre outros (LEUNG, 2010).

O uso de biodiesel como combustível tem como grande inconveniente a sua suscetibilidade à oxidação. Difundir seu uso como combustível alternativo depende do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante o tempo de estocagem. Dependendo da matéria prima utilizada e do processo de produção, este poderá ter concentrações distintas de ésteres de ácidos

graxos com cadeias carbônicas com múltiplas insaturações, ácidos graxos livres e outros compostos contaminantes (metais). No entanto, no processo de oxidação os compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os saturados. Essa tendência à oxidação cresce à medida que aumenta o grau de insaturação (BRASILINO, 2010)

A influência da temperatura, da luz e a presença de oxigênio interferem nos processos químicos chamados de auto-oxidação e de foto-oxidação. Nos processos bioquímicos, a interferência ocorre devido à umidade, a atividade enzimática e a presença de microorganismos (ANTONIASSI, 2001).

A auto-oxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras. Farmer *et al* (1942) propuseram uma seqüência de reações para explicar esse processo (Figura 7). Observa-se que esse processo é dividido em três etapas: iniciação, propagação e término.



**Figura 7:** Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica, onde: RH – ácido graxo insaturado; R• - radical livre; ROO• - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido. Fonte: FARMER, *et al*, 1942

*Iniciação* - ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.

*Propagação* - os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende

da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico.

*Término* – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO, *et al*, 2006)

Os antioxidantes são substâncias que retardam a velocidade de oxidação, através de um ou mais mecanismos, tais como inibição de radicais livres e complexação de metais (DUARTE-ALMEIDA, *et al*, 2006). A fim de retardar o processo de oxidação, vários aditivos antioxidantes são adicionados aos combustíveis. Entre eles, destacam-se os antioxidantes fenólicos porque são capazes de reagir com radicais peróxidos formados durante a degradação oxidativa, quebrando assim a reação em cadeia de auto-oxidação (LOMONACO, *et al*, 2012) Frankel (1980) apresentou o mecanismo de ação deste tipo de substância representado na Figura 8:

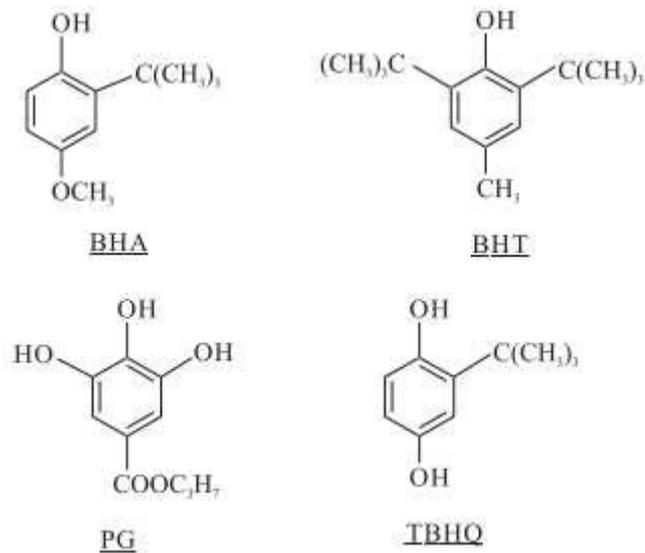


**Figura 8:** Mecanismo geral de ação para os antioxidantes fenólicos, onde: ROO• e R• - radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A• - radical inerte. Fonte: FRANKEL, 1980.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R• e ROO• com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A•) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar reações oxidativas (RAMALHO, *et al*, 2006).

Antioxidantes sintéticos como terc-butilhidroquinona (TBHQ), hidroxitoluenobutilato (BHT), hidroxianisolbutilato (BHA) e propilgalato (PG) são conhecidos por aumentarem a resistência à oxidação em biodiesel (FERRARI, *et al*, 2009). A estrutura fenólica destes compostos (Figura 9) permite a doação de um próton a um radical livre, interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Esses radicais, entretanto, podem se estabilizar, devido à ressonância do anel

aromático apresentada por essas substâncias, sem promover ou propagar reações de oxidação (RAMALHO, *et al*, 2006)..

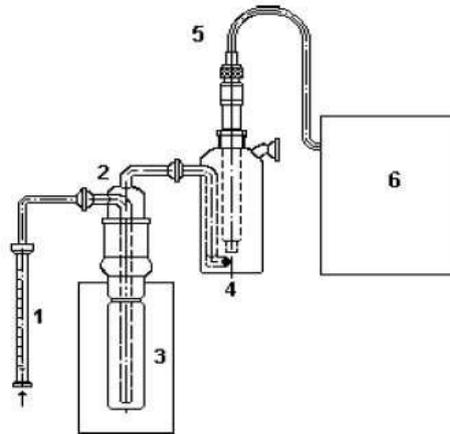


**Figura 9:** Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos. Fonte: RAMALHO, V.C., *et al*, 2006.

A determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel é baseada no método do Rancimat. Este método baseia-se no aumento da condutividade da água deionizada contido num reservatório. Com o aumento na condutividade ocorre a retenção de ácidos voláteis liberados durante a oxidação dos ácidos graxos (Figura 10) O método padrão europeu EN14112, embora originalmente concebido para determinar a estabilidade de óleos e gorduras, é atualmente aceito como um padrão internacional para medir a estabilidade à oxidação do biodiesel. Este padrão estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel deve ser determinada a 110 °C pelo método do Rancimat, exigindo um valor mínimo de 6 h para o período de indução (FERRARI, *et al*, 2009). Este é o método previsto pela *Resolução ANP N°7/2008* para a caracterização da estabilidade oxidativa do biodiesel. Uma outra metodologia padrão, que descreve a análise da estabilidade oxidativa do biodiesel é a ASTM D6751, que é análogo ao EN14112 (LÔBO, *et al*, 2009)

Os antioxidantes sintéticos também são amplamente usados na indústria de alimentos para evitar que ocorra uma deterioração oxidativa, com uma consequente diminuição da qualidade nutricional, destruição de vitaminas ou mudança de sabores, cores e odores do alimento. Entretanto, estudos vêm revelando que esses antioxidantes sintéticos podem ser potencialmente tóxicos para consumo. Somando este dado ao fato de que os consumidores aderem cada vez mais a uma

alimentação natural e/ou alimentos com menor número de aditivos, atualmente buscam-se alternativas aos oxidantes sintéticos substituindo-os por antioxidantes de fontes naturais (MOURE, *et al*, 2001)



**Figura 10:** Esquema geral do funcionamento do RANCIMAT. Fonte: Antoniassi, 2001.

Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo (mantido sob aquecimento à temperatura de 110 °C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis, gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água. 1 = rotômetro; 2 = vaso de reação, onde fica depositado o óleo; 3 = bloco de aquecimento; 4 = vaso de recepção dos voláteis, onde fica depositada a água deionizada; 5 = eletrodo de platina; 6 = amplificador do sinal de condutividade elétrica (ANTONIASSI, 2001).

Frutas, vegetais, cereais e especiarias são produtos que têm despertado o interesse de pesquisadores, pois apresentam em sua constituição compostos com ação antioxidante, dentre os quais destacam-se os compostos fenólicos, carotenóides, tocoferóis e ácido ascórbico (DIMITRIOS, 2006; HALLIWELL, 1996). Resíduos agroindustriais, como cascas, polpas e sementes de frutas, apresentam atividade antioxidante, muitas vezes comparável a de antioxidantes sintéticos (MOURE, *et al*, 2001) Nos últimos anos, compostos antioxidantes têm sido identificados em diversos produtos naturais como especiarias e sementes de frutas, como uva, romã, tamarindo, açaí, mamão entre outras (HOSSAIN, *et al*, 2010; JAYAPRAKASHA, *et al*, 2001; JORGE, *et al*, 2008; RODRIGUES, *et al*, 2006; SINGH, *et al*, 2002; SOONG, *et al*, 2204).

Experimentos visando avaliar a ação antioxidante de produtos naturais, como extratos de hortelã, saburá, manjerição e orégano, em óleo e em biodiesel mostram resultados satisfatórios quanto à utilização destes compostos para este fim.<sup>29,31</sup> Além disso, extratos naturais são biodegradáveis na natureza e podem ser extraídos através de procedimentos simples com baixo custo (ROCHA, *et al*, 2010)

Diante deste contexto, este projeto visa verificar se extratos naturais, especialmente devido à presença de compostos fenólicos, são capazes de atuar como bons antioxidantes em amostras de biodiesel B100. Extratos de diferentes fontes tais como farelo de soja, café-arábica torrado, café-arábica verde, casca de café-arábica, grãos de cevada, casca de cebola, casca de alho, carqueja, erva mate, urucum e resíduo da viticultura para vinificação em branco serão avaliados em amostra de biodiesel B100 pelo teste de estabilidade oxidativa, pelo método Rancimat, previsto na *Resolução ANP N°7/2008* e os resultados serão comparados com os obtidos utilizando o antioxidante sintético TBHQ.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a capacidade antioxidante de extratos naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel B100 produzido a partir de óleo de fritura domiciliar usado.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1- Produzir biodiesel a partir de óleo de fritura domiciliar e analisar algumas de suas características físico-químicas para o monitoramento de sua qualidade por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H), cromatografia gasosa (CG) e estabilidade oxidativa (método do RANCIMAT).

2- Produção de extratos naturais aquosos 10% massa por volume por infusão de produtos naturais de farelo de soja, urucum, chá verde, chá branco, chá preto, casca de cebola, café-arábica torrado, café-arábica verde, casca de café-arábica e semente de juçara.

3- Produção de extratos naturais etanólicos 10% massa por volume à temperatura ambiente a partir de produtos naturais de farelo de soja, café-arábica torrado, café-arábica verde, casca de café-arábica, cevada, casca de cebola, casca de alho, carqueja, erva mate, urucum e resíduo da viticultura (bagaço e engaço da uva tinta) para vinificação em branco.

4- Produção de extratos naturais etanólicos 10% massa por volume a 70 °C a partir de produtos naturais que obtiverem melhores desempenhos como extratos etanólicos produzidos à temperatura ambiente na análise da estabilidade oxidativa pelo método RANCIMAT.

5- Caracterização dos extratos mediante a dosagem de fenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu.

6- Avaliação da estabilidade oxidativa conferida pelo oxidante sintético TBHQ no biodiesel mediante a análise pelo método RANCIMAT.

7- Avaliação da estabilidade oxidativa conferida pelos extratos naturais no biodiesel mediante a análise pelo método RANCIMAT.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

A amostra de biodiesel empregada neste trabalho foi preparada seguindo o procedimento abaixo, totalizando um volume final de 1 litro de biodiesel de fritura. O biodiesel foi caracterizado utilizando três parâmetros da norma ANP nº 45/2014, obtendo-se uma amostra dentro dos limites de especificação vigentes. Os parâmetros utilizados foram o aspecto, o teor de éster e a estabilidade a oxidação a 110 °C.

##### 1ª Etapa: Solução de metóxido de potássio

Em um becker de 100 mL foi dissolvido 1 g de hidróxido de potássio (VETEC), KOH teor 85% (VETEC), em 35 mL de metanol (VETEC), agitando-se até completa dissolução do KOH.

Nesta etapa, ocorre a formação de uma solução de metóxido de potássio (Figura 11):

Devido ao teor de 85% do KOH utilizado, para ter 1g do mesmo na reação era necessária a adição de 1,1765g.

#### 2ª Etapa: Reação de transesterificação

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 100 mL de óleo de fritura domiciliar, uma barra magnética e foi aquecido em banho-maria até a temperatura de 45 °C. Em seguida, foi adicionada solução de metóxido de potássio preparada e manteve-se a mistura reacional a 45 °C por uma hora sob agitação.

#### 3ª Etapa: Separação

A mistura reacional foi transferida para um funil de separação e permaneceu em repouso durante 24 horas. Foram observadas duas fases: a superior, contendo o biodiesel, e a inferior, contendo glicerol, sabões, excesso de base e álcool (Figura 12). A fase inferior foi recolhida em proveta de 100 mL.

#### 4ª Etapa: Lavagem

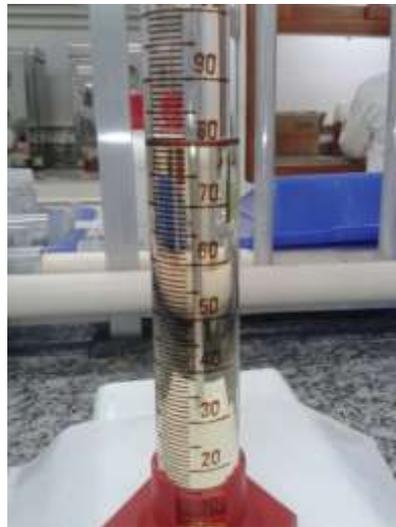
Foram adicionados 25 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico, HCl (VETEC), a 5% no funil de separação e permaneceu 15 minutos em repouso. A fase aquosa foi coletada em um Becker. O processo de lavagem foi repetido com 25 mL de ácido clorídrico a 5%, em seguida, duas vezes com 20 mL de solução saturada de cloreto de sódio, NaCl (VETEC), e uma vez com água destilada. A ausência de catalisador básico foi confirmada medindo o pH da última água de lavagem.

#### 5ª Etapa: Secagem

A secagem do biodiesel foi realizada utilizando sulfato de magnésio anidro, MgSO<sub>4</sub> (VETEC), como dessecante. Após 15 minutos de repouso o biodiesel foi filtrado e armazenado a temperatura ambiente (Figura 13).



**Figura 11:** Etapa de separação na produção de biodiesel, após 24 h de repouso, mostrando as duas fases formadas.



**Figura 12:** Biodiesel final obtido após secagem e filtração.

## **3.2 PRODUÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS**

### **3.2.1 Extratos aquosos 10% massa por volume por infusão**

Os produtos naturais foram triturados no liquidificador de modo a aumentar a sua superfície de contato com o solvente. Adicionou-se a proporção de 100 mL de

água deionizada a 100 °C para 10 g do produto triturado. A mistura permaneceu em repouso à temperatura ambiente, por 2 horas, em recipiente âmbar para evitar a penetração de luz. Essa mistura foi filtrada em algodão e armazenada no freezer a – 20 °C. Em seguida foi levada para liofilização. O extrato obtido foi conservado no freezer a – 20 °C.

Segue na Tabela 2 os valores de massa de produto natural pesado para cada volume de infusão. Os extratos de casca de cebola, semente de juçara, casca de café-arábica, café-arábica verde, grão de cevada e café-arábica torrado (Quadro 1) foram cedidos por alunos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE) para realização deste projeto seguindo o mesmo procedimento anterior.

**Tabela 2:** Massas dos produtos naturais triturados e volume de água deionizada correspondente para a produção de extratos aquosos 10% (m/v) de extrato.

<b>Produto Natural</b>	<b>Massa de produto (g)</b>	<b>Volume de água (mL)</b>
Farelo de Soja	20,138	200
Chá branco	20,123	200
Urucum	20,006	200
Chá verde	24,001	240
Chá preto	19,629	200

**Quadro 1:** Extratos naturais aquosos 10% massa por volume cedidos por alunos do LABEE para realização deste projeto

<b>Extrato Natural</b>
Casca de cebola
Semente de Juçara
Casca de café-arábica
Café-arábica torrado
Café-arábica verde
Grão de cevada

### 3.2.2 Extratos etanólicos 10% massa por volume à temperatura ambiente

Os extratos foram preparados triturando os produtos naturais no liquidificador de modo a aumentar a sua superfície de contato com o solvente. Adicionou-se a proporção de 100 mL de etanol 95% (ISOFAR) para 10 g do produto triturado. A mistura permaneceu em repouso à temperatura ambiente por 2 horas em recipiente

escuro para evitar a penetração de luz e foi filtrada em algodão para balão volumétrico. A solução foi levada para rotaevaporação até separação total do extrato e do solvente. O extrato obtido foi conservado no freezer a – 20 °C.

Segue na Tabela 3 os valores de massa de produto natural pesado para cada determinado volume de infusão.

**Tabela 3:** Massas dos produtos naturais triturados e volume de etanol correspondente para a produção de extratos etanólicos 10% massa por volume à temperatura ambiente.

<b>Produto Natural</b>	<b>Massa de produto (g)</b>	<b>Volume de etanol (mL)</b>
Café arábico torrado	9,655	100
Café arábico verde	20,055	200
Erva mate	20,049	200
Casca de cebola	15,026	150
Cevada	9,943	100
Casca de café arábico	20,010	200
Farelo de soja	20,028	200
Carqueja	15,005	150
Casca de alho	25,081	250
Resíduo de Uva	20,000	200

### 3.2.3 Extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos a 70°C

Os extratos foram preparados com o mesmo procedimento, inicialmente triturando os produtos naturais no liquidificador de modo a aumentar a sua superfície de contato com o solvente. Adicionou-se a proporção de 20 g do triturado em 200 mL de etanol 95% (ISO FAR). A mistura foi levada a refluxo a 70 °C por 2 horas. Em seguida, essa mistura foi filtrada em algodão e transferida para balão volumétrico e a solução foi levada para rotaevaporação até separação total do extrato e do solvente. O extrato obtido foi conservado no freezer a – 20 °C.

Segue na Tabela 4 os valores de massa de produto natural pesado para cada determinado volume de infusão.

**Tabela 4:** Massas dos produtos naturais triturados e volume de etanol correspondente para a produção de extratos etanólicos 10% (m/v) a 70°C.

Produto Natural	Massa de produto (g)	Volume de etanol (mL)
Casca de cebola	20,097	200
Carqueja	20,026	200
Casca de alho	20,086	200

### 3.3 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

As amostras de concentração de 5000 ppm foram preparadas adicionando-se 0,050 g de extrato natural para uma alíquota de 10 mL de biodiesel. Em seguida essa mistura foi levada por 15 minutos ao ultrassom para que o extrato fosse dissolvido no biodiesel. As amostras de concentração de 10000 ppm foram preparadas adicionando-se 0,100 g de extrato natural para uma alíquota de 10 mL de biodiesel. Em seguida essa mistura foi levada por 15 minutos ao ultrassom para que o extrato fosse dissolvido no biodiesel. Depois de pronta, cada amostra foi encaminhadas ao Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da UFRJ (LABCOM) para análises de estabilidade a oxidação utilizando o método RANCIMAT.

Para avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel, usou-se o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP, realizado no LABCOM. O equipamento utilizado nos ensaios foi o Rancimat, marca Metrohm (Figura 14). No método, 3 g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água destilada deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado é no mínimo 6 h de ensaio.



**Figura 13:** Equipamento utilizado para as análises de estabilidade à oxidação do biodiesel – RANCIMAT da Metrohm.

### 3.4 TEOR DE ÉSTER DO BIODIESEL

#### 3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H)

Solvente empregado na análise por RMN 1H foi o clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) obtido na Cambridge Isotope Laboratories – CIL (EUA).

As análises foram realizadas seguindo ANDRADE, *et al* (2012). RMN-1H em Espectrômetro BRUKER DPX200 (200,013 MHz/1H e 5029 MHz/13C, a 4,6975 / Tesla) equipado com sonda dual (1H, 13 C) na concentração de 14-30 mg/mL em CDCl<sub>3</sub>. Nos experimentos 1D (1H) foram utilizadas larguras espectrais  $\Delta\nu = 20$  ppm, período de relaxação de 1,0 s (D1) pulso de 90°/3 de 3,0 us com - 3,0 dB de atenuação de potência, 16 scans a 25 °C.

A conversão (%), por RMN<sup>1</sup>H, foi determinada por meio da Equação 1 (GELBARO, *et al*, 1995):

$$C_G = 100 \times \left( \frac{2A_{EM}}{2A_{CH_2}} \right)$$

**Equação 1:** Equação do cálculo de conversão a partir da análise de RMN<sup>1</sup>H, onde  $A_{EM}$  representa o sinal em 3,7 ppm referente ao hidrogênio da metoxila dos ésteres metílicos e  $A_{CH_2}$  representa o sinal em 2,3 ppm referente aos hidrogênios metilênicos em posição  $\alpha$  à carbonila.

#### 3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Fase móvel isopropanol, hexano e metanol grau HPLC, obtidos pela Tedia (São Paulo, Brasil). As análises por CLAE foram realizadas segundo o procedimento descrito por Andrade, *et al* (2011). Equipamento da ThermoScientific (Massachusetts, EUA) modelo ultimate 3000 composto por uma bomba quaternária modelo LPG 3400 SD, detector por varredura de espectro ao ultravioleta modelo DAD 3000, e um injetor automático modelo wps 3000 SL com alça de amostragem de 250  $\mu$ L. Coluna Acclaim<sup>TM</sup> 120 C18, 5 $\mu$ m de tamanho de partícula 120A 4,6 x 250 mm Dionex bonded sílica products. Um gradiente binário com duas rampas lineares foi empregado: 0% a 50 % de B de 0 a 15 minutos, seguido de 50% a 100% de B até 25 minutos, seguido de uma eluição isocrática com 100% B por mais 5 minutos. O tempo de análise foi de 40 minutos. Volume de injeção de 10 $\mu$ L.

### 3.4.3 Cromatografia Gasosa (CG)

Reagentes: n heptano e piridina (VETEC) grau PA

Padrões monopalmítina, monooleína, monoestearina, dioleína, trioleína, butanotriol e tricaprina (Sigma-Aldrich, com pureza maior 99%).

Agente derivatizante n-metiltrimetilsililtrifluoroacetamida(MSTFA) foi obtido da Pierce Chemical.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimatzu com o forno de coluna nas seguintes condições: 50 °C (1min), 15 °C/min até 180,5 °C, 7 °C/min até 230 °C e 30 °C/min até 380 °C mantido por 10 minutos. A coluna analítica utilizada foi elite 5 HT, 15m x 0,32 mm (diâmetro interno) e 0,10 µm de fase estacionária. O gás de arraste foi o hélio, vazão constante de 3 mL/min. Detector de ionização de chama (FID) com 380 °C e gás hidrogênio na vazão de 45 mL/min e ar na vazão de 450 mL/ min. Solvente de lavagem n-heptano

**Tabela 5:** Condições empregadas na análise de biodiesel para a determinação dos percentuais de MAG, DAG, TAG (ASTM D 6584, 2013).

ASTM D6584	
Coluna capilar	5% difenilpolisiloxano; Comprimento: 10 m, Diâmetro interno: 0,32 mm, Espessura do filme 0,1 µm
Temperatura do forno	Inicial 50° C e Final 380 °C
<i>Injetor</i>	<i>Oncolumm</i>

**Tabela 6:** Condições empregadas na análise de biodiesel para a determinação do percentual de EsMAG por CG.

NBR 15764	
Coluna capilar	95% dimetilpolisiloxano e 5% difenilpolisiloxano;Comprimento: 30 m, Diametro interno: 0,32 mm, Espessura do filme 0,1 µm
Temperatura Do forno	Inicial 50 °C e Final 380 °C
<i>Injetor</i>	<i>Oncolumm</i>

### 3.5 ASPECTO DO BIODIESEL

Segundo o REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014, o aspecto do biodiesel deve ser límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

### 3.6 FENÓIS TOTAIS – MÉTODO FOLIN-CIOCALTEU

A determinação de fenóis totais foi realizada segundo o métodos de Folin-Ciocalteu conforme o procedimento abaixo:

1ª Etapa) Preparo da solução de carbonato de sódio 20% m/v.

Em um erlenmeyer foi pesado 20,003 g de carbonato de sódio (VETEC) e foram adicionados 80 mL de água Milli-Qe levado à fervura em placa de aquecimento. Após fervura, deixou-se em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Antes de utilizá-lo foi filtrado para um balão de 100 mL e completou-se o volume com água Milli-Q.

2ª Etapa) Preparo da solução padrão e da curva analítica

Pesou-se 0,0109 g de ácido gálico e foi solubilizado em 1 mL de etanol e completou-se o volume em um balão de 10 mL com água Milli-Q.

Preparo da curva analítica: todos os padrões foram preparados em balão de 10 mL e completou-se o volume com água Milli-Q de modo a terem concentrações finais de 5 µg/mL, 10 µg/mL, 15 µg/mL, 25 µg/mL, 50 µg/mL e 65 µg/mL.

3ª Etapa) Preparo das amostras

Pesou-se 0,05 g de cada extrato que foi, em seguida, solubilizado em água Milli-Q e transferido para balão de 10 mL para completar o volume. Nas tabelas 7 e 8 seguem as massas exatas pesadas dos diversos extratos utilizados.

#### 4ª Etapa) Preparo do ensaio

Foram pipetados 200  $\mu\text{L}$  das soluções padrões ou amostras em tubos de ensaio, acrescentou-se 1400  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q. Em seguida foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  do reagente de Folin (VETEC) e realizou-se agitação no Vortex. Após esperar, no mínimo, 30 segundos (não ultrapassar 8 minutos), foram adicionados 300  $\mu\text{L}$  de carbonato de sódio e realizou-se agitação novamente. Os tubos foram levados ao banho-maria a 40°C por 30 minutos. A leitura foi realizada em 765 nm.

**Tabela 7:** Massas, em gramas, de extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos à temperatura ambiente utilizadas para dosagem de fenóis pelo método Folin-Ciocalteu.

<b>Extratos etanólicos 10% (m/v) em temperatura ambiente</b>	<b>Massa de produto (g)</b>
Café arábico torrado	0,050
Café arábico verde	0,050
Erva mate	0,051
Casca de cebola	0,050
Cevada	0,051
Casca de café arábico	0,051
Farelo de soja	0,050
Carqueja	0,050
Casca de alho	0,051
Resíduo de Uva	0,050

**Tabela 8:** Massas, em gramas, dos extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos à temperatura de 70°C utilizadas para dosagem de fenóis pelo método Folin-Ciocalteu.

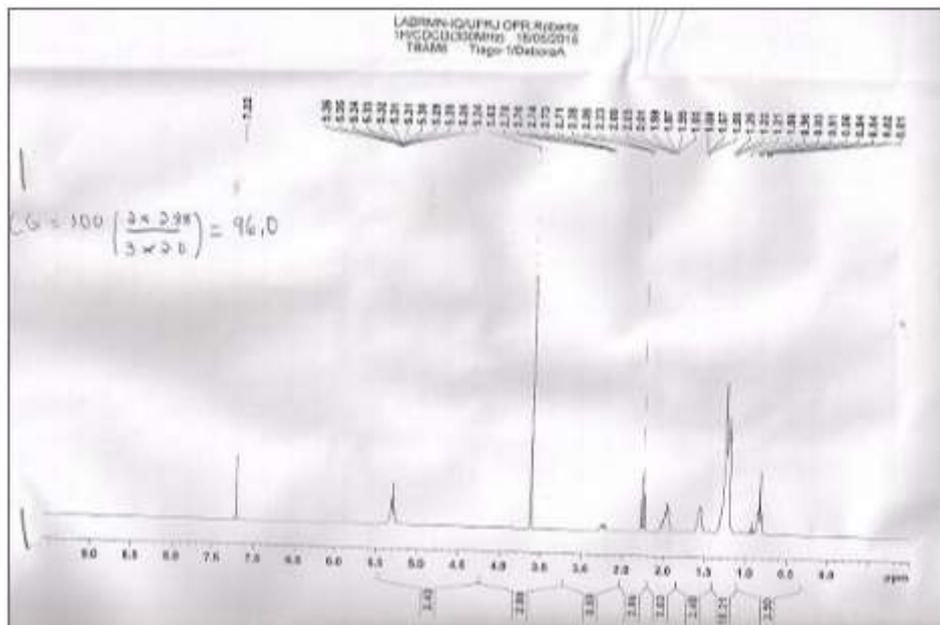
<b>Extratos etanólicos 10% (m/v) em temperatura de 70°C</b>	<b>Massa de produto (g)</b>
Casca de cebola	0,050
Carqueja	0,050
Casca de alho	0,051

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Biodiesel

A amostra final do biodiesel utilizado foi resultado de uma mistura de diversas amostras sintetizadas em laboratório usando óleo de fritura doméstico como matéria-prima. Após a mistura das amostras, o biodiesel final utilizado neste projeto foi submetido a análises de RMN<sup>1</sup>H (Figura 15) e CLAE (Figura 16) para confirmar seu perfil como biodiesel de alta conversão. Essa confirmação é identificada por meio da Equação 1, onde obteve-se um percentual de 96% de conversão mediante a análise de RMN<sup>1</sup>H e por meio dos picos do cromatograma, obtidos por CLAE, em menos de 10 minutos, referentes a presença de MAG e EsMAG como componentes majoritários da amostra.

As amostras sintetizadas estavam dentro do limite da especificação (Tabela 9) quanto ao aspecto, teor de éster por CG e estabilidade oxidativa pelo método RANCIMAT (Tabela 10).



**Figura 14:** Espectro de RMN<sup>1</sup>H do biodiesel utilizado neste projeto.

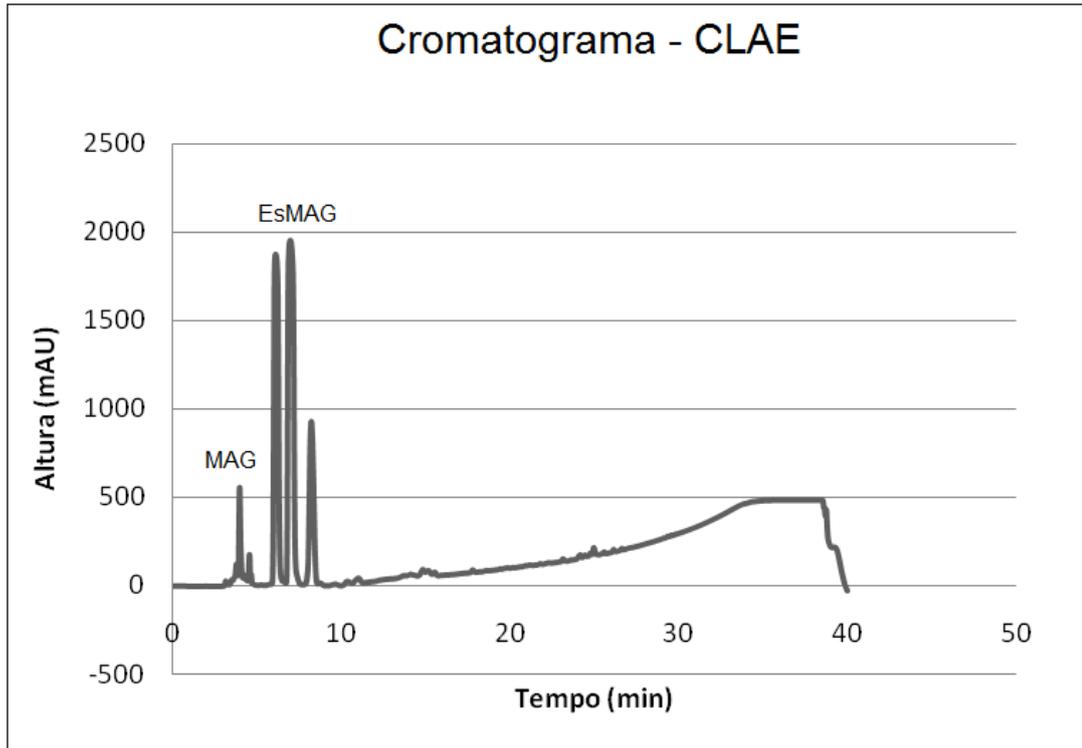


Figura 15: Cromatograma, obtido por CLAE, do biodiesel de fritura.

Tabela 9: Limites de especificação vigentes pela norma ANP nº 45/2014 para biodiesel

Caraterística	Limite	Método	
		ABNT NBR	EM/ISSO
Aspecto	Límpido e sem impurezas	--	--
Teor de éster, mín	96,5% m/m	15764	EN14103
Estabilidade a oxidação a 110 °C, mín	6 horas	--	EN14112 En15751

Tabela 10: Caracterização da amostra final de biodiesel, utilizando óleo de fritura doméstico como matéria prima, pelos parâmetros de aspecto, teor de éster e estabilidade a oxidação.

Ensaio	Resultado
Aspecto	Límpido e sem impurezas
Teor de éster por CG	97,5%
Estabilidade a oxidação por RANCIMAT	1,33 horas

## 4.2 Determinação da estabilidade oxidativa por análises pelo método RANCIMAT

Os extratos naturais foram adicionados ao biodiesel para avaliar a estabilidade à oxidação do mesmo. O produto final obtido, embora dentro da especificação da ANP (Tabela 10), encontra-se sem aditivo e, portanto, sujeito à oxidação. Os aditivos naturais testados variavam na concentração de 5000 a 10000 ppm e foram avaliados no ensaio de oxidação (RANCIMAT), sempre comparados com o branco (biodiesel sem aditivo).

Ferrari (2009) e Oliveira (2014) estudaram o antioxidante sintético TBHQ em concentração de 5000 ppm. Os resultados mostraram que o uso deste antioxidante conferiu as amostras de biodiesel utilizadas mais de 6 h de estabilidade à oxidação pelo método RANCIMAT nas mesmas condições utilizadas neste projeto. Como cada biodiesel apresenta composição diferente dependendo de sua matéria-prima, foram testadas concentrações de 2000 ppm, 3000 ppm e 5000 ppm de TBHQ para estimar a concentração necessária deste antioxidante para que o biodiesel deste projeto atingisse o tempo de estabilidade a oxidação de 6 h exigido pela ANP (Tabela 11).

**Tabela 11:** Valores do tempo de estabilidade a oxidação por análises pelo método RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição do antioxidante sintético TBQH em concentrações de 2000 ppm, 3000 ppm e 5000 ppm.

Amostra de biodiesel	Tempo 1 (h)	Tempo 2 (h)	Tempo médio (h)
Branco	1,34	1,32	1,33
TBHQ 2000 ppm	4,20	3,82	4,01
TBHQ 3000 ppm	7,34	7,37	7,36
TBHQ 5000 ppm	16,81	17,20	17,00

Foram testados dois tipos de extratos com o objetivo de avaliar se havia alguma diferença significativa no tempo utilizado para a preparação dos extratos. Extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente de café-arábica torrado e o café-arábica verde foram preparados conforme descrito no item 3.2.2, entretanto dois extratos foram preparados com o tempo de repouso de 24 h. Os extratos prontos foram, então, adicionados ao biodiesel em concentração de 5000 ppm para

avaliação da estabilidade à oxidação. Os resultados não apresentaram diferenças significativas e, portanto, utilizou-se o tempo de 2 h para a preparação de todos os extratos produzidos neste projeto. Esses resultados encontram-se na Tabela 12.

**Tabela 12:** Valores do tempo de estabilidade à oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente com tempos de preparo de 2 e 24 h.

<b>Amostra de biodiesel com extratos etanólicos 10% (m/v) em temperatura ambiente (5000 ppm)</b>	<b>Tempo 1 (h)</b>	<b>Tempo 2 (h)</b>	<b>Tempo médio (h)</b>
Branco	1,34	1,32	1,33
Café arábico torrado 2 h	2,44	2,50	2,47
Café arábico torrado 24 h	2,47	2,35	2,41
Café arábico verde 2 h	2,07	2,06	2,07
Café arábico verde 24 h	1,78	1,75	1,77

Vale ressaltar que, com a adição do TBHQ ao biodiesel, o antioxidante foi rapidamente solubilizado e o biodiesel manteve-se límpido, amarelo e sem impurezas, enquanto que, com a adição do extrato natural, foi necessário submeter a mistura por 15 minutos ao ultrassom e, ainda assim, a amostra mudou de coloração e ficou turva.

#### **4.2.1 Adição dos extratos aquosos 10% massa por volume por infusão no biodiesel**

Os primeiros extratos a serem testados no biodiesel foram os extratos aquosos. O objetivo era ter uma concentração final de 5000 ppm para as análises iniciais pelo método RANCIMAT. Entretanto, nenhuma das amostras solubilizou no biodiesel. As amostras foram submetidas ao ultrassom, agitação, aumento de temperatura e adição de surfactante para aumentar a solubilidade, sem sucesso. Portanto, nenhum dos extratos aquosos foi utilizado neste projeto.

#### **4.2.2 Adição dos extratos etanólicos 10% massa por volume obtidos à temperatura ambiente no biodiesel**

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos da análise de estabilidade à oxidação por análises pelo método RANCIMAT das amostras de biodiesel com extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos, em temperatura ambiente, em concentração

de 5000 ppm. Nesta tabela, observa-se que todos os extratos utilizados conferiram um aumento da estabilidade a oxidação do biodiesel e, entre todos, destacam-se os resultados obtidos utilizando-se os extratos de casca de cebola e carqueja, com tempo médio de 4,66 h e 3,70 h, respectivamente.

**Tabela 13:** Valores do tempo de estabilidade a oxidação pelo método RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente em concentração de 5000 ppm.

<b>Amostra de biodiesel com extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente (5000 ppm)</b>	<b>Tempo 1 (h)</b>	<b>Tempo 2 (h)</b>	<b>Tempo médio (h)</b>
Branco	1,24	1,21	1,22
Erva mate	2,06	2,10	2,08
Casca de cebola	4,68	4,63	4,66
Cevada	2,08	1,97	2,02
Casca de café-arábica	2,74	2,66	2,70
Farelo de soja	2,14	2,26	2,20
Carqueja	3,69	3,72	3,70
Resíduo de Uva	2,22	2,24	2,23

Como a massa obtida da produção do extrato de casca de alho foi insuficiente, a análise foi realizada posteriormente em concentração de 10000 ppm. Por terem apresentado melhor desempenho, as amostras de casca de cebola e carqueja foram testadas no biodiesel em concentração de 10000 ppm, com o objetivo de chegar ao tempo ideal de 6 h de estabilidade à oxidação (Tabela 14).

**Tabela 14:** Valores do tempo de estabilidade à oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente em concentração de 10000 ppm.

<b>Amostra de biodiesel com extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente (10000ppm)</b>	<b>Tempo 1 (h)</b>	<b>Tempo 2 (h)</b>	<b>Tempo médio (h)</b>
Branco	0,74	1,19	0,96
Casca de alho	0,11	0,04	0,10
Casca de cebola	5,00	5,11	5,06
Carqueja	4,12	4,02	4,07

Ao dobrar a concentração de extrato no biodiesel, obtém-se um aumento da estabilidade a oxidação, apesar deste aumento não ser proporcional. De todos os

extratos, o da casca de alho foi o único que apresentou valores menores do que o branco, desde modo, aparentemente, promovendo a oxidação do biodiesel ao invés de inibi-la.

Com exceção da amostra com extrato de cevada, todas as amostras precisaram ser submetidas ao ultrassom para que o extrato fosse solubilizado no biodiesel, ainda assim, as amostras permaneceram turvas e com coloração diferente da amostra original do biodiesel. Não foram realizados testes com concentração de extrato maior do que 10000 ppm no biodiesel porque não foi mais possível solubilizar os extratos acima desta concentração.

#### **4.2.3 Adição dos extratos etanólicos 10% massa por volume em temperatura de 70°C no biodiesel**

Com o objetivo de verificar a relação da temperatura na produção dos extratos com a estabilidade à oxidação do biodiesel, foram realizados testes com extratos etanólicos 10% (m/v), obtidos a 70°C, a partir da casca de cebola, carqueja e casca do alho em concentração de 10000 ppm no biodiesel (Tabela 15).

**Tabela 15:** Valores do tempo de estabilidade a oxidação por análises de RANCIMAT de amostras de biodiesel com adição de extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos a 70°C em concentração de 10000 ppm.

<b>Amostra de biodiesel com extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos a 70°C (10000ppm)</b>	<b>Tempo 1 (h)</b>	<b>Tempo 2 (h)</b>	<b>Tempo médio (h)</b>
Branco	0,74	1,19	0,96
Casca de alho	1,05	1,04	1,05
Casca de cebola	3,98	3,82	3,90
Carqueja	0,05	0,05	0,05

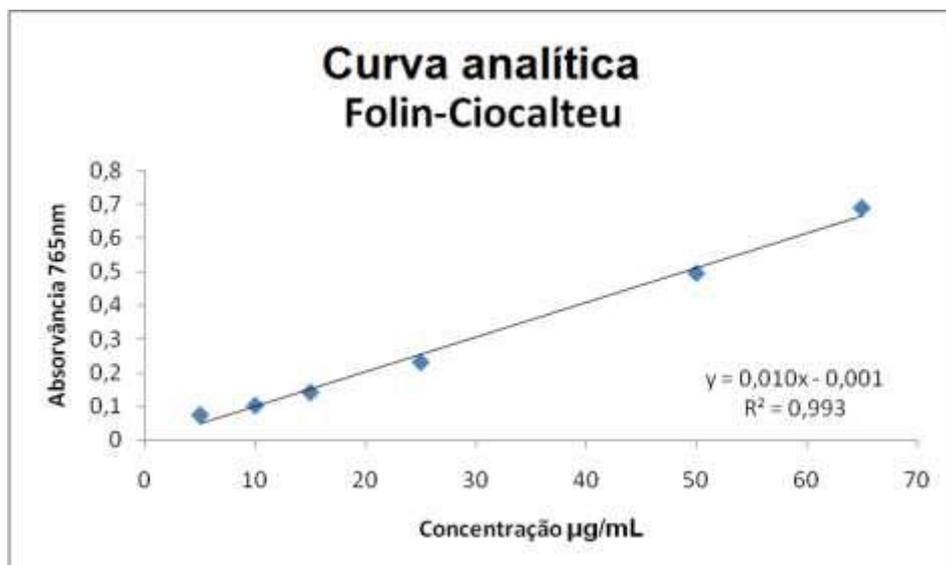
Com esses resultados é possível verificar que aumentando a temperatura na produção do extrato da casca de cebola ocorre a redução do tempo de estabilidade à oxidação do biodiesel, ou seja, há melhor extração dos compostos que conferem estabilidade oxidativa ao biodiesel à temperatura ambiente do que a 70 °C. O mesmo ocorre com o extrato de carqueja, onde o tempo de estabilidade é ainda menor do que no próprio branco. O biodiesel com extrato da casca de alho, nesta nova condição, também não foi eficaz como antioxidante do biodiesel.

### 4.3 Dosagem de Fenóis pelo métodos de Folin-Ciocalte

Primeiramente foi feita uma curva-analítica (Tabela 16). A partir da equação da reta obtida por regressão linear (Figura 17) e da absorvância de cada extrato no comprimento de onda de 765nm foram calculadas as concentrações de fenóis de cada extrato, correspondendo o eixo X aos valores de absorvância a 765nm e o eixo Y às concentrações em  $\mu\text{g/mL}$ . Esses valores são apresentados na Tabela 17 para os extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente, e na Tabela 18 para os Extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos a 70°C.

**Tabela 16:** Valores obtidos a partir da leitura a 765 nm dos padrões de concentração para o ensaio de Folin-Ciocalteu.

Padrão	Concentração ( $\mu\text{g/mL}$ )	Leitura
1	5	0,076
2	10	0,104
3	15	0,143
4	25	0,232
5	50	0,446
6	65	0,688



**Figura 16:** Gráfico da curva analítica para o ensaio de Folin-Ciocalteu, com a respectiva equação da reta obtida por regressão linear.

A partir da equação da reta  $y = 0,0103x - 0,0011$  foram calculadas as concentrações de fenóis totais.

**Tabela 17:** Valores de absorvância, a 765nm, obtidos dos extratos etanólicos 10% (m/v) – obtidos à temperatura ambiente – e concentrações de fenóis totais calculadas a partir da equação da reta,  $y = 0,0103x - 0,0011$ , obtida pela curva analítica.

<b>Extratos etanólicos 10% (m/v) em temp. ambiente</b>	<b>Absorvância Média</b>	<b>Diluição</b>	<b>Concentração Final (µg/mL)</b>
Café arábico torrado	0,097	20x	190,5
Café arábico verde	0,122	10x	119,5
Erva mate	0,109	20x	213,8
Casca de cebola	0,237	20x	462,3
Cevada	0,592	---	57,6
Casca de café arábico	0,291	20x	567,2
Farelo de soja	0,141	10x	138,0
Carqueja	0,079	10x	77,8
Casca de alho	0,177	20x	345,9
Resíduo de Uva	0,196	10x	191,4

Várias fontes de antioxidantes naturais são conhecidas e algumas são amplamente encontradas no reino vegetal. Diversos extratos de ervas como alecrim, coentro, sálvia, tomilho e manjeriço têm sido estudados devido ao poder antioxidante, que pode ser atribuído ao seu conteúdo de compostos fenólicos. A dosagem de fenóis totais foi realizada nos extratos com o propósito de relacionar os resultados do rancimat com a quantidade de compostos fenólicos presentes nos extratos.

A concentração de fenóis totais dos extratos etanólicos obtidos à temperatura ambiente da casca de cebola e da casca de café-arábica foi de 462,3 µg/mL e 567,2 µg/mL, respectivamente, sendo que o primeiro, na concentração de 5000 ppm, levou a um aumento de 3,44 h no tempo de estabilidade à oxidação do biodiesel, enquanto que o segundo conferiu um aumento de apenas 1,48 h, ou seja, por mais que o extrato de casca de cebola tenha uma concentração de fenóis totais menor do que o extrato de casca de café-arábica, a qualidade das moléculas extraídas da casca de cebola atuam melhor no retardamento das reações de oxidação do biodiesel.

Importante também analisar a concentração de fenóis totais de 77,8 µg/mL e 345,9 µg/mL dos extratos etanólicos obtidos à temperatura ambiente de carqueja e casca de alho, respectivamente. A carqueja foi o segundo melhor extrato no combate à oxidação do biodiesel em concentração de 10000 ppm com o aumento de 3,11 h no tempo de estabilidade oxidativa, enquanto o extrato de casca de alho

nessa concentração fez o tempo de estabilidade do biodiesel ser reduzido. Ou seja, não houve uma correlação entre a concentração de fenóis presentes nos extratos e a diminuição da oxidação do biodiesel. É necessário um estudo mais aprofundado e detalhado da ação dos fenólicos presentes nos extratos e a inibição da oxidação.

**Tabela 18:** Valores de absorvância a 765nm obtidos dos extratos etanólicos 10% (m/v) – obtidos à 70 °C – e concentrações de fenóis totais calculadas a partir da equação da reta,  $y = 0,0103x - 0,0011$ , obtida pela curva analítica.

<b>Extratos etanólicos 10% (m/v) a 70°C</b>	<b>Absorvância Média</b>	<b>Diluição</b>	<b>Concentração Final (µg/mL)</b>
Casca de cebola	<b>0,348</b>	20x	<b>677,9</b>
Carqueja	<b>0,160</b>	20x	<b>312,8</b>
Casca de alho	<b>0,082</b>	10x	<b>80,7</b>

Com o aumento da temperatura de extração para 70 °C, houve aumento da concentração de fenóis totais dos extratos etanólicos de casca de cebola e carqueja, diminuindo o índice de oxidação do biodiesel. Com o extrato de casca de alho houve uma diminuição na concentração de fenóis totais com o aumento da temperatura de extração.

Portanto, aumentando-se a temperatura de extração ocorre um aumento na concentração de fenóis totais, enquanto que o tempo de estabilidade a oxidação diminui nessas condições. Uma justificativa para este fato seria devido a degradação das substâncias que atuam como antioxidante do biodiesel nessa temperatura mais alta.

Esse projeto visou descobrir se há nos extratos produzidos algum potencial antioxidante para que, posteriormente, novos experimentos e estudos fossem realizados para produzir um antioxidante eficiente a partir de produtos naturais. Com exceção do extrato feito a partir da casca de alho, todos os demais apresentaram, em maior ou menor quantidade, poder de retardação das reações de oxidação do biodiesel. Deste modo, o ensaio de Foli-Ciocalteu para dosagem total de fenóis foi realizado como uma primeira análise sobre as substâncias presentes nos extratos que poderiam estar conferindo a eles características antioxidantes.

Nas massas finais de extratos obtidas existem inúmeros outros compostos que foram extraídos junto com aqueles que atuam como antioxidante. Por isso, os

resultados do ensaio de Folin-Ciocalteu, neste momento, podem não apresentar relação direta com os resultados obtidos nas análises pelo método RANCIMAT porque nem todos os fenóis extraídos podem estar atuando como bons antioxidantes.

## **5. CONCLUSÕES**

Portanto, pode-se concluir que nos extratos de café-arábica torrado, café-arábica verde, erva mate, casca de cebola, cevada, casca de café arábico, farelo de soja, carqueja e resíduo da viticultura para vinificação em branco existem compostos que atuam auxiliando a retardar a oxidação do biodiesel. Na preparação de extratos etanólicos 10% (m/v) à temperatura ambiente, o que apresenta melhor desempenho para esta finalidade é o extrato de casca de cebola, seguido pelo extrato de carqueja. Somente o extrato de casca de alho não apresentou potencial antioxidante para o biodiesel.

Comparado com o ensaio em branco, os extratos etanólicos 10% (m/v) obtidos à temperatura ambiente da casca de cebola e carqueja em concentração de 10000 ppm aumentaram o tempo de estabilidade na análise por RANCIMAT para 4,1 h e 3,1h, respectivamente. Ressaltando que esse foi o melhor resultado alcançado de todo o projeto e realizado à temperatura ambiente.

## **6. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Este projeto segue sendo realizado utilizando novas condições de extração para estes mesmos produtos naturais, como por exemplo alterando a temperatura, tempo de extração e alterando o solvente ou utilizando mistura de solventes

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel- Introdução. Disponível em < <http://anp.gov.br> > Último acesso em fevereiro/**2016**.
2. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014 Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)> Último acesso em fevereiro/**2016**.
3. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel/ Janeiro 2016 Disponível em < <http://www.anp.gov.br/?pg=79404&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1456504399288>> Último acesso em fevereiro/**2016**.
4. ALVEAL, C., O Brasil e os novos rumos da indústria mundial de petróleo, Revista Brasileira de Energia, vol9, No 1, p. 31-44, **2003**.
5. ANDRADE, D.F., *et al.* Ressonância magnética nuclear <sup>1</sup>H na caracterização química de Biodiesel B100, 2º Seminário de Laboratório do IBP., v.2. p.47-49, **2008**.
6. ANDRADE, D.F., *et al.* Caracterização do biodiesel através da separação dos constituintes por cromatografia líquida. Tese apresentada ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutora em Ciências, **2011**.
7. ANTONIASSI, R.. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. B. CEPPa, v 19, p. 353-380, **2001**.
8. ARSLAN, R., Emission characteristics of a diesel engine using waste cooking oil as biodiesel fuel, African Journal of Biotechnology Vol. 10(19), pp. 3790-3794, 9 May, **2011**.
9. BRASILINO, M.G.A., Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e suas misturas ao diesel. Tese apresentada à Coordenação de pós-graduação em química da Universidade

- Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química, João Pessoa, **2010**.
10. DENNIS, Y.C. *et al*, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China, D.Y.C. Leung *et al.* / *Applied Energy*, 87, 1083–1095, **2010**.
  11. DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends Food Sci. Technol.*, v. 17, p. 505-512, **2006**.
  12. DRUMM, F.C., Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores, *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET*, Santa Maria, vol. 18, n.1, p. 66-78, **2014**.
  13. DUARTE-ALMEIDA, J. M., *et al.* Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoléico e método de sequestro de radicais DPPH. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 446-452, **2006**.
  14. FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A.; *Trans. Faraday Soc.*, 38, 348, **1942**.
  15. FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L.; Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 106-111, **2009**.
  16. FRANKEL, E. N.; *Prog. Lip. Res.*, 19, 1, **1980**.
  17. GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.72, p.1239-1241, **1995**.
  18. GUIMARÃES, J., Toxicology of diesel vehicular emissions: an occupational and public health matter. *Revista de Estudos Ambientais*, Rio de Janeiro, v.6, n.1, p. 82-94, **2004**.
  19. HALLIWELL, B. Antioxidants in human health and disease. *Annu. Rev. Nutr.*, v. 16, p. 33-50, **1996**.
  20. HOSSAIN, M., BARRY-RYAN, C., MARTIN-DIANA, A., BRUNTON, N. Effect of drying method on the antioxidant capacity of six Lamiaceae herbs Original Research Article *Food Chemistry*, Volume 123, Issue 1, Pages 85-91, **2010**.

21. JANAUM, J.; ELLIS, N.; Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, pp. 1312-1320, **2010**.
22. JAYAPRAKASHA, G.K.; SINGH, R.P.; SAKARIAH, K.K. Antioxidant activity of grape seeds (*Vitisvinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. *FoodChem.*, v. 73, p. 285-290, **2001**.
23. JORGE, N.; MALACRIDA, C. R., Extratos de sementes de mamão (*Caricapapaya L.*) como fonte de antioxidantes naturais. *Alim. Nutr.*, v.19, n.3, p. 337-340, **2008**.
24. LEUNG, D., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Hong Kong, China, *Applied Energy* 87, 1083–1095, **2010**.
25. LÕBO, I.P., *et al.* Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, **2009**.
26. LOMONACO, D., *et al.* Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid. *Fuel* 97, p. 552–559, **2012**.
27. MANGESH G. *et al*, Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review, *Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories*, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, S7N 5C5 Canada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2901-2913, **2006**
28. MOURE, A., *et al.* Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry* 72 , p. 145-171, **2001**.
29. OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável. In: Congresso Brasileiro de Energia, 2002, Rio de Janeiro. *Anais eletrônicos*. Rio de Janeiro: COPPE, **2002**
30. OLIVEIRA, R. *et al*, Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (glycinemax)., *ENGEVISTA*, V. 16, n. 3, p.410-419, Setembro **2014**.
31. PERES, L. *et al*, Impactos das emissões atmosféricas provocadas por geradores diesel em estudos de fontes de energia no meio rural.. In: Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 3., **2000**.
32. PITARO, S.P, *et al*, Potencial antioxidante dos extratos de manjeriço (*OcimumbasilicumLamiaceae*) e orégano (*OriganumvulgareLamiaceae*) em óleo de soja, *Rev. Bras. Pl. Med.*, Botucatu, v.14, n.4, p.686-691, **2012**.
33. RAMALHO, V.C.; JORGE, N., Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, 755-760, **2006**.

34. RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Ciência e Desenvolvimento*, n. 31. jun./dez. **2003**.
35. ROCHA, J.C., *et al.* Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extract. *Corrosion Science* 52, p.2341–2348, **2010**.
36. RODRIGUES, R. B. *et al.* Total oxidant scavenging capacity of Euterpe oleracea Mart. (Açaí) seeds and identification of their polyphenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.*, v. 54, p. 4162-4167, **2006**.
37. SINGH, R. P.; CHIDAMBARA MURTHY, K. N.; JAYAPRAKASHA, G. K. Studies on the antioxidant activity of pomegranate (*Punicagranatum*) peel and seed extracts using in vitro models. *J. Agric. Food Chem.*, v. 50, p. 81-86, **2002**.
38. Shi X, Yu Y, He H, Shuai S, Wang J, Li R. Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel*, 84: 1543-1549, **2005**.
39. SOONG, Y. Y.; BARLOW, P. J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. *Food Chem.*, v. 88, p. 411-417, **2004**.
40. TEIXEIRA, M.C. *et al.*, Biodiesel: uma energia alternativa e verd, *VÉRTICES*, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 12, n. 3, p. 17-40, set./dez. **2010**
41. TREVISANI, L.; Fabbri, M.; Negrini, F.; Ribani, P. L.; *Energy Convers. Manage.*, 48, 146, **2007**; Hamelinck, C. N.; Faaij, A. P. C.; *Energy Policy*, 34, 3268., **2006**.
42. VALLE, M. L.M. Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes. Programa químico do petróleo, Escola de química, UFRJ, Rio de Janeiro, **2007**.