



INSTITUTO FEDERAL
CEARÁ
Campus Maracanaú

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

MAURÍCIO NUNES KLEINBERG

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO SEBO BOVINO
NA ETAPA DE ARMAZENAMENTO EM USINAS DE BIODIESEL VISANDO À
REDUÇÃO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO**

MARACANAÚ - CE

2016

MAURÍCIO NUNES KLEINBERG

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO SEBO BOVINO NA
ETAPA DE ARMAZENAMENTO EM USINAS DE BIODIESEL VISANDO À REDUÇÃO
DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

MARACANAÚ - CE

2016

Catálogo na Fonte

K64e Kleinberg, Maurício Nunes.
Estudo da degradação e estabilidade oxidativa do sebo bovino na etapa de armazenamento em usinas de biodiesel visando à redução dos custos de produção / Maurício Nunes Kleinberg -- 2016.
135 f., il.

Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) -- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

1. BIODIESEL - PRODUÇÃO. 2. OXIDAÇÃO - ANTIOXIDANTES. 3. SEBO BOVINO - BIOCOMBUSTÍVEL. 4. RANCIFICAÇÃO I.Título.

641.3383

MAURÍCIO NUNES KLEINBERG

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO SEBO BOVINO NA
ETAPA DE ARMAZENAMENTO EM USINAS DE BIODIESEL VISANDO À
REDUÇÃO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 25/07/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará - UFC

Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Jan Jager
Stenden Polymore Research & Education (PRE)

DEDICATÓRIA

A Deus.

Aos meus pais, Mark e Francy, de quem o exemplo de superação me inspira a viver.

Aos meus avós paternos, Robert e Helen, e avós maternos, Clarismundo e Lourdes, de quem me recordo com carinho e admiração.

Ao meu irmão, Daniel, quem muito admiro como pessoa e profissional.

À minha namorada, Jardete, cujo amor e cuidado me ajudam a vencer os obstáculos da vida.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Aos professores, Marcelo Parente, Hugo Leonardo, Murilo Luna, Célio Loureiro, Maria Alexandra, Rinaldo dos Santos, Rita Mickaela, Joelia Marques e Raimundo Bemvindo, pela orientação e suporte durante a pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal do Ceará – Campus Maracanaú, Francisco Nélio, Pedro Pedrosa, Geraldo Luis, Rodrigo Freitas e João Carlos, pelos ensinamentos compartilhados.

Aos alunos do Instituto Federal do Ceará – Campus Fortaleza, Davi, Elivelton, Israele, Mara e Liane, pela colaboração na pesquisa.

Aos colaboradores do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes da Universidade Federal do Ceará, Ariane, Rosana, Jane e Expedito Jr., pelo auxílio na pesquisa.

À professora Vera Lúcia do Instituto Federal do Piauí, por fornecer o antioxidante BHT utilizado na pesquisa e pelo suporte ao meu desenvolvimento profissional.

À professora Maria Alexandra, por fornecer os antioxidantes derivados da biomassa utilizados na pesquisa.

Ao senhor Almeida, gerente de processamento da usina da Petrobras Biocombustíveis de Quixadá, por apresentar o problema relacionado à degradação do sebo bovino durante o seu armazenamento, que foi o objeto de estudo da pesquisa.

Aos amigos do Instituto Federal do Ceará – Campus Maracanaú, André, Ana Paula, Jonas, Holanda, Jean e Jorge, pelo apoio durante o mestrado.

“Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras a martelar numa rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas, na centésima primeira martelada, a pedra abre-se em duas e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas que todas as que vieram antes.” (Jacob Riis)

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a aplicação de antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa do líquido da casca da castanha de caju, no sebo bovino durante o seu armazenamento. O sebo bovino é atualmente a matéria-prima que tem a segunda maior participação na produção de biodiesel no Brasil. Teores elevados de umidade e a alta temperatura de armazenamento do sebo bovino em usinas de biodiesel induzem sua rancificação hidrolítica e oxidativa. A escolha de antioxidantes que podem ser adicionados ao sebo bovino e, assim, de forma eficiente, possam diminuir ou evitar a sua rancificação é o foco deste trabalho. Ensaio de oxidação acelerada no Rancimat foram realizados com amostras do sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos (BHT, BHA, ionol, TBHQ) e derivados da biomassa (LCC natural, LCC técnico). Em paralelo, amostras do sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos (BHT, ionol, TBHQ) e derivados da biomassa (LCC natural, LCC técnico) foram armazenadas em estufa. Testes de índice de acidez total e índice de peróxido foram realizados com as amostras armazenadas em estufa para acompanhar a sua degradação oxidativa. Ao final do período de armazenamento, foram determinados os espectros de infravermelho das amostras e foram calculadas as áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila, o qual é presente na maioria dos produtos da oxidação. Entre os antioxidantes testados pelo método do Rancimat, o TBHQ apresentou os melhores valores (> 160 horas, concentração de 5000 mg/kg) de período de indução. Entre os antioxidantes testados durante o armazenamento na estufa, as propriedades físico-químicas mostraram que a adição dos antioxidantes TBHQ e BHT favoreceram os maiores aumentos na estabilidade oxidativa do sebo bovino durante as 21 semanas de armazenamento. As análises de espectroscopia no infravermelho mostraram que o BHT foi o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino adicionado com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg e que os antioxidantes (BHT, ionol, LCC técnico) apresentaram as melhores eficiências no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino adicionado com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg. Amostras de biodiesel foram produzidas a partir do sebo bovino refinado adicionado com os dois antioxidantes mais eficientes (BHT e TBHQ) nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. O biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado com BHT apresentou os maiores valores (> 85 horas, concentração de 5000 mg/kg) de período de indução.

Palavras-chave: Oxidação. Biodiesel. Sebo Bovino. Antioxidante. Rancimat. LCC.

ABSTRACT

This work presents a study on the application of synthetic and biomass derived from cashew nut shell liquid antioxidants in beef tallow during storage. Beef tallow is currently the raw material secondly most used in biodiesel production in Brazil. High levels of humidity and high storage temperature of beef tallow in biodiesel plants induce its hydrolytic and oxidative rancidity. The choice of antioxidants that can be added to beef tallow and thus, can efficiently reduce or prevent its rancidity is the focus of this work. Accelerated oxidation tests on Rancimat were carried out with samples of beef tallow without antioxidants and with the synthetic antioxidants (BHT, BHA, ionol, TBHQ) and biomass-derived (natural CNSL, technical CNSL). In parallel, samples of beef tallow without antioxidants and with the synthetic antioxidants (BHT, ionol, TBHQ) and biomass-derived (natural CNSL, technical CNSL) were stored in an oven. Tests of acid value and peroxide value were carried out with samples stored in an oven to monitor their oxidative degradation. At the end of the storage time, were determined the infrared spectra of the samples and were calculated the transmittance areas corresponding to the vibration of the carbonyl radical, which is present in the majority of the oxidation products. Among the antioxidants tested by the Rancimat method, TBHQ showed the best induction time values (> 160 hours, concentration of 5000 mg/kg). Among the antioxidants tested during storage in an oven, the physicochemical properties showed that the addition of antioxidants TBHQ and BHT have favored the largest increases in oxidative stability of beef tallow during the 21 weeks of storage. The infrared spectroscopic analysis showed that BHT was the most effective antioxidant in increasing the oxidative stability of beef tallow added with antioxidants in concentration of 1000 mg/kg and antioxidants (BHT, ionol, technical CNSL) showed the best efficiencies in increasing the oxidative stability of beef tallow added with antioxidants in concentration of 5000 mg/kg. The biodiesel samples were produced using the refined beef tallow with the two most efficient antioxidants (BHT and TBHQ) at the concentrations of 1000 mg/kg and 5000 mg/kg. The biodiesel produced using the refined beef tallow with BHT presented the highest induction period values (> 85 hours, concentration of 5000 mg/kg).

Keywords: Oxidation. Biodiesel. Beef Tallow. Antioxidant. Rancimat. CNSL.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de petróleo no mundo.	27
Figura 2 – Consumo de petróleo no mundo.	28
Figura 3 – Produção de biocombustíveis no mundo.	29
Figura 4 – Produção de biodiesel em 2014.	30
Figura 5 – Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.	33
Figura 6 – Produtos das etapas da reação de transesterificação.	34
Figura 7 – Reação de hidrólise dos ésteres presentes nos triglicerídeos.	36
Figura 8 – Participação percentual do sebo bovino na produção de biodiesel no Brasil.	39
Figura 9 – Preço do sebo bovino no Brasil.	39
Figura 10 – Preço do óleo de soja no mercado interno e para exportação.	39
Figura 11 – Efeitos da presença de íons metálicos nas reações de oxidação do biodiesel.	42
Figura 12 – Etapas do processo de autooxidação no biodiesel.	43
Figura 13 – Mecanismo de ação do antioxidante.	46
Figura 14 – Representação da ressonância em radicais fenólicos.	47
Figura 15 – Mecanismo de ação do antioxidante na diminuição da velocidade de possíveis reações de propagação.	48
Figura 16 – Radical fenólico estabilizado.	48
Figura 17 – Estrutura química do tocoferol.	49
Figura 18 – Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.	49
Figura 19 – Reação entre radical peróxido lipídico e molécula de BHT.	51
Figura 20 – Mecanismo de ação do BHT.	51
Figura 21 – Reações entre radicais intermediários da semiquinona e peróxidos.	52
Figura 22 – Estrutura molecular do ionol.	53
Figura 23 – Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.	54
Figura 24 – Organização das amostras na estufa de secagem.	56
Figura 25 – Determinação do I.S. com o condensador de refluxo.	60
Figura 26 – Equipamento 873 Biodiesel Rancimat® da marca Metrohm, Suíça.	66
Figura 27 – Espectrômetro modelo IRAffinity-1 da marca Shimadzu.	68
Figura 28 – Exemplo de célula de líquido.	68
Figura 29 – Cromatogramas obtidos a partir do sebo antes da oxidação (lilás) e do padrão (azul).	71

Figura 30 – Cromatogramas obtidos a partir do sebo depois da oxidação (vermelho) e do padrão (preto).....	71
Figura 31 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol. Erro padrão médio = 0,40.....	74
Figura 32 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT. Erro padrão médio = 0,47.	75
Figura 33 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ. Erro padrão médio = 0,34.	76
Figura 34 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico. Erro padrão médio = 0,65.....	77
Figura 35 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural. Erro padrão médio = 0,58.	78
Figura 36 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg. Erro padrão médio = 0,72.	79
Figura 37 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 0,24.	80
Figura 38 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 3,89.....	83
Figura 39 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 4,25.....	84
Figura 40 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 6,06.....	85
Figura 41 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 8,42.	86
Figura 42 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 5,32.	87
Figura 43 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg. Erro padrão médio = 6,07.	88
Figura 44 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 4,40.	89

Figura 45 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante antes da oxidação e depois da oxidação após sua permanência de 148 dias na estufa.	90
Figura 46 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de BHT depois da oxidação.....	92
Figura 47 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de BHT depois da oxidação.....	92
Figura 48 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.....	94
Figura 49 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.....	94
Figura 50 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de ionol depois da oxidação.	96
Figura 51 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação.	96
Figura 52 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.....	98
Figura 53 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.....	98
Figura 54 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.	100
Figura 55 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.	100
Figura 56 – Médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila dos sebos sem antioxidante (antes e depois da oxidação) e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação e seus respectivos erros padrões.....	102
Figura 57 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol.....	104
Figura 58 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHA.	105
Figura 59 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT.....	107

Figura 60 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ.....	108
Figura 61 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico.....	110
Figura 62 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural.	112
Figura 63 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg (batelada 1).	113
Figura 64 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg (batelada 2).	113
Figura 65 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg (batelada 1).	115
Figura 66 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg (batelada 2).	116
Figura 67 – Curvas de indução oxidativa das amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de diferentes antioxidantes.....	50
Tabela 2 – Composição química do LCC natural e LCC técnico.	54
Tabela 3 – Parâmetros de operação do cromatógrafo.....	64
Tabela 4 – Resultados de análises físico-químicas do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação.....	69
Tabela 5 – Determinação composicional do sebo bovino sem antioxidante após a reação de hidrólise e de esterificação.	70
Tabela 6 – Valores médios de I.A.T. do sebo sem antioxidante antes da oxidação e dos sebos antes da oxidação com os antioxidantes nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg e seus respectivos erros padrões médios.	81
Tabela 7 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante antes da oxidação e depois da oxidação.....	91
Tabela 8 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT depois da oxidação.....	93
Tabela 9 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.....	95
Tabela 10 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação.	97
Tabela 11 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.....	99
Tabela 12 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.	101
Tabela 13 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com ionol.	104
Tabela 14 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com BHA.	106
Tabela 15 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com BHT.	107
Tabela 16 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com TBHQ.	109

Tabela 17 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com LCC técnico.	111
Tabela 18 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com LCC natural.	112
Tabela 19 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos na concentração de 1000 mg/kg.	114
Tabela 20 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg.	115
Tabela 21 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos na concentração de 5000 mg/kg.	117
Tabela 22 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg.	117
Tabela 23 – Resultados das análises físico-químicas do sebo bovino refinado.	118
Tabela 24 – Resultados das análises físico-químicas do biodiesel de sebo bovino.	118
Tabela 25 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de biodiesel produzidas a partir de amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A.O.C.S.	American Oil Chemists Society
AOM	Active Oxygen Method
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHA	Butilhidroxianisol
BHT	Butilhidroxitolueno
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico
CNSL	Cashew Nut Shell Liquid
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
F.A.M.E.	Fatty Acid Methyl Esters
FID	Detector por Ionização em Chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC	Gas Chromatography
GRINTEQUI	Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas
HPLC	High-performance Liquid Chromatography
I.A.T.	Índice de Acidez Total
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
I.I.	Índice de Iodo
I.P.	Índice de Peróxido
IR	Infrared Radiation
I.S.	Índice de Saponificação
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
LQA	Laboratório de Processos e Análises Químicas
MEC	Ministério da Educação
MME	Ministério de Minas e Energia
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof. Ícaro de Souza Moreira
PBIO	Petrobras Biocombustível

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PG	Propil Galato
PI	Período de Indução
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PROERG	Produtora de Sistemas Energéticos Ltda.
PROINFRA	Programa de Infraestrutura
PROÓLEO	Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
PRPI	Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SBRT	Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas
SETEC	Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
^1H	Hidrogênio
^{13}C	Carbono 13
OH	Hidroxila
α	Alpha
β	Beta
γ	Gamma
δ	Delta
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Ácido Acético
CHCl_3	Clorofórmio
KI	Iodeto de Potássio
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de Sódio
HCl	Ácido Clorídrico
v	Letra pequena em Latim V com gancho
NH_4Cl	Cloreto de Amônio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
NaCl	Cloreto de Sódio
μ	Letra Grega Miú
μS	Microsiemens
I_2	Iodo
P_0	Irradiância recebida no detector após a passagem pela referência

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Irradiância recebida no detector após a passagem pela amostra
T	Transmitância
A	Absorbância
ϵ	Constante de proporcionalidade
C=O	Radical carbonila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Biocombustíveis no Mundo	27
3.2	Biocombustíveis no Brasil	30
3.3	Biodiesel	31
3.3.1	<i>Preparação da Matéria-prima</i>	32
3.3.2	<i>Reação de Transesterificação</i>	33
3.3.3	<i>Métodos de transesterificação aplicados aos resíduos de gorduras animais</i>	35
3.3.4	<i>Processo de catálise homogênea básica</i>	36
3.3.5	<i>Processo de catálise homogênea ácida</i>	37
3.3.6	<i>Processo de catálise homogênea em duas etapas</i>	37
3.3.7	<i>Produção de biodiesel de sebo bovino</i>	38
3.4	Estabilidade Oxidativa	41
3.4.1	Antioxidantes	46
3.4.1.1	<i>BHT</i>	50
3.4.1.2	<i>BHA</i>	52
3.4.1.3	<i>TBHQ</i>	52
3.4.1.4	<i>IONOL</i>	53
3.4.1.5	<i>LCC natural e LCC técnico</i>	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Sebo bovino	55
4.2	Antioxidantes	55
4.3	Preparo das amostras de sebo bovino	56
4.4	Índice de Acidez Total e Porcentagem de Ácidos Graxos Livres	57
4.5	Índice de Peróxido	58
4.6	Índice de Iodo	58
4.7	Índice de Saponificação	60
4.8	Viscosidade Cinemática a 100 °C	61

4.9	Massa Específica a 20 °C e Viscosidade Cinemática a 40 °C	62
4.10	Refino do Sebo Bovino	62
4.11	Produção do Biodiesel de Sebo Bovino	63
4.12	Cromatografia Gasosa (CG).....	63
4.13	Rancimat.....	65
4.14	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1	Caracterização do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação.....	69
5.2	Determinação composicional do sebo bovino sem antioxidante.....	70
5.3	Estabilidade oxidativa do sebo armazenado em estufa.....	72
5.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	90
5.5	Avaliação da ação dos antioxidantes no Rancimat.....	103
5.6	Estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino	118
6	CONCLUSÃO.....	122
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
	APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS NA CROMATOGRAFIA GASOSA.....	132

1 INTRODUÇÃO

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que, estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com um álcool de cadeia curta, usualmente o etanol ou o metanol (BRASIL, 2004).

Em 2015, o Brasil foi o segundo maior consumidor mundial de biodiesel (3,9 milhões de m³), atrás somente dos Estados Unidos (5,6 milhões de m³). Em 2015, o consumo brasileiro ficou em 3,9 milhões de m³, descontando-se a exportação de aproximadamente 12 mil m³ (BRASIL, 2016a).

De janeiro a julho de 2016, a produção de biodiesel no Brasil atingiu 1.887 mil m³, um decréscimo de 2,3% em relação ao mesmo período de 2015, no qual foram produzidos 1.931 mil m³ de biodiesel (BRASIL, 2016a).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi criado em 2005 com o objetivo de incentivar a produção e o uso de biodiesel no Brasil de forma sustentável, promovendo a inclusão social, garantindo preços competitivos, qualidade, suprimento e produção, a partir de diferentes fontes oleaginosas em regiões diversas (MARTINS *et al.*, 2011).

O uso de óleos vegetais, a partir da mamona e palma, como principais insumos da produção de biodiesel foram o foco do PNPB, e o regime da agricultura familiar era uma prioridade para garantir inclusão social. No entanto, o Governo Federal vem tendo dificuldade em atingir as metas deste programa. Enquanto tais dificuldades do Governo Federal não se resolvem, as indústrias de biodiesel vêm consumindo matérias-primas já amplamente industrializadas e comercializadas no território brasileiro. Entre as matérias-primas, o sebo bovino tem se destacado desde o início do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel como a segunda opção mais utilizada na produção de biodiesel. Em maio de 2016, a matéria-prima que teve maior participação na produção de biodiesel no Brasil foi o óleo de soja, com 80,67%, seguida pela gordura bovina, com 15,29% e outras matérias-primas, com 4,04% (BRASIL, 2016b).

A unidade de produção da Petrobras Biocombustível (PBIO) instalada na cidade de Quixadá, no início de sua produção, utilizou-se da matéria-prima de óleo de soja para a produção de biodiesel¹.

Na região Nordeste do Brasil, a gordura bovina ocupa o percentual de 31,21 %

¹ Informação fornecida pelo sr. Antônio Almeida, engenheiro de processamento da usina de biodiesel da Petrobras Biocombustível em Quixadá.

entre as matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel. O sebo bovino tornou-se uma alternativa vantajosa devido ao seu custo inferior em relação ao óleo de soja. Além disso, o biodiesel de sebo bovino é mais estável e tem maior cetanagem que o biodiesel de óleo de soja (BRASIL, 2016b; CASTANHEIRA et al., 2014; ORIVES et al., 2014; RINCÓN; JARAMILLO; CARDONA, 2014).

O sebo bovino é acondicionado nas indústrias à temperatura de aproximadamente 60 °C, visto que abaixo desta temperatura, esta matéria-prima encontra-se na fase sólida, dificultando seu manuseio no processo de produção no qual o mesmo esteja inserido.

O grande problema do sebo bovino como matéria-prima são os elevados índices de acidez encontrados, consequência do processo de rancificação hidrolítica e oxidativa, que é significativo na presença de valores elevados de umidade e temperatura, normalmente encontrados no seu processo de armazenagem. Estes índices elevados comprometem o rendimento da produção do biodiesel, principalmente pelo consumo elevado dos catalisadores básicos (geralmente usados) e pela saponificação dos ácidos graxos livres (RINCÓN; JARAMILLO; CARDONA, 2014).

Sabe-se que na reação de transesterificação via catálise básica, a acidez da matéria-prima oleaginosa favorece a formação de reações paralelas indesejáveis, tais como a formação de sabão, que, por ser emulsificante, dificulta consideravelmente o processo de separação da glicerina da fase éster (biodiesel).

Segundo informações fornecidas pela PBIO unidade Quixadá, o sebo bovino ao ser processado na usina de biodiesel, apresentava um acréscimo de 3 a 4 % de acidez na matéria-prima. Como a PBIO, como todas as outras usinas de biodiesel, só processa matéria-prima oleaginosa com acidez abaixo de 1 %, a PBIO separa o excesso de ácidos contidos no sebo por destilação a vácuo (processo físico), ou por neutralização com lixívia (processo químico). Nos dois processos, são gerados como resíduos o ácido graxo livre e a borra, respectivamente (informação verbal)¹.

O valor aproximado do sebo bovino no Brasil foi de R\$ 2.500,00 por tonelada em 2016, no acumulado até julho (BRASIL, 2016a). Por outro lado, o ácido graxo e a borra são negociados para venda com valores por volta de R\$ 800,00 por tonelada¹. A capacidade de produção da usina de biodiesel da Petrobrás Biocombustível em Quixadá é de 301,71 m³/dia de biodiesel. Para esta produção são necessários aproximadamente 270 t/dia de matéria-prima.

¹ Informação fornecida pelo sr. Antônio Almeida, engenheiro de processamento da usina de biodiesel da Petrobrás Biocombustível em Quixadá.

Considerando para a usina o mesmo percentual de uso da gordura bovina como matéria-prima na produção de biodiesel da região Nordeste de 31,21 %, então seriam necessárias na usina 84 t/dia de sebo bovino (BRASIL, 2016b). Considerando que este sebo apresente aproximadamente 4% de acidez, conforme valores apresentados anteriormente, isto significa uma perda de matéria-prima por volta de 3,3 t/dia, considerando que toda a acidez é retirada de sua composição e comercializada.

Com os valores apresentados anteriormente da compra do sebo bovino e da venda do ácido graxo, esta empresa estará tendo uma perda de aproximadamente R\$ 5.610,00 por dia. Considerando uma produção de 350 dias por ano, a perda anual desta empresa fica por volta de R\$ 1.963.500,00.

Deste modo, é estratégico estudar a inserção de um antioxidante eficaz e dosagens apropriadas que atuem na estabilização oxidativa do sebo bovino, permitindo, assim, diminuir as perdas ocasionadas pela sua degradação na etapa de armazenamento.

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar e avaliar a ação antioxidante de diferentes compostos, sendo quatro sintéticos e dois derivados da biomassa, de modo a aumentar o tempo de estabilidade à oxidação do sebo bovino.

Os antioxidantes derivados da biomassa: LCC Natural e LCC Técnico foram obtidos do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), importante fonte natural de compostos fenólicos oriunda da indústria de beneficiamento da amêndoa da castanha de caju, a qual é uma matéria-prima abundante no na região Nordeste do Brasil e de baixo valor agregado.

Os antioxidantes sintéticos avaliados foram: BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), TBHQ (terc-butil-hidroquinona), BHA (uma mistura dos isômeros 2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-hidroxianisol) e ionol (mistura composta por 86 % de 2,6,di-terc-butilfenol e 14 % por 2,4,6-tri-terc-butilfenol) (SANTOS, 2013; SOUZA *et al.*, 2011).

O trabalho foi desenvolvido com o auxílio de diferentes ferramentas de trabalho, desde a extração do sebo bovino a partir do material sebáceo coletado em matadouro, sua caracterização química e o monitoramento da sua degradação oxidativa.

Para estudar a degradação oxidativa do sebo bovino foram realizados ensaios simulados de armazenamento em estufa à temperatura de 70-120 °C por meio das análises de índice de acidez total e índice de peróxido. Em conjunto, foram realizados estudos da estabilidade oxidativa do sebo bovino no equipamento Rancimat (teste de oxidação acelerada), segundo norma EN 14112, sendo este equipamento normatizado para análises de biodiesel. Todos os estudos de degradação foram realizados com o sebo bovino sem e com os

antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa. Este estudo foi coadjuvado com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Por fim, amostras de biodiesel foram produzidas a partir de amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os dois antioxidantes mais eficientes. Em seguida, foram realizados os testes de oxidação acelerada no Rancimat com as amostras de biodiesel produzidas.

Nesta vertente, o presente trabalho enfatiza os efeitos da atuação dos antioxidantes avaliados, bem como busca identificar os principais antioxidantes que melhor contribuem para retardar a oxidação do sebo bovino.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi determinar, por meio de técnicas analíticas, os melhores antioxidantes, dentre antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, que podem vir a ser aplicados ao processo de armazenamento de sebo bovino em usinas de biodiesel a fim de diminuir ou evitar a sua degradação oxidativa.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Extrair o sebo bovino a partir de material sebáceo coletado em matadouro e determinar as propriedades físico-químicas do sebo bovino;
- b) Realizar a determinação composicional do sebo bovino por meio de cromatografia gasosa;
- c) Monitorar a evolução do processo de degradação das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, durante armazenamento em estufa, por meio da determinação dos índices de acidez total e peróxido;
- d) Realizar análises de estabilidade oxidativa no Rancimat de amostras do sebo bovino sem antioxidante e com antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa;
- e) Analisar por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) a degradação de amostras do sebo bovino sem antioxidante e com antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa;
- f) Realizar o refino do sebo bovino e produzir o biodiesel a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os dois melhores antioxidantes identificados nos experimentos de degradação oxidativa, e realizar análises de estabilidade oxidativa no Rancimat das amostras de biodiesel produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

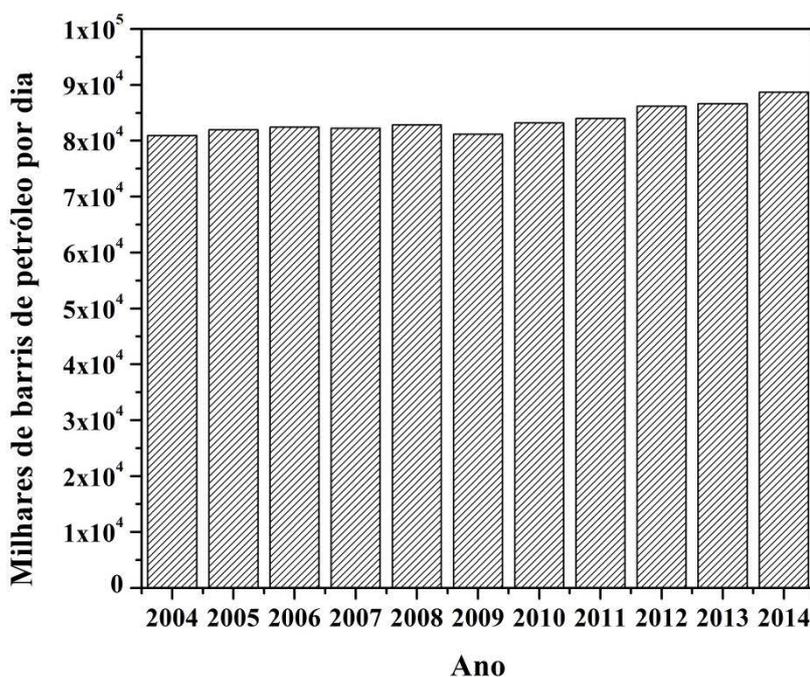
3.1 Biocombustíveis no Mundo

O total das reservas provadas de petróleo no mundo totalizaram 1.700,1 bilhões de barris ao final de 2014, o suficiente para atender a 52,5 anos da produção global (BRITISH PETROLEUM, 2015).

O crescimento na produção global de petróleo foi de 2,1 milhões de barris por dia em 2014. Os Estados Unidos apresentou aumento de 1,6 milhões de barris por dia na produção de petróleo, tendo obtido o maior crescimento na produção de petróleo no mundo em 2014. Os Estados Unidos tornou-se o primeiro país da história a ter aumentado a sua produção de petróleo em pelo menos 1 milhão de barris por dia durante três anos consecutivos e ultrapassou a Arábia Saudita como o maior produtor mundial de petróleo (BRITISH PETROLEUM, 2015).

Outros países que em 2014 também ultrapassaram a sua produção de petróleo foram o Canadá com um aumento de 310 mil barris por dia e o Brasil com um aumento de 230 mil barris por dia (BRITISH PETROLEUM, 2015). A Figura 1 ilustra o crescimento na produção de petróleo no mundo.

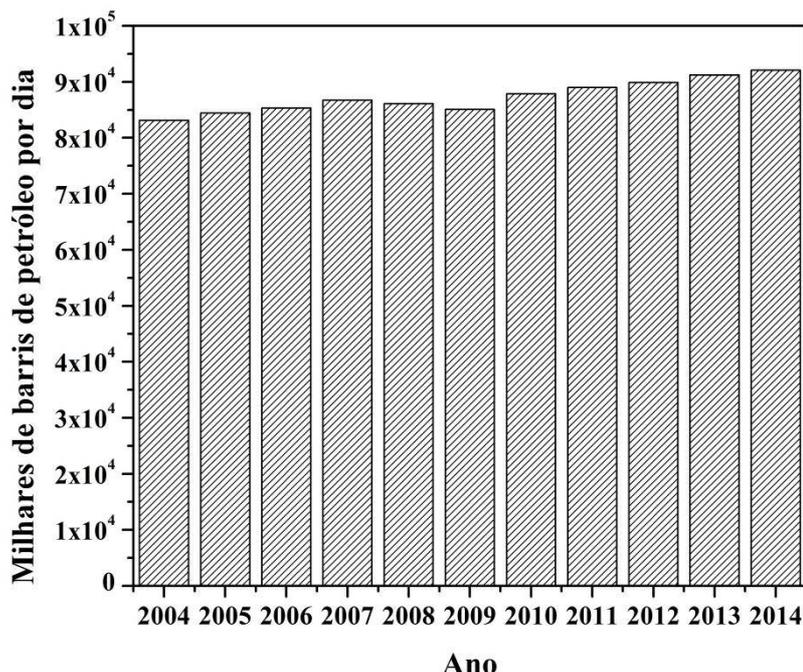
Figura 1 – Produção de petróleo no mundo.



Fonte: (BRITISH PETROLEUM, 2015).

O crescimento no consumo global de petróleo aumentou em 840 mil barris por dia em 2014, com as economias emergentes tendo sido responsáveis por todo este crescimento. O aumento no consumo global de petróleo em 2014, ilustrado na Figura 2, foi um pouco menor do que a média histórica recente e significativamente menor do que o aumento em 1,4 milhões de barris por dia que ocorreu em 2013 (BRITISH PETROLEUM, 2015).

Figura 2 – Consumo de petróleo no mundo.



Fonte: (BRITISH PETROLEUM, 2015).

Em virtude do crescente consumo de petróleo no mundo, é estratégico o aumento da produção de energias alternativas, dentre elas o biodiesel, obtido a partir de óleos e gorduras.

A utilização de óleos vegetais como combustível foi apresentada por Rudolph Diesel na Exposição Mundial de Paris em 1900, quando ele usou o óleo de amendoim para demonstrar o funcionamento do motor com ignição por compressão. Diesel declarou que o motor poderia ser alimentado por óleos vegetais, o que contribuiria para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem (VIANNA, 2006).

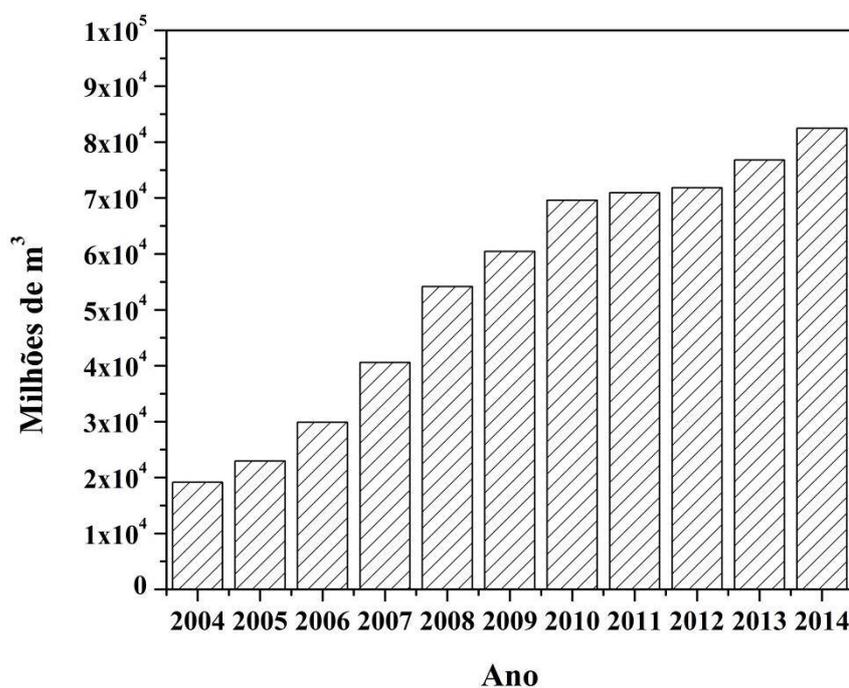
Segundo (BATISTA, [s.d.]), a primeira patente de biodiesel feito com óleo de amendoim e metanol foi depositada no Japão, na década de 1940. Nesta época, esse combustível não era denominado biodiesel, sendo tratado apenas como um éster metílico, substituinte do óleo diesel de petróleo (VIANNA, 2006).

A diminuição dos preços dos combustíveis fósseis, em relação aos preços dos óleos vegetais, ocasionada pela descoberta de grandes jazidas de petróleo fez com que a indústria automobilística adotasse os combustíveis fósseis em detrimento daqueles de origem vegetal (VIANNA, 2006).

Houve a elevação dos custos do petróleo e seus combustíveis derivados em função da crise energética mundial em 1973. Dessa forma, a necessidade de reduzir a dependência do petróleo importado ocasionou um novo alento às pesquisas sobre óleos vegetais e combustíveis de biomassa em geral (ITURRA, 2003; MACEDO; NOGUEIRA, 2004; VIANNA, 2006).

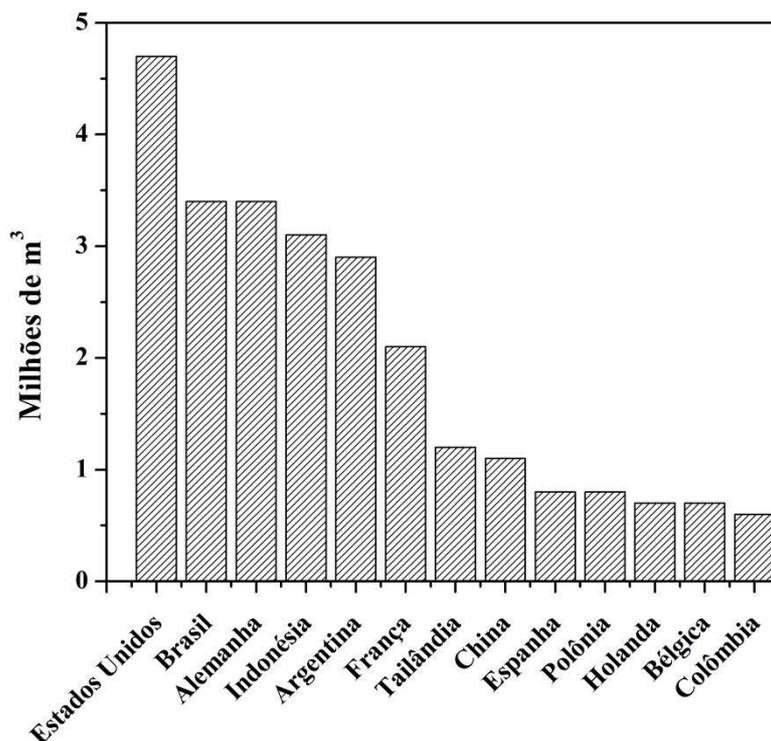
A produção global de biocombustíveis, considerando a produção de álcool e biodiesel, aumentou em 7,4 % em 2014, conforme apresentado na Figura 3. A produção de biodiesel aumentou em 10,3 % em 2014, apesar de ter havido um declínio na produção de biodiesel na América do Norte (BRITISH PETROLEUM, 2015). A Figura 4 ilustra a produção de biodiesel de alguns países em 2014.

Figura 3 – Produção de biocombustíveis no mundo.



Fonte: (BRITISH PETROLEUM, 2015).

Figura 4 – Produção de biodiesel em 2014.



Fonte: (BRASIL, 2016c).

3.2 Biocombustíveis no Brasil

Os primeiros indícios do uso de óleos vegetais no Brasil datam da década de 1920, sendo que há registros na década de 1950 de estudos sobre a utilização de óleos de mamona (*Ricinus communis*), ouricuri (*Syagrus coronata*) e algodão, em motores diesel de 6 cilindros (MACEDO; NOGUEIRA, 2004; VIANNA, 2006).

Em 1975, foi criado no Brasil o programa Proálcool com o objetivo de desenvolver a tecnologia para fabricação de etanol a partir da cana-de-açúcar. O Proálcool foi o maior programa de substituição de combustíveis fósseis no mercado automotivo mundial (BRASIL, 2004; VIANNA, 2006).

Em 1980, houve a criação do PROÓLEO – Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. O principal objetivo do PROÓLEO era a substituição do óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30% em volume, e buscando-se, se possível, a total substituição (VIANNA, 2006).

Em outubro de 1980, foi anunciada no Centro de Convenções de Fortaleza, pelo Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia da Universidade Federal do Ceará, a descoberta do prodiesel, definido como uma mistura de ésteres lineares de ácidos graxos,

obtidos a partir de óleos vegetais (MACEDO; NOGUEIRA, 2004; VIANNA, 2006).

Foi criada no Ceará, a PROERG – Produtora de Sistemas Energéticos Ltda., cujo objetivo foi acelerar a fabricação do novo combustível com uma unidade piloto industrial, com capacidade de produzir 200 litros por hora (PARENTE, 2003; VIANNA, 2006).

Porém, os testes com o prodiesel foram paralisados devido à diminuição no preço do petróleo (VIANNA, 2006).

Foi requerida patente para a invenção do novo combustível em 1980, porém, pelo tempo e desuso, a mesma entrou em domínio público PI – 8007957 (1980) (PARENTE, 2003; VIANNA, 2006).

No dia 6 de dezembro de 2004, o Governo Federal inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório, por meio da Medida Provisória 214, convertida na Lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005. Conforme definido nesse marco, autorizou-se a mistura de 2% em volume de biodiesel ao diesel (B2), desde janeiro de 2005, tornando-a obrigatória em 2008 (BRASIL, 2004; SANTOS, 2013).

Atualmente, a porcentagem de biodiesel ao diesel é de 7%, conforme a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, publicada no dia 25 de setembro de 2014 no Diário Oficial da União, onde estabeleceu a adição obrigatória de 7% de biodiesel ao óleo diesel (B7), a partir de 1º de novembro de 2014 (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2014).

A resolução nº 3, de 21 de setembro de 2015, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), autorizou a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel, em quantidade superior ao percentual de sua adição obrigatória ao óleo diesel, atualmente de 7%, desde que observados alguns limites máximos da adição do biodiesel ao óleo diesel descritos na resolução (BRASIL, 2015).

Foi criado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, que é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implantação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (GOVERNO FEDERAL DO BRASIL - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, [s.d.]).

3.3 Biodiesel

Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil das quais o biodiesel pode ser produzido, entre elas mamona, dendê, girassol, babaçu, soja e algodão (BRASIL, 2004).

O sebo bovino, os óleos de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco destacam-se entre as gorduras animais para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, também constituem matéria-prima para a produção de biodiesel. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras que podem ser coletados revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano (TAVARES, 2012).

Óleos e gorduras residuais podem ser coletados de diversas fontes: cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos; das indústrias nas quais se processam as frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos; de esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, passível de extração de óleos e gorduras; de águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as de pescados, de couro, etc (PARENTE, 2003; VIANNA, 2006).

Todos os óleos vegetais – da categoria de óleos fixos ou triglicerídeos – podem ser transformados em biodiesel. Assim, diferentes óleos podem ser utilizados para produção de biodiesel, por exemplo, os óleos de grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, soja, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, semente de linhaça, semente de tomate, dentre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (VIANNA, 2006).

Os principais atributos do biodiesel é que ele é compatível com a estrutura dos motores, é um combustível renovável, de origem doméstica, biodegradável, possui lubricidade e é competitivo com o petrodiesel em muitas de suas propriedades combustíveis (KNOTHE, 2007).

3.3.1 Preparação da Matéria-prima

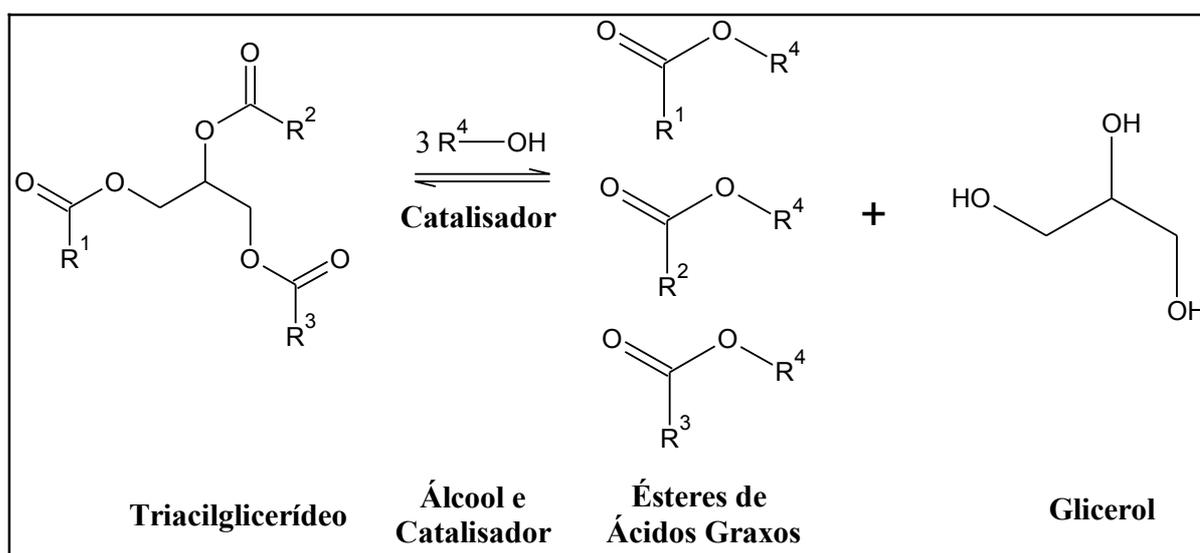
A preparação da matéria-prima para produção do biodiesel visa criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, buscando obter a máxima taxa de conversão (TAVARES, 2012).

Faz-se necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima (PARENTE, 2003; TAVARES, 2012).

3.3.2 Reação de Transesterificação

Existem vários processos de produção do biodiesel, no entanto, atualmente, a transesterificação é o método mais utilizado em todo o mundo. O método consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol (SANTOS, 2010; SUAREZ *et al.*, 2007; TAPANES *et al.*, 2008). A Figura 5 ilustra a reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo, em que R1, R2 e R3 são as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 é o grupo alquil do álcool.

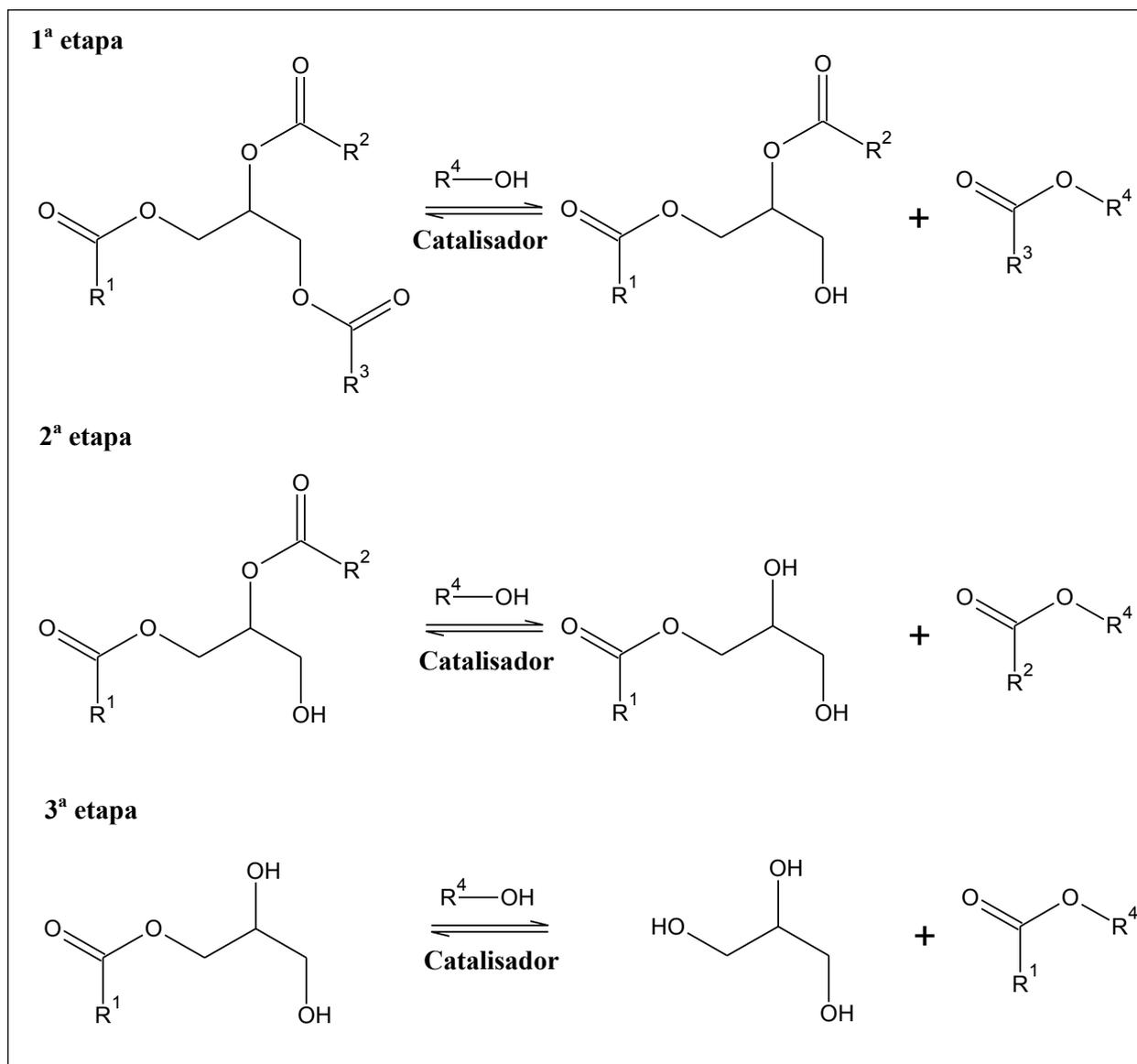
Figura 5 – Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.



Fonte: (SUAREZ *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação de óleos vegetais e de gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, nas quais os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. No processo de transesterificação, os triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, e estes, por sua vez, são convertidos a monoglicerídeos, e então ao glicerol. Cada etapa produz uma molécula de éster metílico ou etílico de ácido graxo, a depender se o álcool utilizado for o metílico ou etílico (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986; SANTOS, 2013). Os produtos das etapas da reação de transesterificação estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Produtos das etapas da reação de transesterificação.



Fonte: (SUAREZ *et al.*, 2007).

Apesar da estequiometria geral da equação da reação de transesterificação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações das três etapas do mecanismo exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-álcoois (SUAREZ *et al.*, 2007).

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final é constituída por duas fases, uma superior que são os alquil ésteres de cadeia longa (biodiesel) e outra inferior, a glicerina, sendo então separadas por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta pela glicerina bruta contendo o álcool, sais de ácidos graxos, mono e diglicerídeos e o catalisador, além de outras impurezas inerentes ao óleo vegetal. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool

empregado, estando presentes também as impurezas supracitadas (LIAN *et al.*, 2012; SANTOS, 2013).

3.3.3 Métodos de transesterificação aplicados aos resíduos de gorduras animais

Em geral, dependendo da presença do catalisador no processo, existem dois métodos de transesterificação de triglicerídeos em biodiesel: com a presença de catalisador e sem a presença de catalisador. De acordo com o tipo de catalisador utilizado, as reações podem ser classificadas em três grupos: homogêneas, heterogêneas e catalisadas por enzimas (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

As reações de transesterificação são convencionalmente realizadas utilizando-se catalisadores homogêneos básicos ou ácidos. Diferentes grupos de catalisadores heterogêneos como, por exemplo, metálicos, bases sólidas, ácidos sólidos e catalisadores naturais também podem ser utilizados para converter eficientemente óleos e gorduras em ésteres (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; SALVI; PANWAR, 2012).

Recentemente, catalisadores biológicos como suspensos livremente ou lipases imobilizadas foram usados eficientemente na reação de transesterificação, embora eles ainda não tenham sido comercializados devido ao seu alto custo de operação (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

Os processos que não utilizam catalisadores, como, por exemplo, as reações de transesterificação supercrítica, foram desenvolvidos com o intuito de solucionar problemas relacionados às várias etapas dos processos industriais e aos elevados custos de produção (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

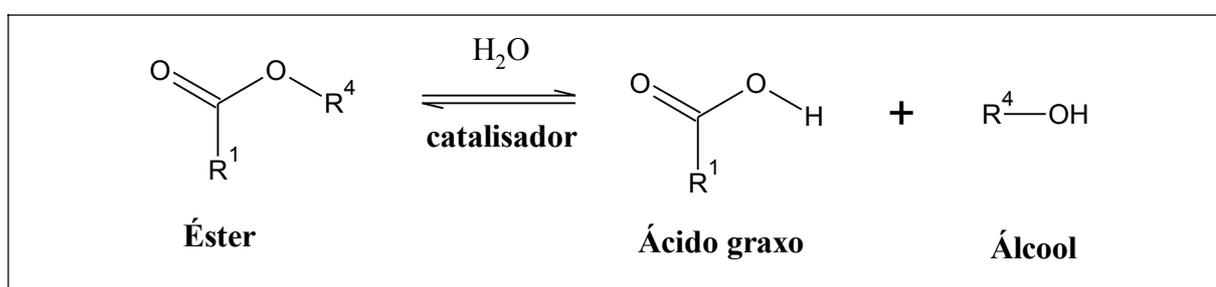
Normalmente, os resíduos de gorduras animais possuem elevado teor de ácidos graxos livres, que é o principal fator que determina a utilização de catalisadores ácidos ou básicos na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. A presença de catalisadores básicos na mistura reacional influencia na formação de sabões, perda de catalisador e redução na produção de ésteres. E também, eles complicam a separação dos produtos finais (biodiesel e glicerol) (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; LOTERO *et al.*, 2005).

Portanto, o uso de catalisadores básicos é preferível quando os resíduos de gordura animal possuem baixo teor de ácidos graxos livres. Por outro lado, os catalisadores ácidos catalisam simultaneamente reações de esterificação dos ácidos graxos livres, como também de transesterificação dos triglicerídeos. O uso de catalisadores ácidos na reação de transesterificação tem a vantagem de ser menos sensível em relação à presença de ácidos graxos livres em matérias-primas de baixo custo (> 6 %) (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014;

VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). Porém, se comparado ao processo catalisado por base, os processos catalisados por ácidos irão requerer maiores tempos de reação, maiores temperaturas reacionais e maiores proporções molares entre álcool e óleo (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; BHATTI *et al.*, 2008; ENCINAR *et al.*, 2011).

A quantidade de água presente no resíduo de gordura animal pode afetar a conversão do triglicerídeo durante a reação de transesterificação. Isto ocorre porque a água leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes, conforme ilustra a Figura 7 (LIU, 1994; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998; SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 7 – Reação de hidrólise dos ésteres presentes nos triglicerídeos.



Fonte: (SUAREZ *et al.*, 2007).

A presença de água no resíduo de gordura animal possui um efeito mais negativo sobre a reação de transesterificação do que a presença de ácidos graxos livres (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; KUSDIANA; SAKA, 2004). Normalmente, o teor de água presente em resíduos de gordura animal é relativamente baixo, mas no caso de se usar uma base como catalisador, a conversão é um pouco reduzida quando há mais água presente. Quando um ácido é utilizado como catalisador, a adição de apenas 0,1 % de água pode causar a redução na produção de ésteres (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

3.3.4 Processo de catálise homogênea básica

Uma etapa de pré-tratamento é necessária para reduzir ou eliminar a água e os ácidos graxos livres na matéria-prima, porque a presença deles pode reduzir a conversão em biodiesel. Dados da literatura mostram que os teores de água e de ácidos graxos livres em resíduos de gordura animal devem ser mantidos abaixo de 0,06% e 0,5%, respectivamente (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998).

Resíduos de gordura animal com diferentes teores de ácidos graxos livres podem ser processados e convertidos em biodiesel. Sebo de pato com 0,28% de ácidos graxos livres, sebo bovino com 0,3-0,9% de ácidos graxos livres e banha de porco com 0,33% de ácidos graxos livres foram processados com sucesso usando-se catálise homogênea básica e metanol

(BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; CHUNG; KIM; LEE, 2009; CUNHA *et al.*, 2009; JEONG; YANG; PARK, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2009). Por outro lado, Araújo *et al.* (2010) tratou o sebo bovino com elevada quantidade de ácidos graxos livres (3,6%) após aquecimento e formação de uma microemulsão, e obteve elevada produção de biodiesel (96,26%). Para reduzir o teor de água, os resíduos de gordura animal devem ser aquecidos acima de 100 °C (ARAÚJO *et al.*, 2010; BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

Hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) são os catalisadores básicos mais utilizados em processos homogêneos de transesterificação com a concentração ideal no intervalo de 0,5-1%, ou um pouco mais, como 2% (dependendo da massa da gordura), a qual depende do tipo de resíduo de gordura animal que se utiliza (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; MORAES *et al.*, 2008).

3.3.5 Processo de catálise homogênea ácida

Em comparação ao processo de catálise homogênea básica, o uso de catalisadores ácidos no processo de transesterificação de resíduos de gordura animal necessita de tempos reacionais bem maiores e de maior proporção molar entre álcool e óleo (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; BHATTI *et al.*, 2008; ENCINAR *et al.*, 2011; MONTEFRIO; XINWEN; OBBARD, 2010). O catalisador ácido mais utilizado e tipo de álcool utilizado no processo de catálise homogênea ácida são o ácido sulfúrico e o metanol (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

3.3.6 Processo de catálise homogênea em duas etapas

A produção de biodiesel a partir de resíduos de gordura animal pode ser feita em duas etapas. A primeira etapa ou pré-tratamento consiste na esterificação dos ácidos graxos livres com catalisador ácido para reduzir o teor de ácidos graxos livres nos resíduos de gordura animal abaixo de 0,5 % ou abaixo de 2 mg de KOH/g. A segunda etapa consiste na transesterificação do triglicerídeo com catalisador básico (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; LIU, 1994; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998; MITTELBAACH; POKITS; SILBERHOLZ., 1992).

A técnica de produção do biodiesel em duas etapas (ácida e básica) proporciona uma reação mais rápida, elimina a formação de sabão e alcança maior produção de ésteres em condições brandas de reação, se comparado com processos realizados em uma única etapa (somente ácida ou somente básica). No entanto, o custo de produção é maior para o processo realizado em duas etapas do que para o processo realizado em uma única etapa (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014).

Fröhlich *et al.* (2010) investigou dois métodos para tentar reduzir a perda na produção de biodiesel causada devido à dissolução dos ésteres metílicos de ácidos graxos na fase glicerol. Estes métodos envolveram a esterificação de ácidos graxos livres em sebo de baixa qualidade tanto antes como depois de metanólise catalisada com base com o intuito de produzir os ésteres do biodiesel. Nestes processos relativamente simples, foi obtida uma taxa de conversão muito boa (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; FRÖHLICH; RICE; VICENTE, 2010).

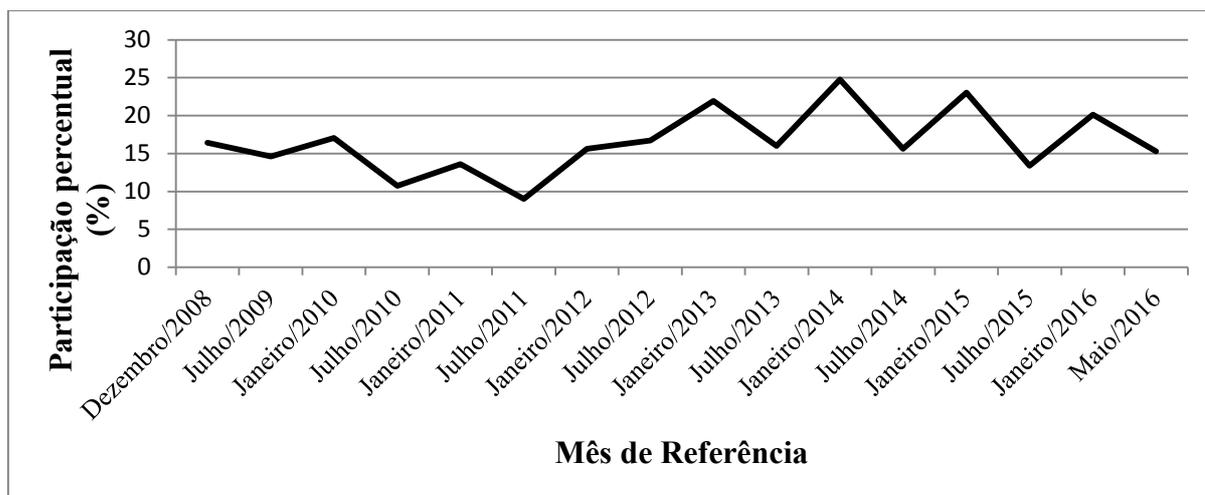
No entanto, a transesterificação catalisada com base, seguida pela esterificação dos ácidos graxos livres catalisada com ácido, atingiu percentuais de aproximadamente 98% de produção do biodiesel. Devido à quantidade relativamente grande de reagentes necessária para realizar a neutralização quando a transesterificação era realizada primeiro, a esterificação dos ácidos graxos livres como a primeira etapa foi um processo mais conveniente para uma conversão em larga escala de teores elevados de ácidos graxos livres. Também, Fröhlich *et al.* (2010) comparou a transesterificação com catalisador básico realizada em uma única etapa com os dois processos de duas etapas (primeiro etapa ácida e, em seguida, etapa básica, e primeiro etapa básica e, em seguida, etapa ácida) utilizando a mesma matéria-prima, e foi observada uma produção bem menor de ésteres no primeiro caso utilizando o catalisador básico e realizado em uma única etapa (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2014; FRÖHLICH; RICE; VICENTE, 2010).

3.3.7 Produção de biodiesel de sebo bovino

Em maio de 2016, a matéria-prima com a segunda maior participação na produção de biodiesel no Brasil foi a gordura bovina. A participação do óleo de soja foi de 80,67 %, da gordura bovina foi de 15,29 % e de outras matérias-primas foi de 4,04 % (BRASIL, 2016b).

O sebo bovino tornou-se uma alternativa vantajosa como matéria-prima para produção de biodiesel frente aos óleos de mamona e de soja, devido ao menor custo do sebo bovino em relação a estes óleos vegetais. O valor aproximado do sebo bovino no Brasil foi de R\$ 2.500,00 por tonelada em 2016, no acumulado até julho. No mesmo período, o preço aproximado do óleo de soja nacional foi R\$ 2,35 por litro de óleo de soja (BRASIL, 2016a). A Figura 8 apresenta a participação percentual do sebo bovino na produção de biodiesel no Brasil.

Figura 8 – Participação percentual do sebo bovino na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: Adaptado do Boletim Mensal do Biodiesel. (BRASIL, 2016b).

Em 2016, no acumulado até julho, considerando a densidade do óleo de soja igual a 0,857 g/cm³ e que 1 litro de óleo de soja é contido em 1 dm³, o preço aproximado do óleo de soja nacional foi de R\$ 2,74 por quilo de óleo de soja, enquanto que o preço do sebo bovino foi de R\$ 2,50 por quilo de sebo bovino. A Figura 9 ilustra a variação do preço do sebo bovino no Brasil. A Figura 10 ilustra a variação do preço do óleo de soja nacional e para exportação.

Figura 9 – Preço do sebo bovino no Brasil.



Fonte: (BRASIL, 2016a).

Figura 10 – Preço do óleo de soja no mercado interno e para exportação.



Fonte: (BRASIL, 2016a).

Outro fator que favorece a utilização do sebo bovino como matéria-prima para a produção de biodiesel é que o sebo é um subproduto da cadeia de processamento de carnes e não serve de alimento para as pessoas. Ao contrário da soja, que serve como alimento. Destaca-se ainda que a estabilidade e a cetanagem do biodiesel de sebo bovino são maiores do que do biodiesel de óleo de soja (CASTANHEIRA *et al.*, 2014; ORIVES *et al.*, 2014; RINCÓN; JARAMILLO; CARDONA, 2014).

O uso do sebo bovino na produção de biodiesel é estratégico devido à produtividade do óleo (100 %), o abastecimento sem concorrência, além do preço da sua produção, no qual 1 kg de sebo bovino se transforma em 1 quilograma de óleo, ao passo que 1 kg de soja se transforma em 170 g de óleo. O fator ambiental também merece destaque, pois evita a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos, não recebem nenhum tipo de tratamento e acabam chegando aos rios e córregos provocando inúmeros problemas no meio ambiente, como o processo de eutrofização (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; SANTOS, 2010).

Para ser utilizado na produção de biodiesel, o sebo deve estar líquido. O transporte da gordura até a indústria de biodiesel deve possuir sistema de aquecimento adequado, pois a 45 °C, o sebo já se apresenta na fase sólida. O ponto de congelamento do sebo puro é de aproximadamente 12 °C (SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS, 2006; TAVARES, 2012).

Quando o sebo chega às usinas de biodiesel, o mesmo é armazenado à temperatura de aproximadamente 60 °C para que possa manter-se líquido e facilitar o seu manuseio.

No processo de armazenagem do sebo bovino, normalmente são encontrados valores elevados de umidade e temperatura, o que acelera a rancificação hidrolítica e oxidativa do sebo bovino e eleva os valores de índice de acidez total encontrados na matéria-prima. O rendimento da produção do biodiesel de sebo bovino é comprometido por estes valores elevados de índice de acidez total, principalmente pelo consumo elevado dos catalisadores básicos (geralmente usados) e pela saponificação dos ácidos graxos livres (RINCÓN; JARAMILLO; CARDONA, 2014).

Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Assim, em reações com alta acidez, é necessário usar maior quantidade de catalisador básico para neutralizar a acidez e melhorar o rendimento (SANTOS, 2010).

No entanto, o excesso ou a insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabão, que, por ser emulsificante, dificulta consideravelmente o processo de separação da glicerina da fase éster (biodiesel) (ATAYA; DUBÉ; TERNAN, 2007; DORADO *et al.*, 2002; SANTOS, 2010).

Uma maneira de tentar retardar a rancificação oxidativa do sebo bovino é por meio do uso de antioxidantes.

3.4 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade do biodiesel é menor que a estabilidade do diesel convencional. Vários processos, incluindo a oxidação em condições aeróbias, hidrólise na presença de umidade, decomposição térmica por excesso de calor, contaminação por impurezas, entre outros, são responsáveis pela instabilidade do biodiesel e podem alterar significativamente as propriedades do combustível (JAIN; SHARMA, 2010; SHEEHAN *et al.*, 1998; YAAKOB *et al.*, 2014a).

A oxidação do biodiesel é um problema relevante devido o biodiesel possuir baixa resistência à oxidação e poder ser afetado pela oxidação do ar durante um armazenamento prolongado (KNOTHE, 2005; YAAKOB *et al.*, 2014a).

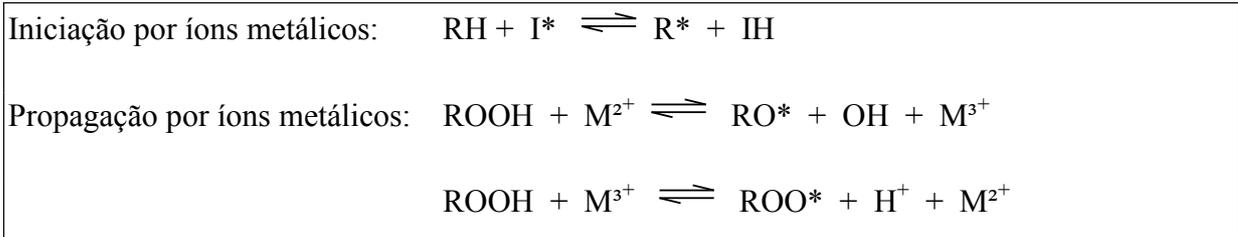
Dentre os fatores que podem afetar a estabilidade do biodiesel, citam-se como exemplos: o armazenamento do biodiesel, a decomposição térmica, a contaminação por metais, a absorção de água, a ação de microorganismos e a autooxidação. A degradação do biodiesel devido o seu armazenamento durante longos períodos pode ser causada devido à exposição ao ar, à luz do sol, às superfícies expostas de metais e à temperatura. Foi reportado que, devido à perda de estabilidade, o biodiesel após 6 meses de armazenamento não pode ser utilizado como combustível (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; LEUNG; KOO; GUO, 2006; MITTELBACH; GANGL, 2001; YANG *et al.*, 2013a).

A temperatura tem um papel importante na deterioração da qualidade do combustível. A estabilidade térmica é influenciada pela tendência de um combustível exposto à elevada temperatura de formar asfaltenos. Produzidos em temperaturas elevadas, os asfaltenos podem entupir os filtros de combustível dos motores, porque, normalmente, os asfaltenos agem como substâncias resinosas como o alcatrão (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SCHOBBER; MITTELBACH, 2005).

Os metais podem agir como catalisadores da oxidação e degradação do biodiesel. Na etapa de iniciação da oxidação do biodiesel, os peróxidos degradam-se por diversos mecanismos para formar produtos secundários da oxidação, como ácidos, aldeídos, dímeros e

polímeros. O radical iniciador para a formação dos peróxidos pode ser formado por íons metálicos, como representado nas reações da Figura 11, em que RH é o ácido graxo insaturado, I* é o radical iniciador da reação, R* é o radical livre, ROO* é o radical peróxido, ROOH é o hidroperóxido e M²⁺ e M³⁺ são íons metálicos. O radical peróxido (ROO*) continuará reagindo e promovendo o processo de oxidação (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; MCCORMICK *et al.*, 2007; SARIN *et al.*, 2009; TAGLIABUE *et al.*, 2005).

Figura 11 – Efeitos da presença de íons metálicos nas reações de oxidação do biodiesel.



Fonte: (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; MCCORMICK *et al.*, 2007; SARIN *et al.*, 2009; TAGLIABUE *et al.*, 2005).

A presença de água no biodiesel tem um forte efeito nas suas propriedades combustíveis. O teor de água do biodiesel deve ser menor que 0,05% de acordo com a norma ASTM D6751. O biodiesel é naturalmente higroscópico e, portanto, o teor de água é um fator que influencia a estabilidade do biodiesel. A presença de água pode acelerar o crescimento de microorganismos, que podem causar a corrosão de superfícies metálicas. A água pode causar a degradação dos ésteres por hidrólise e, assim, alterar a composição e as propriedades do biodiesel (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Assim como o diesel de petróleo, o biodiesel também pode ser biodegradado por bactérias, leveduras e fungos. No entanto, o biodiesel é biologicamente mais ativo devido ele possuir os ésteres metílicos de ácidos graxos com cadeias de hidrocarbonetos e dois átomos de oxigênio. Várias enzimas ou bactérias podem atacar naturalmente as estruturas dos ésteres metílicos de ácidos graxos. No processo de biodegradação por microorganismos, os ésteres metílicos de ácidos graxos são oxidados na posição do carbono beta (o carbono que é ligado à segunda posição, ou posição beta, que fica dois carbonos após o carbono que se conecta a um grupo funcional) e degradados a ácido acético e um ácido graxo. Estes ácidos graxos então se quebram em gás carbônico e água por enzimas e bactérias em uma série de reações (COLE, 1994; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SØRENSEN *et al.*, 2011; ZUBAY, 1993).

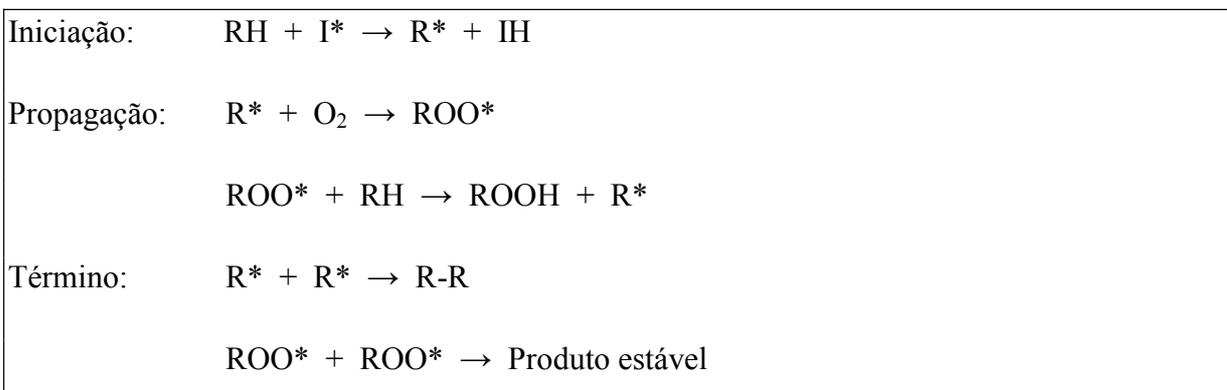
A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, consequentemente, também do biodiesel (SANTOS, 2013).

Quando o biodiesel é exposto ao oxigênio, o oxigênio conecta-se às posições bi-alílicas diretamente ao lado das duplas ligações. Isto inicia as reações em cadeia de autoxidação e a formação dos peróxidos. O processo de peroxidação promove a autoxidação em três etapas: iniciação, propagação e término (JAIN; SHARMA, 2010; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

A etapa de iniciação envolve a remoção de hidrogênio de um átomo de carbono para produzir um radical livre de carbono (CHURCH; PRYOR, 1985; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Na etapa de propagação, o novo radical livre de carbono reage com o oxigênio diatômico e continua a propagação. Em seguida, na etapa de término, a reação entre dois radicais livres forma um produto estável e, assim, a reação em cadeia termina. A oxidação pode ser representada pelas seguintes reações da Figura 12, em que RH é o ácido graxo insaturado, I* é o radical iniciador da reação, R* é o radical livre, ROO* é o radical peróxido e ROOH é o hidroperóxido (JAIN; SHARMA, 2010; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014):

Figura 12 – Etapas do processo de autoxidação no biodiesel.



Fonte: (JAIN; SHARMA, 2010; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Em reações de autoxidação, radicais livres de oxigênio (HO*, ROO*, HOO*, O* e similares) são produzidos radioliticamente. Estes radicais livres irão prontamente subtrair um átomo de hidrogênio da cadeia de hidrocarbonetos e causar a polimerização. Contudo, este processo de autoxidação depende de muitas variáveis, como a temperatura, intensidade da radiação de luz, presença de antioxidantes naturais, teor de insaturações das moléculas, moléculas oxigenadas, traços de metais e outras (AQUINO *et al.*, 2012; HASEEB *et al.*, 2010a, 2010b; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Entretanto, a partir da observação das reações de autoxidação, a presença de moléculas insaturadas de ésteres e de moléculas oxigenadas parecem ser as maiores causas da autoxidação (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Esse processo de oxidação é uma reação em cadeia que prossegue lentamente no início e, subitamente, prossegue muito mais rápido depois que um período de indução inicial tenha sido atingido. Uma vez formados, os hidroperóxidos acumulam-se e depois se decompõem, reagindo entre si para formar numerosos e problemáticos produtos secundários da oxidação, incluindo aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de cadeia curta e oligômeros de maior peso molecular. Portanto, a oxidação provoca um aumento de sedimentos insolúveis, acidez e viscosidade (MCCORMICK *et al.*, 2007; PULLEN; SAEED, 2012).

A estabilidade do biodiesel depende da composição da matéria-prima utilizada para a sua produção. A estrutura dos ácidos graxos presentes na molécula de éster do biodiesel é o fator mais importante que afeta as suas propriedades. Quando comparado ao diesel convencional, a insaturação da molécula de éster é responsável pela instabilidade do biodiesel. Quando aumentam o número de insaturações dos ácidos graxos presentes na molécula de éster, o biodiesel torna-se mais instável (YAAKOB *et al.*, 2014a).

As instabilidades oxidativa e térmica podem resultar na degradação das propriedades do biodiesel e afetar o desempenho de motores. A instabilidade é fundamentalmente uma consequência das insaturações (ligações duplas entre carbonos) das cadeias de ácidos graxos (PULLEN; SAEED, 2012).

A quantidade e a configuração das insaturações das cadeias de ácidos graxos irá provocar a instabilidade oxidativa e térmica (PULLEN; SAEED, 2012; WAYNICK, 2005).

A instabilidade aumenta consideravelmente se duas ou mais insaturações estão presentes nas cadeias de ácidos graxos, de forma que cadeias de ácidos graxos mais insaturadas são relativamente menos estáveis (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998; PULLEN; SAEED, 2012).

Os produtos de oxidação podem reduzir a vida útil dos motores e causar vários problemas. Os problemas mais comuns causados podem ser entupimento dos filtros de combustível, incrustação no injetor, a formação de depósitos, bem como o desgaste, corrosão e tribocorrosão dos componentes de combustível (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; TANG *et al.*, 2008a).

Para a verificação da estabilidade oxidativa do biodiesel, são investigadas algumas propriedades, como o índice de acidez total, o índice de peróxido, o período de indução, o flash point, o índice de iodo, a densidade, a viscosidade, etc. (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Os peróxidos formados durante a oxidação transformam-se em ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos são determinados pelo índice de acidez total. Quanto maior o valor do

índice de acidez total, maior é a formação de produtos ácidos pela oxidação (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SANTOS *et al.*, 2011).

O índice de peróxido determina a continuação da oxidação e indica a formação de produtos secundários da oxidação. Quanto maior o valor do índice de peróxido, maior é a quantidade de peróxidos formados (HOREL, 2009; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

O índice de iodo mede o grau de insaturação em compostos orgânicos, como os ésteres metílicos de ácidos graxos. Menor valor de índice de iodo é resultado de um menor grau de insaturação (HOREL, 2009; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Os produtos da oxidação possuem maiores pesos moleculares e, portanto, aumentam a densidade, o que resulta também em maior viscosidade (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; XIN; IMAHARA; SAKA, 2008).

A composição do biodiesel indica a sua degradação. A composição do biodiesel é determinada pela concentração de ésteres metílicos de ácidos graxos, que é outra medida da estabilidade do biodiesel (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SONNTAG, 1979).

O método de análise de estabilidade oxidativa via Rancimat baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974) (ANTONIASSI, 2001; HADORN; ZURCHER, 1974; SANTOS, 2013). Segundo a resolução da ANP nº 51, de 25/11/2015, a norma para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel é a EN 14112 e o limite mínimo da estabilidade à oxidação à 110 °C do biodiesel é de 8 horas.

Na química dos alimentos, o teste do Rancimat é normalmente utilizado para determinar a estabilidade oxidativa em termos do período de indução. Quanto menor o valor do período de indução do Rancimat, mais vulnerável à oxidação é a amostra (ARAÚJO *et al.*, 2011a).

As duas principais avaliações da qualidade do biodiesel usam métodos cromatográficos e espectroscópicos (ARAÚJO *et al.*, 2011a; KNOTHE, 2001). Os métodos cromatográficos mais utilizados para o biodiesel são a cromatografia gasosa (CG ou, em inglês, GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou, em inglês, HPLC). A cromatografia gasosa foi bastante usada para quantificar compostos minoritários, e também para determinar um contaminante específico ou um grupo de contaminantes em ésteres metílicos, como, por exemplo, glicerol livre ou metanol, ou materiais não glicerídeos, como esteroides e ésteres de esteróis. Por outro lado, devido à sua alta sensibilidade, a cromatografia líquida de alta eficiência também é usada para determinar a quantidade de glicerol livre em ésteres de origem vegetal e para detectar álcool residual em biodiesel (ARAÚJO *et al.*, 2011a; KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2005; KNOTHE, 2006).

Métodos espectroscópicos foram usados para avaliar as propriedades do biodiesel e também para monitorar a reação de transesterificação. Estes métodos são a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , e espectroscopia no infravermelho (ARAÚJO *et al.*, 2011a; KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2005). Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (em inglês, FTIR) pode ser usada para verificar os produtos de degradação do biodiesel resultantes de uma oxidação acelerada, por meio da avaliação do tamanho das bandas da carbonila. A oxidação do biodiesel pode apresentar diversos mecanismos de degradação, como transesterificação reversa, produtos secundários e formação de compostos carbonilados (ARAÚJO *et al.*, 2011a; KNOTHE, 2007).

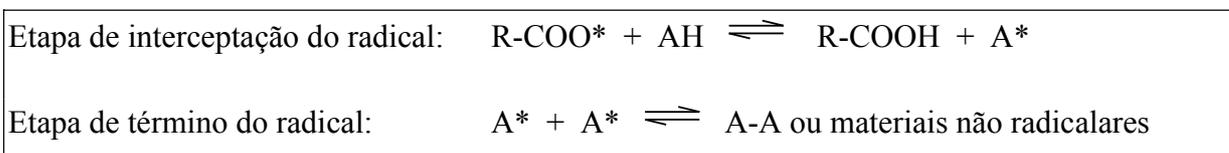
As principais formas de mitigar a autooxidação são mantendo-se ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo processo de formação de radicais livres, evitando o contato do óleo com o oxigênio e evitando a presença de traços de metais no óleo. É possível também utilizar antioxidantes, que normalmente agem na inibição do processo oxidativo (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SANTOS, 2013).

3.4.1 Antioxidantes

Normalmente, os antioxidantes agem para inibir o processo oxidativo e são bem estabelecidos pelo seu uso no controle da oxidação de biodiesel. A estabilidade do biodiesel na presença de antioxidantes tem sido estudada por diversos pesquisadores (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; KNOTHE, 2007; MCCORMICK *et al.*, 2007; XIN; IMAHARA; SAKA, 2009). Sarin *et al.* (2010) afirmou que os antioxidantes são geralmente de dois tipos: quebradores de cadeias e os que decompõem os hidroperóxidos (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; SARIN *et al.*, 2010).

Os dois tipos mais conhecidos de antioxidantes quebradores de cadeias são dos tipos fenólicos e aminos. O antioxidante (AH) intercepta o radical peróxido (RCOO^*) para evitar que o radical peróxido crie outro radical pelo mecanismo de autooxidação. O mecanismo de ação do antioxidante está representado na Figura 13 (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; PULLEN; SAEED, 2012).

Figura 13 – Mecanismo de ação do antioxidante.



Fonte: (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; PULLEN; SAEED, 2012).

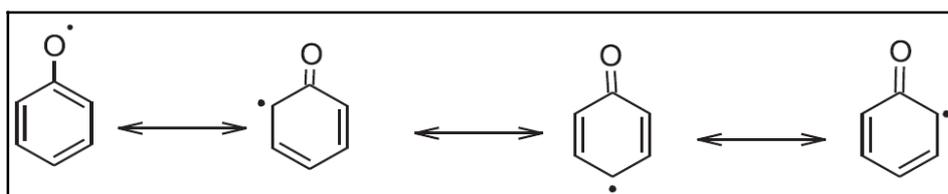
Os antioxidantes que decompõem os hidroperóxidos reagem com os hidroperóxidos e os convertem a álcoois. Neste caso, o antioxidante é transformado em uma forma oxidada inofensiva. Outra categoria de antioxidantes são os agentes quelantes de metais e os neutralizadores de ácidos (WOJDYLO; OSZMIANSKI; CZEMERYYS, 2007; YAAKOB *et al.*, 2014a).

Quase todos os trabalhos relacionados com a estabilidade de óleos graxos e ésteres limitam-se ao uso de antioxidantes fenólicos (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

A estrutura fenólica dos antioxidantes permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol, e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (CHUN *et al.*, 2005; SANTOS, 2013).

Os antioxidantes fenólicos são uma boa opção devido a eles serem bons doares de hidrogênio e também porque seus radicais intermediários são relativamente estáveis devido à deslocalização por ressonância e à falta de locais aptos a serem atacados por oxigênio molecular. A estabilização dos radicais fenólicos ocorre devido à deslocalização de elétrons desemparelhados ao redor do anel aromático, como representado na Figura 14 (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

Figura 14 – Representação da ressonância em radicais fenólicos.

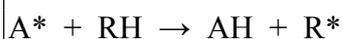
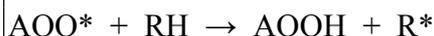
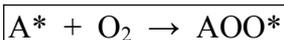


Fonte: (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

O grupo fenol sozinho é quimicamente inerte como um antioxidante. A substituição do átomo de hidrogênio por grupos alquilas nas posições *orto* e *para* do anel aromático aumenta a densidade eletrônica dos grupos OH por efeito indutivo. Levando ao aumento da sua reatividade em relação aos radicais lipídicos. Além disto, o aumento das atividades antioxidantes é observado quando os grupos etila ou n-butila são substituídos, e não os grupos metila, na posição *para* do anel aromático (GORDON, 1990; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014). Grupos volumosos na posição *orto* também aumentam a estabilidade do radical fenólico, como no antioxidante BHA (MILLER; QUACKENBUSH, 1957; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014). Estes grupos substituintes intensificam o impedimento

estérico na região dos radicais e também diminuem a velocidade de possíveis reações de propagação que possam vir a ocorrer, como representado na Figura 15 (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014):

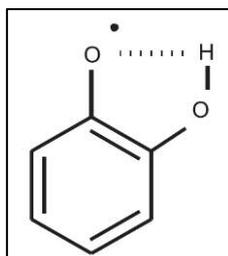
Figura 15 – Mecanismo de ação do antioxidante na diminuição da velocidade de possíveis reações de propagação.



Fonte: (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

A entrada de um segundo grupo OH na posição *orto* ou *para* do grupo hidroxila existente de radicais fenólicos aumenta a sua atividade antioxidante por estabilização por meio de uma ligação de hidrogênio intermolecular, conforme demonstrado na Figura 16 (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

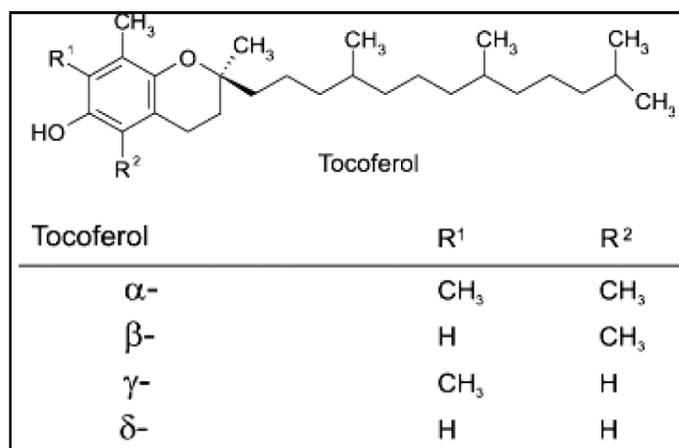
Figura 16 – Radical fenólico estabilizado.



Fonte: (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

Dentre os antioxidantes naturais, encontram-se os tocoferóis, representados na Figura 17, que são antioxidantes monofenólicos que ajudam a estabilizar a maioria dos óleos vegetais. São classificados em oito diferentes compostos pertencendo a duas famílias distintas: os tocóis e os tocotrienóis, tendo como prefixos as letras gregas α , β , γ e δ , dependendo do número e da posição dos grupos metílicos ligados ao anel aromático, são chamados de α , β , γ e δ -tocoferóis, sendo que a atividade antioxidante descrece do δ para o α -tocoferol (PALOZZA *et al.*, 2008; SANTOS, 2013).

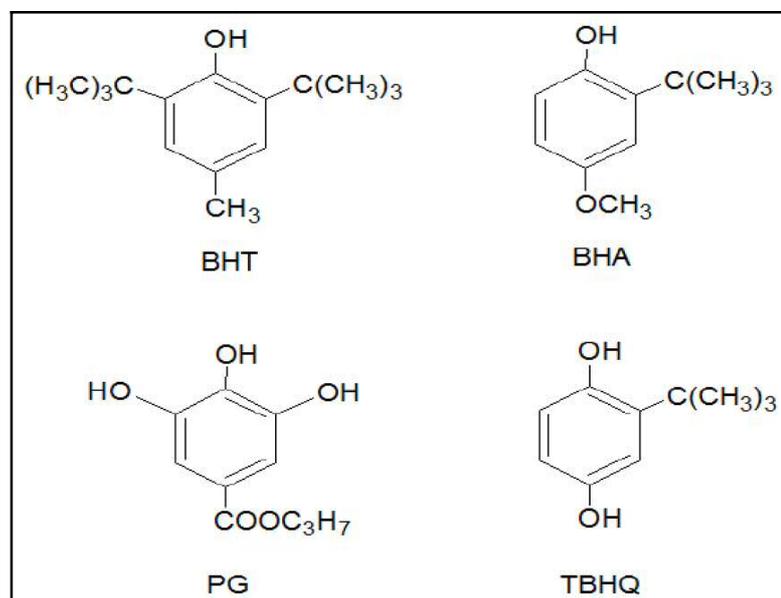
Figura 17 – Estrutura química do tocoferol.



Fonte: (PALOZZA *et al.*, 2008; SANTOS, 2013).

Dentre os diversos antioxidantes sintéticos, os mais utilizados na indústria são: 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxitolueno (BHT); 2 e 3-*t*-butil-4-metil-metoxifenol (BHA); propil galato (PG); *t*-butil-hidroquinona (TBHQ), conforme pode-se observar as suas estruturas fenólicas na Figura 18 (SANTOS, 2013).

Figura 18 – Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.



Fonte: (RAMALHO; JORGE, 2006; SANTOS, 2013).

Os antioxidantes utilizados neste trabalho foram quatro sintéticos (BHT, BHA, TBHQ e Ionol) e dois oriundos da biomassa (LCC Natural e LCC Técnico). Estes antioxidantes foram utilizados para investigar a sua ação antioxidante no sebo bovino, visando diminuir a formação de produtos ácidos na oxidação e, conseqüentemente, aumentar a conversão na reação de transesterificação.

A Tabela 1 apresenta as propriedades de alguns antioxidantes.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de diferentes antioxidantes.

Antioxidante	Tipo	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)
Butilhidroxitolueno (BHT)	Fenólico	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35	265
Terc butil hidroquinona (TBHQ)	Fenólico	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,22	273
Butilhidroxianisol (BHA)	Fenólico	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180,24	264-270
Propil galato (PG)	Fenólico	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	309
α -tocoferol	Natural	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430,71	200-220 (0,1 mmHg)

Fonte: (“ChemSpider”, 2016, “Pubchem Project”, 2016; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013b).

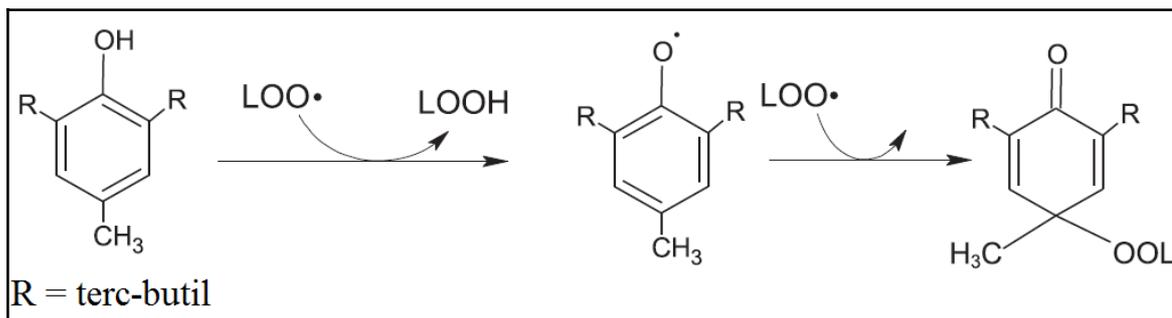
3.4.1.1 BHT

O BHT é usado como conservante para alimentos e também para cosméticos, remédios, combustível e borracha (SANTOS, 2013).

O BHT tem sua ação antioxidante atribuída à presença de grupos ativadores no anel aromático, *orto* e *para* substituídos, contribuindo para a melhor deslocalização de elétrons e estabilização de radicais livres, formados nos processos oxidativos. A presença de grupos alquila (ativadores) na posição *para* do anel aromático favorece a deslocalização eletrônica e a estabilização dos radicais fenóxidos formados durante a reação. Isto mostra que a estrutura do antioxidante é fundamental para a atividade do mesmo (atividade protetora), minimizando os efeitos tóxicos da decomposição termo-oxidativa de ácidos graxos insaturados (LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN; JAMANEK, 1999; SANTOS, 2013).

Os grupos terc-butila do BHT geralmente não permitem o envolvimento dos radicais formados em outras reações. Portanto, um radical peroxilo lipídico pode se juntar à molécula de BHT como apresentado na Figura 19 (FATTAH *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2006).

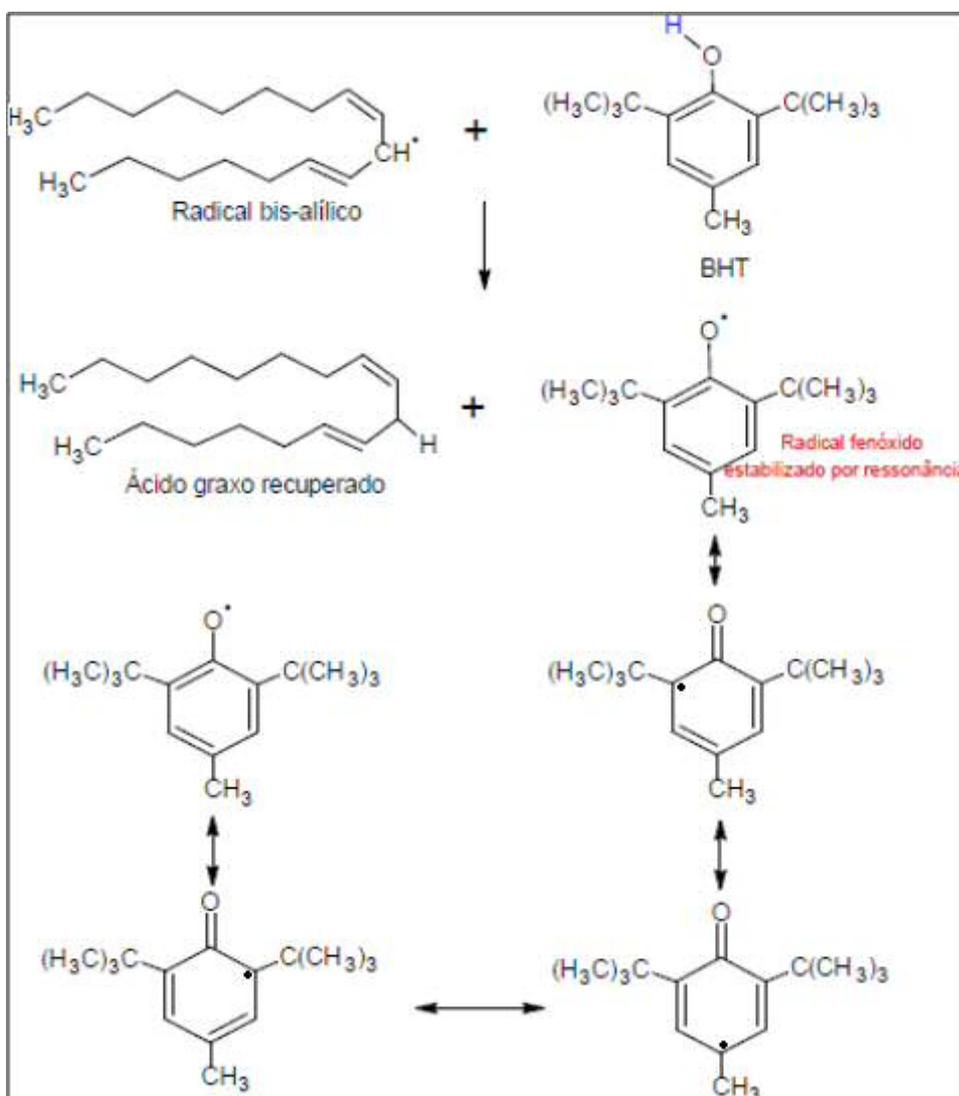
Figura 19 – Reação entre radical peróxido lipídico e molécula de BHT.



Fonte: (FATTAH *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2006).

A Figura 20 apresenta o mecanismo de ação do BHT, sendo este o mecanismo análogo aos demais compostos fenólicos (SANTOS, 2013).

Figura 20 – Mecanismo de ação do BHT.



Fonte: Adaptado: (RUDNIK *et al.*, 2001; SANTOS, 2013).

3.4.1.2 BHA

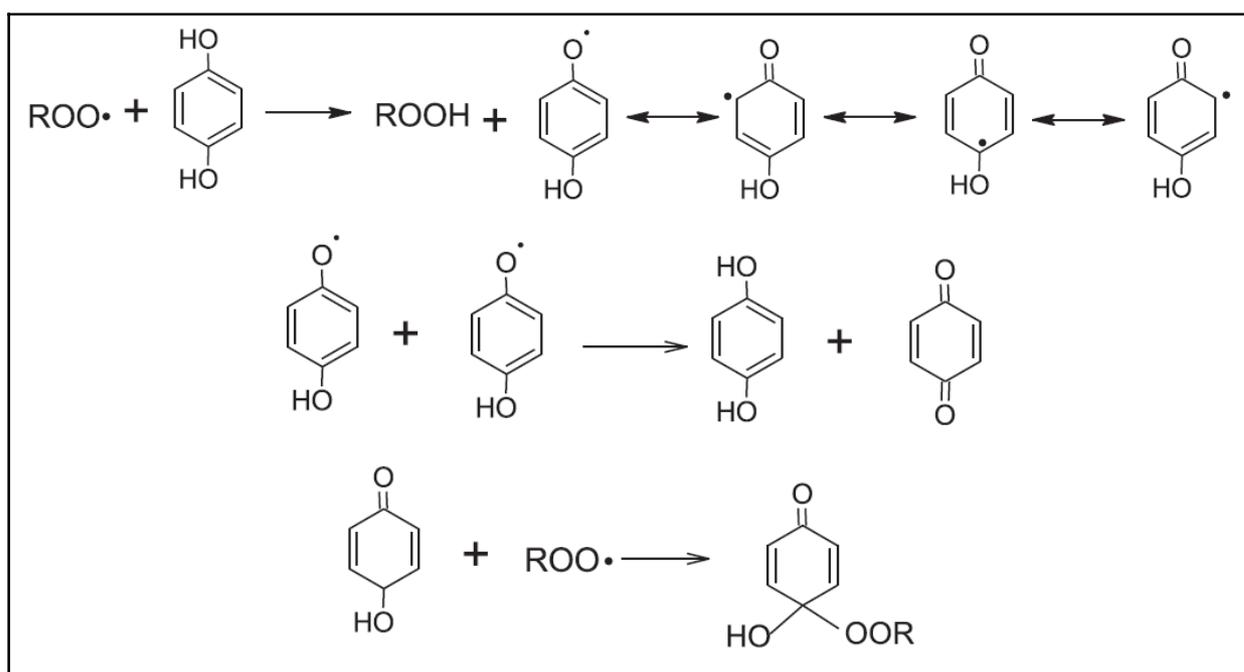
O 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT) e o 2 e 3-t-butil-4-metil-metoxifenol (BHA) são os antioxidantes fenólicos mono-hidratados mais comuns. Estes dois antioxidantes são muito solúveis em gordura e são insolúveis em água. Além disto, como os dois são mono-fenóis eles podem produzir radicais intermediários com deslocalização por ressonância moderada (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014; SHAHIDI; JANITHA; WANASUNDARA, 1992).

Quando na posição *orto* do anel aromático há a presença de grupos volumosos, como acontece no antioxidante BHA, há o aumento da estabilidade do radical fenólico (MILLER; QUACKENBUSH, 1957; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

3.4.1.3 TBHQ

Terc butil hidroquinona (TBHQ) é um antioxidante solúvel em gorduras. Como ele é um antioxidante di-fenólico, pode reagir com radicais peróxidos formando híbridos de ressonância da semiquinona. Os radicais intermediários da semiquinona podem passar por reações diferentes e, conseqüentemente, formar produtos mais estáveis. Eles também podem reagir entre si para produzir dímeros, se dividirem e regenerarem semiquinona. A reação pode ocorrer também com outro radical peróxido, como apresentado nas reações da Figura 21 (FATTAH *et al.*, 2014).

Figura 21 – Reações entre radicais intermediários da semiquinona e peróxidos.

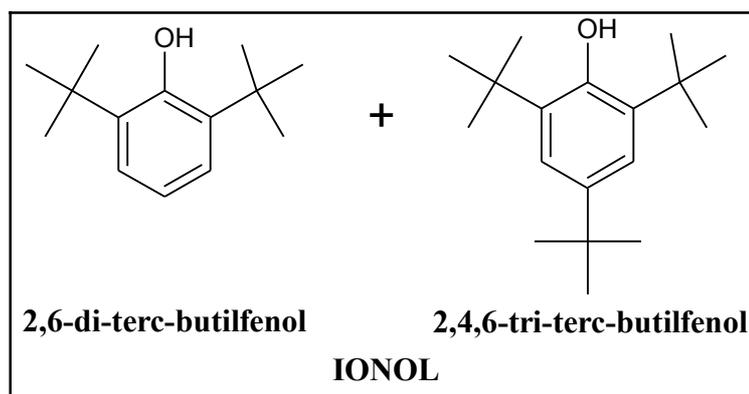


Fonte: (FATTAH *et al.*, 2014).

3.4.1.4 IONOL

O antioxidante ionol é uma mistura composta por 86% de 2,6,di-terc-butilfenol e 14% por 2,4,6-tri-terc-butilfenol, apresentando coloração amarelada e estado físico líquido. Ele é utilizado como um antioxidante em óleos lubrificantes, biodiesel, polímeros, dentre outros produtos. A Figura 22 representa a estrutura molecular do ionol (SANTOS, 2013; SOUZA *et al.*, 2011).

Figura 22 – Estrutura molecular do ionol.



Fonte: (SANTOS, 2013).

3.4.1.5 LCC natural e LCC técnico

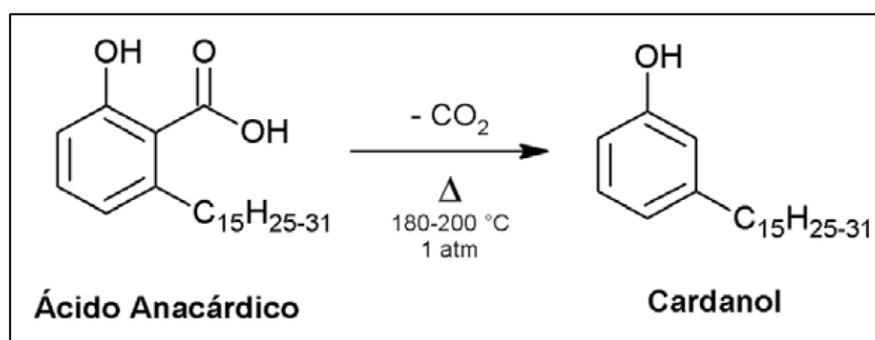
O fruto do cajueiro, nome científico *Anacardium occidentale L.*, é popularmente conhecido como castanha de caju, a qual é repleta de um líquido escuro, quase preto, cáustico e inflamável, chamado de líquido da casca da castanha de caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* (CNSL) como é conhecido internacionalmente (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O LCC representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto do agronegócio do caju, de baixíssimo valor agregado (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; SANTOS, 2013). É uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural, cuja composição química principal é ácido anacárdico (1,09 – 1,75%), cardanol (67,82 – 94,60%), cardol (3,80 – 18,86%) e 2-metilcardol (3,05 – 4,0%) (SANTOS, 2013; TREVISAN *et al.*, 2006).

O LCC natural contém uma grande quantidade de ácido anacárdico e não apresenta material polimérico em sua composição. Quando o LCC natural é submetido a altas temperaturas (180 °C), a maior parte do ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação, convertendo-se a cardanol, produzindo o denominado LCC técnico. É por este motivo que o

LCC técnico possui elevado percentual de cardanol e de material polimérico. A Figura 23 apresenta o processo de descarboxilação do ácido anacárdico (ATTANASI; BURATTI; FILLIPONE, 1996; GEDAM; SAMPATHKUMARAN, 1986; LOPES, 2005; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; MELE; VASAPOLLO, 2008; RIOS, 2008).

Figura 23 – Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: (ATTANASI; BURATTI; FILLIPONE, 1996; GEDAM; SAMPATHKUMARAN, 1986; LOPES, 2005; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; MELE; VASAPOLLO, 2008; RIOS, 2008).

De acordo com Gedam e Sampathkumaran (1986), após determinações na composição química do LCC natural e do LCC técnico, foi constatada uma grande diferença na composição de ambos, conforme apresentado na Tabela 2 (GEDAM; SAMPATHKUMARAN, 1986; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Tabela 2 – Composição química do LCC natural e LCC técnico.

Componentes Fenólicos*	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	---	0,34 – 21,63

Fonte: (GEDAM; SAMPATHKUMARAN, 1986; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

*Os percentuais descrevem o limite inferior e superior empregando diferentes técnicas analíticas. Foram analisadas amostras novas, destiladas e envelhecidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Laboratório de Processos e Análises Químicas (LQA) no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza e no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes prof. Ícaro de Souza Moreira (NPL) na Universidade Federal do Ceará. Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados na preparação da matéria-prima para os experimentos de estabilidade oxidativa e os métodos analíticos para sua caracterização. Serão descritos também os procedimentos experimentais empregados na obtenção dos espectros de infravermelho da matéria-prima e a metodologia utilizada para o refino do sebo bovino e produção do biodiesel.

4.1 Sebo bovino

Foi obtido material sebáceo bovino no Frigorífico Aguiar localizado no Quarto Anel Viário na cidade de Maracanaú, Brasil. O sebo bovino utilizado nos experimentos foi extraído a partir do material sebáceo bovino por meio de aquecimento em temperatura de até 120 °C. Com o aquecimento, o sebo bovino sofreu fusão, tornando-se líquido. Foi feita a separação do sebo líquido de demais materiais sebáceos por meio de filtração. O sebo foi armazenado em *freezer* em temperatura inferior a -4 °C até o momento de ser utilizado nos experimentos.

4.2 Antioxidantes

Os antioxidantes sintéticos usados nos experimentos foram o butilhidroxitolueno (BHT) $\geq 99\%$, marca Dinâmica, Brasil; ionol $> 99\%$ (mistura composta por 86% de 2,6-di-terc-butilfenol e 14% por 2,4,6-tri-terc-butilfenol), marca Sigma-Aldrich, Brasil; terc butil hidroquinona (TBHQ) 97%, marca Sigma-Aldrich, Estados Unidos; butilhidroxianisol (BHA, composição: $> 9\%$ dos isômeros 2-terc-butil-4-hidroxianisol e $> 90\%$ de 3-terc-butil-4-hidroxianisol), marca Sigma-Aldrich, Estados Unidos.

Os antioxidantes derivados da biomassa foram obtidos a partir do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), sendo eles o LCC natural e o LCC técnico. O LCC técnico é obtido a partir do aquecimento do LCC natural por volta de 180 °C, quando a maior parte do ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação, convertendo-se a cardanol.

4.3 Preparo das amostras de sebo bovino

Para os experimentos de estufa, o sebo bovino foi retirado do *freezer* e aquecido até a temperatura de aproximadamente 70 °C. Após a fusão do sebo bovino, a amostra foi dividida em alíquotas com massa de 150 g e as alíquotas foram transferidas para *erlenmeyers* de 250 mL. Os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa foram adicionados às alíquotas do sebo nas proporções de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg e foram misturados até dissolverem no sebo. Foram preparadas duas alíquotas com a concentração de 1000 mg/kg para cada antioxidante, duas alíquotas com a concentração de 5000 mg/kg para cada antioxidante e quatro alíquotas do sebo sem antioxidante. As amostras foram colocadas em uma estufa de secagem e mantidas entre 70-120 °C. Para resultados mais representativos, uma das duas alíquotas contendo a mesma concentração do antioxidante foi colocada na prateleira superior da estufa e a outra alíquota foi colocada na prateleira inferior da mesma. Foram realizados ensaios analíticos de índice de acidez total e de índice de peróxido no sebo estocado na estufa para acompanhar a oxidação lipídica. Parte do sebo sem a adição dos antioxidantes foi acondicionada no *freezer*. Ela foi retirada do *freezer* apenas antes de ser usada nos testes de caracterização. A organização das amostras na estufa está ilustrada na imagem na Figura 24.

Figura 24 – Organização das amostras na estufa de secagem.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

4.4 Índice de Acidez Total e Porcentagem de Ácidos Graxos Livres

A determinação do índice de acidez total (I.A.T.) e a porcentagem de ácidos graxos livres presentes nas amostras foi realizada utilizando-se as metodologias da *American Oil Chemists Society* (A.O.C.S.) métodos oficiais Cd 3d-63 e Ca 5a-40, respectivamente (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2013). Neste trabalho, as respectivas normas foram utilizadas com as modificações sugeridas por Moreto e Feet (MORETTO; FETT, 1998).

O I.A.T. é a medida da quantidade de grupos de ácidos carboxílicos em um composto químico e pode ser usada para quantificar a quantidade de ácidos presentes. O I.A.T. é a quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) que é necessária para neutralizar os constituintes ácidos em um grama da amostra (YAAKOB *et al.*, 2014a).

A acidez de uma amostra também pode ser calculada como a porcentagem de ácidos graxos livres (% AGL), supondo-se que o peso molecular médio desses ácidos graxos seja equivalente ao do ácido oleico. Este método determina a porcentagem de ácidos graxos livres expressos em termos de ácido oleico (MORETTO; FETT, 1998).

O procedimento consistiu em pesar de 2 a 10 gramas da amostra (de acordo com a acidez da amostra) em um *erlenmeyer* de 250 ml. Em seguida, adicionou-se 50 ml de etanol 95%, que foi previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,05 mol/L (ou 0,05 N), e 4 gotas de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Por fim, a titulação foi realizada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,05 N previamente padronizada até o surgimento de uma coloração levemente róseo que manteve-se pelo menos por 30 segundos.

O I.A.T. foi calculado de acordo com a equação 4.1. e a porcentagem de ácidos graxos livres foi calculada de acordo com a equação 4.2. ou equação 4.3.

$$\text{I.A.T. (mgKOH/g)} = (V \times f \times C \times 56) / M \quad (\text{Eq. 4.1.})$$

$$\text{AGL(\%)} = (V \times f \times C \times 28,2) / M \quad (\text{Eq. 4.2.})$$

$$\text{AGL(\%)} = 0,503 \times \text{I.A.T.} \quad (\text{Eq. 4.3.})$$

em que:

I.A.T. é o índice de acidez total da amostra expresso em mg de KOH/g; AGL (%) é a porcentagem de ácidos graxos livres expressos em termos de ácido oleico; V é o volume gasto de hidróxido de sódio na titulação da amostra (mL); f é o fator de correção da solução

de hidróxido de sódio; C é a concentração da solução de hidróxido de sódio, em mol/L; 56 é a massa molar do hidróxido de potássio; M é a massa da amostra (g).

4.5 Índice de Peróxido

A determinação do índice de peróxido (I.P.) foi realizada segundo a metodologia da *American Oil Chemists Society* (A.O.C.S.) método oficial Cd 8-53 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1990). O I.P. é geralmente baseado nos produtos primários da oxidação, como os hidroperóxidos do biodiesel, e é uma medida das unidades de peróxido formadas durante o processo oxidativo. O I.P. é medido em miliequivalentes de unidades de peróxido por kg da amostra de biodiesel (YAAKOB *et al.*, 2014a).

Em resumo, $5 \pm 0,05$ gramas da amostra foram adicionadas a um *erlenmeyer*. Em seguida, 30 ml de uma solução 3:2 de ácido acético ($C_2H_4O_2$) e clorofórmio ($CHCl_3$) foi adicionada e dissolvida na amostra. Foi adicionado 0,5 ml de solução saturada de iodeto de potássio (KI) e a amostra foi colocada em um local escuro por exatamente 1 minuto. Foi adicionado 30 ml de água destilada e foi realizada a titulação com solução padronizada de 0,01 mol/L de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a cor amarela tivesse quase desaparecido. Foi adicionado 0,5 ml de solução 1% de amido como indicador e continuou-se a titulação até a cor azul ter desaparecido completamente. Um ensaio branco sem a amostra do sebo bovino foi realizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1990).

O índice de peróxido foi calculado de acordo com a equação 4.4.

$$IP \text{ (meq/kg)} = \frac{V \times C \times f \times 1000}{M} \quad (\text{Eq. 4.4.})$$

em que:

I.P. é o índice de peróxido da amostra expresso em meq de peróxido por kg da amostra; V é o volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação (mL); C é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L); f é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio; M é a massa da amostra (g).

4.6 Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo (I.I.) foi realizada conforme a norma da ABNT NBR 9231:2012, que é a norma padrão brasileira disponível para a determinação do I.I. em substâncias graxas de origem animal e vegetal (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS

TÉCNICAS, 2012).

O I.I. é baseado na reatividade das duplas ligações alquila, e o aumento do I.I. do biodiesel indica a possibilidade da formação de diversos produtos da degradação que podem afetar negativamente a operacionalidade do motor e reduzir a qualidade da lubrificação (ALMEIDA *et al.*, 2011; BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007; SCHOBER; MITTELBAACH, 2007; YAAKOB *et al.*, 2014a). O I.I. é expresso como as gramas de iodo consumidas por 100 gramas da substância, que é o parâmetro mais utilizado para determinar a magnitude da insaturação dos ésteres de ácidos graxos, gorduras, óleos e seus derivados (ALMEIDA *et al.*, 2011; ISBELL; ABBOTT; CARLSON, 1999; KNOTHE; DUNN, 2003; TIAN; DASGUPTA, 1999; YAAKOB *et al.*, 2014b).

Em resumo, 0,6 grama do sebo bovino foi adicionada a um *erlenmeyer*. Foram adicionados 15 ml de clorofórmio e 25 ml de solução de Wijs e, em seguida, agitou-se a amostra. A amostra foi colocada em um local escuro por 1 hora. Foram adicionados 20 ml de solução 10% de iodeto de potássio e 150 ml de água destilada. Foi realizada a titulação com solução 0,1 N de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) até ter atingido uma cor levemente amarelada. Foi adicionada solução 1% de amido como indicador e continuou-se a titulação até que a cor azul desapareceu e tornou-se transparente após agitação intensa. Um teste em branco sem a amostra do sebo bovino foi realizado seguindo o mesmo procedimento. Os testes foram realizados em triplicata (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012).

O I.I. foi calculado de acordo com a equação 4.5.

$$\text{I.I.} = (12,69 \times (V_0 - V_1) \times N_1) / M_a \quad (\text{Eq. 4.5.})$$

em que:

I.I. é o índice de iodo expresso em gramas (g) de iodo por 100 g de amostra; V_0 é o volume da solução de tiosulfato de sódio usado para a prova em branco (mL); V_1 é o volume da solução de tiosulfato de sódio (mL); N_1 é a normalidade exata do tiosulfato de sódio; M_a é a massa da amostra (g); 12,69 é o miliequivalentograma de iodo em 100 g de amostra.

4.7 Índice de Saponificação

A determinação do índice de saponificação (I.S.) foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10448:2012, que é a norma padrão brasileira disponível para a determinação da taxa de saponificação das substâncias graxas de origem animal e vegetal, exceto ceras usadas em couros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012).

O I.S. é definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessária para a saponificação dos ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1 grama da amostra. O I.S. é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos glicerídeos (DANTAS, 2006; SANTOS, 2010).

Em resumo, foram pesadas 2 gramas da amostra de sebo bovino em um *erlenmeyer*. Em seguida, foram adicionados 25 ml de solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH) e 5 pérolas de vidro. O *erlenmeyer* foi adaptado a um condensador de refluxo (Figura 25) e a amostra foi aquecida até leve ebulição durante 1 hora. Foram adicionadas 5 gotas de solução etanólica 1% de fenolftaleína. Foi realizada a titulação com a amostra ainda quente com solução padronizada 0,5 N de ácido clorídrico (HCl) até a cor rósea ter desaparecido. Um teste em branco sem a amostra do sebo bovino foi realizado seguindo o mesmo procedimento. Os testes foram realizados em triplicata (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012).

Figura 25 – Determinação do I.S. com o condensador de refluxo.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

O I.S. foi calculado de acordo com a equação 4.6.

$$\text{I.S.} = (56,1 \times (V_0 - V_1) \times N_e) / M \quad (\text{Eq. 4.6.})$$

em que:

I.S. é o índice de saponificação; V_0 é o volume da solução de ácido clorídrico gasto na prova em branco (mL); V_1 é o volume da solução de ácido clorídrico gasto com a amostra (mL); N_e é a normalidade exata do ácido clorídrico; M é a massa da amostra (g).

4.8 Viscosidade Cinemática a 100 °C

A viscosidade cinemática é a resistência ao fluxo de um fluido sob a ação da gravidade. A determinação da viscosidade cinemática a 100 °C foi realizada conforme a norma ASTM D445-15a, que é o Procedimento Padrão para Determinação da Viscosidade Cinemática de Líquidos Opacos e Transparentes (e Cálculo da Viscosidade Dinâmica) (ASTM *INTERNATIONAL*, 1996).

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 100 °C (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

De acordo com o procedimento adotado para calcular a viscosidade cinemática, aqueceu-se um banho viscosimétrico à temperatura de 100 °C para a realização do ensaio. Com a ajuda de uma mangueira acoplada a uma bomba de vácuo, encheu-se o tubo viscosimétrico com a amostra até o menisco. Quando a amostra chegou no menisco, tirou-se a mangueira e encaixou-se a rolha de borracha até vedar bem para manter a alíquota no lugar. Em seguida, encaixou-se o adaptador no tubo e inseriu-se o tubo no banho. Após a inserção, o tubo permaneceu por 20 a 30 min no banho aquecendo a amostra para que a amostra ficasse com a mesma temperatura do banho. O bulbo contendo a amostra ficou completamente imerso no banho. Passado este tempo, removeu-se a rolha de borracha e aguardou-se a amostra descer para o 1° bulbo. Quando a amostra atingiu o menisco entre o 1° e o 2° bulbo, iniciou-se a contagem com cronômetro para marcar o tempo (T_1) e, quando chegou no menisco entre o 2° e o 3° bulbo, parou-se a contagem e anotou-se T_1 .

A viscosidade cinemática a 100 °C foi calculada de acordo com a equação 4.7.

$$v_{1,2} = C \times T_{1,2} \quad (\text{Eq. 4.7.})$$

em que:

$v_{1,2}$ é a viscosidade cinemática v_1 e v_2 (mm^2/s); C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico (mm^2/s), para o tubo viscosimétrico que foi usado $C = 1,2360$; $T_{1,2}$ é o tempo de fluxo para T_1 e T_2 (em segundos).

4.9 Massa Específica a 20 °C e Viscosidade Cinemática a 40 °C

A massa específica a 20 °C e a viscosidade cinemática a 40 °C das amostras foram determinadas segundo a norma ASTM D-7042-16e1. As temperaturas utilizadas na determinação estão de acordo com a RANP 07/08. Para determinação da massa específica a 20 °C e da viscosidade cinemática a 40 °C, utilizou-se o viscodensímetro digital Stabinger, modelo SVM 3000, da Antor Paar, Áustria, que analisa tanto a massa específica quanto a viscosidade cinemática (ASTM INTERNATIONAL, 2016).

O procedimento consistiu em injetar 5 mL da amostra na célula do equipamento, e a leitura é realizada diretamente no visor do equipamento.

4.10 Refino do Sebo Bovino

O procedimento adotado para o refino do sebo bovino foi o método da *American Oil Chemists Society* (A.O.C.S.) método oficial Ca 9b-52 com as devidas adaptações para o sebo bovino. Este método determina a perda de ácidos graxos livres, óleo e impurezas (proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos) quando a amostra é tratada com solução alcalis de hidróxido de sódio nas condições específicas adotadas para o teste (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2013).

Para a neutralização (refino químico) do sebo bovino, primeiro determinou-se o índice de acidez total do sebo bovino. A partir do índice de acidez total e da tabela existente no método oficial Ca 9b-52 da A.O.C.S., obteve-se a massa de sebo bovino e a quantidade da solução de NaOH 20% que foi adicionada ao sebo bovino. Aqueceu-se a amostra de sebo bovino dentro de um bécker à temperatura de 60 °C e adicionou-se a quantidade calculada da solução de NaOH 20%. Deixou-se o sebo reagindo com a solução de NaOH 20% com agitação durante 45 minutos à temperatura de 60 °C. Após este tempo, levou-se o conteúdo oleoso para o banho-maria a uma temperatura de 60 °C e deixou-se decantar o conteúdo por 24 horas para formação da “borra”. Após as 24 horas, separou-se a fração líquida do óleo da

“borra” por filtração, usando funil e algodão (AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY, 2013).

4.11 Produção do Biodiesel de Sebo Bovino

O biodiesel utilizado nos experimentos foi sintetizado através da reação de transesterificação do sebo bovino com álcool metílico, tendo-se o KOH como catalisador. A reação ocorreu em um balão sob aquecimento em um banho a 60 °C, com agitação magnética e com refluxo de metanol por um período de 60 min. A solução catalisadora continha 12% (m/m) de KOH em metanol. Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi vertida em um funil de separação, no qual permaneceu até a completa separação das fases éster/glicerina, por gravidade. Após esta etapa de separação, a fase éster passou por cerca de 5 a 7 lavagens com água destilada, na proporção de 10% da massa de sebo bovino pesada inicialmente, para retirar o catalisador e o álcool em excesso. Logo em seguida, o biodiesel passou por etapa de desumidificação em rotaevaporador a 80 °C por 50 minutos, estando pronto para ser utilizado nos experimentos.

4.12 Cromatografia Gasosa (CG)

A determinação da composição química das matérias-primas do sebo bovino foi realizada após a amostra ter sido submetida à reação de hidrólise e de esterificação, seguida da quantificação dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa. O procedimento adotado foi o 056/IV Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos – Método 3 do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

De acordo com o procedimento adotado, pesou-se aproximadamente 100 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa. Em seguida, a amostra foi solubilizada com a adição de 3 mL de n-hexano de grau cromatográfico e adicionou-se 4 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L. O tubo foi fechado e colocado para aquecer em banho de água com temperatura entre 65-70 °C por 5 minutos ou até a solução ter ficado transparente. O tubo foi resfriado sob água corrente. Adicionou-se ao tubo 5 mL da solução esterificante (pesou-se 10 g de NH₄Cl e adicionou-se 300 mL de metanol seguido de 15 mL de H₂SO₄), adicionado em pequenas proporções com agitação), fechou-se o tubo e agitou-se o tubo por 30 segundos. Aqueceu-se o tubo em banho de água com temperatura entre 65-70 °C por 5 minutos e, em seguida, esfriou-se o tubo sob água corrente o mais rápido possível. Adicionou-se ao tubo 4 mL de solução saturada de NaCl e agitou-se o tubo vigorosamente por 30 segundos em agitador do tipo *vortex*. Deixou-se o tubo em repouso por aproximadamente 30 minutos para

separação das fases, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Retirou-se uma alíquota da fase superior para a análise por cromatografia gasosa. Analisaram-se os ésteres metílicos o mais rápido possível, para evitar perdas dos reagentes mais voláteis.

O perfil cromatográfico foi obtido no cromatógrafo a gás Varian modelo 450-GC, Estados Unidos, acoplado com um detector de ionização de chama FID e com um injetor automático. As dimensões da coluna capilar CPWAX 52CB foram: 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme líquido. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de operação do cromatógrafo.

Parâmetro	Valor
Fluxo da Coluna	1,0 mL/min
Temperatura do Detector	260 °C
Temperatura do Injetor	250 °C
Temperatura Inicial do Forno	60 °C
Temperatura Final do Forno	60 – 240 °C (4 °C/min); 240 °C – 24 min
Fluxo do Split	30 mL/min
Gás de Arraste	Nitrogênio
Volume Injetado	1,0 µL

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com um padrão cromatográfico de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (mistura de F.A.M.E. com composição de C8-C24 e concentração de 100 mg da marca Supelco, adquirido da Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

Os teores de cada substância foram calculados de duas maneiras. Uma delas foi correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total dos picos do cromatograma.

A outra maneira utilizada de se calcular os teores de cada substância foi a partir de uma curva de calibração obtida a partir da diluição do padrão de F.A.M.E. nas concentrações de 10000, 9300, 8500, 8000, 6000, 3000 e 1500 mg/kg. O padrão de F.A.M.E. foi diluído nas diversas concentrações a partir da retirada de alíquotas do padrão seguida pela sua dissolução em hexano de grau cromatográfico. Foram obtidos dois perfis cromatográficos para cada diluição do padrão e calculou-se a média das áreas de cada pico característico. Plotou-se a concentração (em mg/kg) versus a média das áreas dos picos para cada componente do padrão

e obteve-se a equação da reta. Quando se realizou em duplicata a cromatografia da amostra de sebo bovino, obteve-se a média das áreas dos picos de cada componente e, a partir da equação da reta, calculou-se a concentração (em mg/kg) para cada componente presente na amostra.

4.13 Rancimat

O 873 Biodiesel Rancimat® é um equipamento usado para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel e misturas de biodiesel com diesel de acordo com a norma EN 14112 (BSI BRITISH STANDARDS, 2003).

O algoritmo de avaliação do *software* utilizado (873 Biodiesel Rancimat® *Control*) determina o ponto de ruptura (em inglês, *break point*) da curva do Rancimat de forma completamente automática e, portanto, determina o tempo de indução. Além do tempo de indução, o chamado tempo de estabilização, por exemplo, a duração de tempo até que se alcance uma determinada mudança na condutividade, também pode ser determinada. Cada curva do Rancimat também pode ser avaliada manualmente por meio do método das tangentes que o *software* disponibiliza.

A estabilidade oxidativa das amostras de sebo bovino sem e com a adição dos antioxidantes foi avaliada usando-se um equipamento Rancimat (modelo 873 Biodiesel Rancimat®, marca Metrohm, Suíça) segundo a norma EN 14112 (BSI BRITISH STANDARDS, 2003). Para o preparo das amostras para os testes no Rancimat, as alíquotas do sebo foram aquecidas até a temperatura aproximada de 70 °C e foram adicionados os antioxidantes nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Inicialmente, água deionizada é colocada em recipientes e estes recipientes são colocados no Rancimat para medir a condutividade da água deionizada. Para poder ser utilizada, a condutividade da água deionizada deve medir inicialmente o valor máximo de 5 µS/cm. Essencialmente, o processo de oxidação acontece dentro de um tubo de reação aquecido à temperatura de 110 °C (com 3 gramas da amostra de sebo bovino) com injeção de ar à 10 L/h. Os produtos voláteis da oxidação formados durante o experimento de oxidação são coletados em um recipiente contendo 50 mL de água deionizada, e a condutividade da água deionizada é monitorada continuamente. Uma mudança brusca na condutividade elétrica desta água é observada no período de indução, assim indicando o início da propagação de um processo oxidativo. Após este ponto, são observados um rápido crescimento na taxa de oxidação, índice de peróxido e absorção de oxigênio (ARAÚJO *et al.*, 2011b).

O método Rancimat foi desenvolvido como uma variação automática ao extremamente complexo AOM (*active oxygen method*) para determinação do tempo de

indução de gorduras e óleos. Este método estabeleceu-se com o passar do tempo, sendo também usado para derivados de óleos e gorduras. Ele tornou-se um elemento essencial de várias normas nacionais e internacionais para biodiesel e misturas de biodiesel, por exemplo, EN 14112 e ASTM 6751. A Figura 26 apresenta o equipamento utilizado para os ensaios de estabilidade oxidativa no Rancimat.

Figura 26 – Equipamento 873 Biodiesel Rancimat® da marca Metrohm, Suíça.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

4.14 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e da microondas. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

No espectrômetro com transformada de Fourier, a amostra geralmente é colocada entre a saída do interferômetro e o detector. Como a amostra absorve determinados comprimentos de onda, o interferograma contém o espectro da fonte menos o espectro da amostra. Um interferograma de uma amostra de referência, contendo a célula e o solvente, é primeiramente registrado e transformado em um espectro. A seguir, o interferograma de uma amostra, usando a mesma célula e o mesmo solvente, é registrado e também transformado em um espectro. O quociente do espectro da amostra dividido pelo espectro de referência é o espectro de transmissão da amostra. Expressar a razão entre os dois espectros é o mesmo que calcular P/P_0 para determinar o valor da transmitância. P_0 é a irradiância recebida no detector

após a passagem pela referência e P é a irradiância recebida no detector após a passagem pela amostra. Transmitância, T, é definida como a fração da luz que originalmente passa através da amostra. A absorvância (A) é definida como (HARRIS, 2010):

$$A = \log(P_0 / P) = -\log T \quad (\text{Eq. 4.8.})$$

A absorvância é importante porque ela é diretamente proporcional à concentração das espécies presentes na amostra que absorvem luz, conforme é apresentado a seguir na equação da Lei de Lambert-Beer (HARRIS, 2010):

$$A = \epsilon b C \quad (\text{Eq. 4.9.})$$

em que:

A é a absorvância (que não possui unidade); ϵ é a constante de proporcionalidade ($M^{-1}cm^{-1}$); b é o comprimento do percurso que a luz percorre através da amostra (cm); C é a concentração da amostra (mol/L).

A banda de transmitância de C=O de ésteres alifáticos saturados (com a exceção dos formatos) ocorrem entre 1750 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013). Esta banda no espectro de infravermelho é característica da deformação axial do radical carbonila, que está presente na maioria dos produtos de oxidação (ARAÚJO *et al.*, 2011a; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991). A oxidação das amostras provoca o aumento da concentração dos produtos de oxidação e, portanto, o aumento da absorção relacionada com a presença de espécies que contêm o radical carbonila.

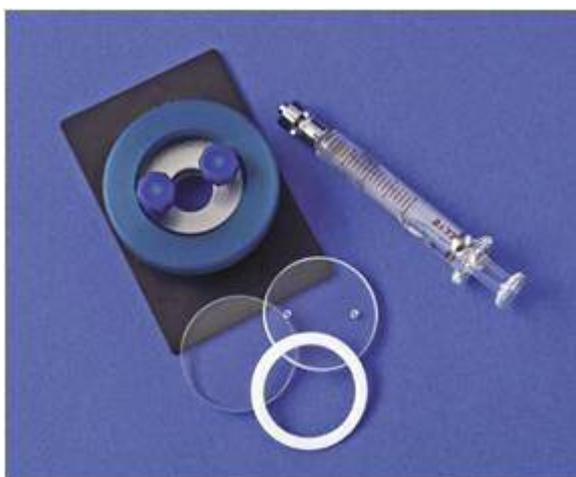
Para obtenção dos espectros de infravermelho das amostras, utilizou-se a técnica experimental que envolve a expansão da amostra no interior de uma célula previamente evacuada. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier modelo IRAffinity-1 da marca Shimadzu, na faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. O mesmo é apresentado na Figura 27. O software que foi utilizado para tratar os espectros foi o IRsolution. A Figura 28 representa um exemplo de célula de líquido utilizada para obtenção dos espectros de infravermelho das amostras.

Figura 27 – Espectrômetro modelo IRAffinity-1 da marca Shimadzu.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 28 – Exemplo de célula de líquido.



Fonte: Internet. Website: <www.cookbooklaboratory.com>.

A técnica de expandir a amostra no interior de uma célula previamente evacuada foi realizada conforme a norma ASTM E1252-98, intitulada *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis* (ASTM INTERNATIONAL, 1988). Nesta técnica, pesou-se 502 mg da amostra, colocou-se a amostra para fundir e dissolveu-se a amostra em heptano usando-se um balão volumétrico de 25 ml. Escolheu-se o heptano como solvente, devido o mesmo não possuir banda por volta de 1750 cm^{-1} , característica da vibração do radical carbonila. Para realização dos ensaios, primeiro coletou-se o “background” com a célula sem a solução e, em seguida, adicionou-se a solução na célula por meio de uma seringa. Após a obtenção dos espectros, calculou-se a área de transmitância em torno de 1750 cm^{-1} , correspondente à vibração do radical carbonila. A célula utilizada possuía 0,05 mm de passo óptico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussão obtidos com as diversas técnicas utilizadas neste trabalho. São apresentados os resultados da caracterização do sebo bovino e do biodiesel, os resultados de índice de acidez total e índice de peróxido, os resultados da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e os resultados de estabilidade oxidativa obtidos para o sebo e para o biodiesel com o equipamento Rancimat.

5.1 Caracterização do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação

Os resultados da caracterização físico-química das amostras de sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação, que foram utilizadas nos experimentos da estufa e nos experimentos de estabilidade oxidativa no Rancimat, estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de análises físico-químicas do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação.

Característica	Resultado para sebo utilizado no experimento da estufa	Resultado para sebo utilizado nas análises do Rancimat	Unidade	Referência
Índice de Acidez Total	2,77	1,01	mg KOH/g	3,30
Porcentagem de ácidos graxos livres	1,39	0,51	%	0,85
Índice de Saponificação	200	197,56	mg KOH/g	246,10
Índice de Iodo	25	26	g I ₂ /100g	33 - 47
Índice de Peróxido	3,23	9,60	meq/kg	5,00
Viscosidade a 100 °C	9,5796	-	mm ² /s	-

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: A coluna de referência contém dados da literatura para fins comparativos. Fonte: (FARIAS *et al.*, 2012; PINTO, 2014).

Os sebos bovinos analisados apresentaram características típicas de gorduras animais, com destaque para os índices de iodo, que apresentaram resultados menores do que o limite inferior de referência, indicando que os sebos obtidos possuem teores de insaturados menores que o usual para este tipo de gordura.

Em relação ao índice de acidez total, os sebos utilizados nos experimentos tiveram valores de I.A.T. menores do que o valor de referência. Devido à sua baixa acidez, os sebos mostraram-se adequados a serem utilizados nos experimentos.

5.2 Determinação composicional do sebo bovino sem antioxidante

A determinação composicional do sebo bovino foi realizada após a amostra do sebo bovino sem antioxidante ter sido submetida à reação de hidrólise e de esterificação. Os resultados da cromatografia estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Determinação composicional do sebo bovino sem antioxidante após a reação de hidrólise e de esterificação.

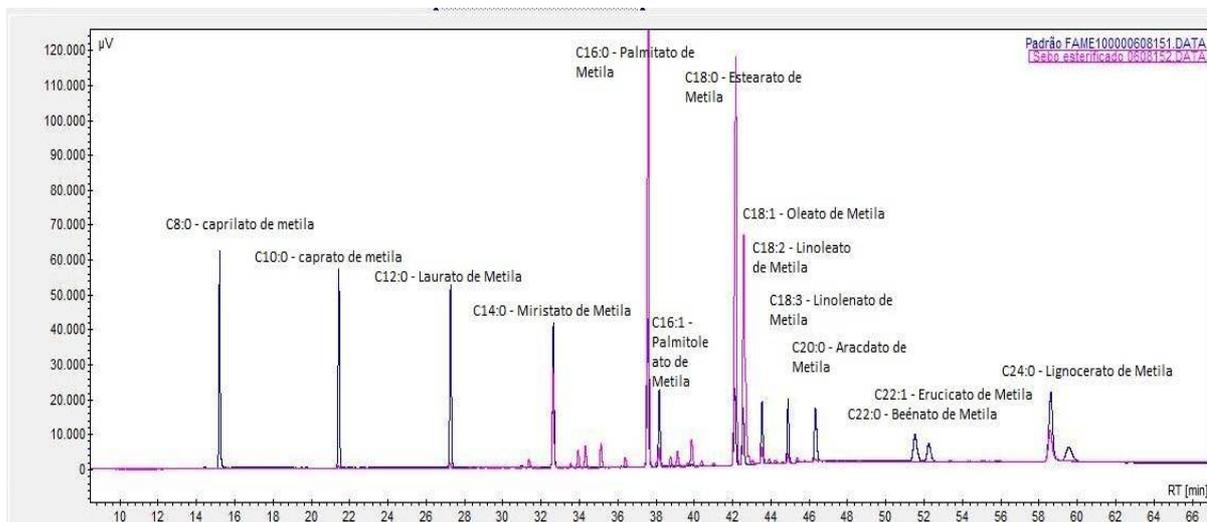
Ésteres Metílicos	Sebo antes da oxidação		Sebo após a oxidação no Rancimat à 110 °C até a condutividade de 200 µS segundo a norma EN14112	
	Área (%)	Concentração em mg/kg (%)	Área (%)	Concentração em mg/kg (%)
Caprilato de metila (C8:0)	0,02	ND*	0,93	ND
Caprato de metila (C10:0)	0,13	0,06	0,61	ND
Laurato de metila (C12:0)	0,15	0,06	0,37	ND
Miristato de metila (C14:0)	5,01	3,96	9,94	6,28
Palmitato de metila (C16:0)	30,94	27,51	41,68	30,52
Palmitoleato de metila (C16:1)	1,57	1,53	0,62	2,59
Estearato de metila (C18:0)	29,87	32,85	27,77	26,15
Oleato de metila (C18:1)	26,64	26,17	5,84	7,34
Linoleato de metila (C18:2)	3,79	3,84	0,38	3,68
Linolenato de metila (C18:3)	0,29	0,87	1,51	6,98
Aracdato de metila (C20:0)	0,30	0,52	0,08	3,37
Lignocerato de metila (C24:0)	1,30	2,63	10,27	13,09
Total de Saturados	67,72	67,59	91,66	79,41
Total de Insaturados	32,28	32,41	8,34	20,59

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

*Os ésteres metílicos de ácidos graxos com a sigla ND não foram identificados no cromatograma.

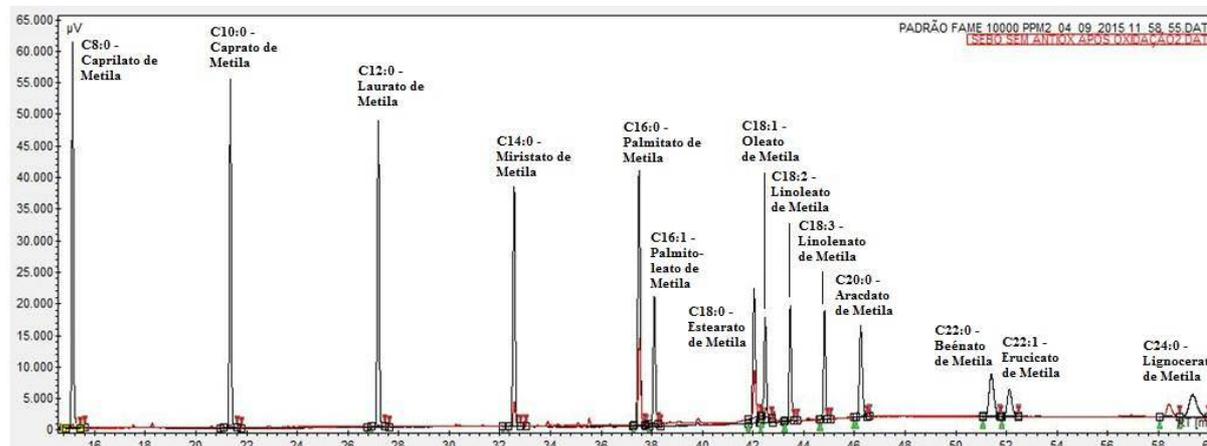
As Figuras 29 e 30 apresentam os cromatogramas obtidos a partir do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação (lilás), depois da oxidação (preto) e do padrão (cor azul).

Figura 29 – Cromatogramas obtidos a partir do sebo antes da oxidação (lilás) e do padrão (azul).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 30 – Cromatogramas obtidos a partir do sebo depois da oxidação (vermelho) e do padrão (preto).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A partir do sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação, os principais ésteres metílicos de ácidos graxos que foram identificados e suas respectivas áreas percentuais (retiradas dos cromatogramas) foram: palmitato de metila (C16:0), 30,94%; estearato de metila (C18:0), 29,87%; oleato de metila (C18:1), 26,64%; miristato de metila (C14:0), 5,01%; linoleato de metila (C18:2), 3,79%.

Os principais ésteres metílicos identificados a partir do sebo sem antioxidante antes da oxidação foram os saturados, com o total de área percentual de 67,72%. Os demais ésteres metílicos insaturados tiveram uma área percentual de 32,28%.

A partir do sebo bovino sem antioxidante depois da oxidação no Rancimat até a condutividade da água deionizada ter chegado a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, os principais ésteres metílicos de ácidos graxos que foram identificados e suas respectivas áreas percentuais foram: palmitato de metila (C16:0), 41,68%; estearato de metila (C18:0), 27,77%; miristato de metila (C14:0), 9,94%; oleato de metila (C18:1), 5,84%.

Os ésteres metílicos saturados identificados a partir do sebo sem antioxidante depois da oxidação tiveram o total de área percentual de 91,66%. Os ésteres metílicos insaturados corresponderam a 8,34% do total de área percentual dos ésteres metílicos identificados a partir do sebo sem antioxidante depois da oxidação.

O resultado da análise cromatográfica sugeriu que o sebo bovino sem antioxidante depois da oxidação no Rancimat apresentou quantidades ainda maiores de ácidos graxos saturados em relação aos ácidos graxos insaturados do que o sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação. Este resultado indicou que a análise cromatográfica foi eficiente em mostrar a quebra das ligações duplas nas cadeias carbônicas presentes no sebo bovino devido à oxidação no Rancimat.

5.3 Estabilidade oxidativa do sebo armazenado em estufa

Amostras de sebo bovino foram aditivadas com cada um dos antioxidantes sintéticos (ionol, BHT, BHA e TBHQ) e derivados da biomassa (LCC técnico e LCC natural) nas proporções de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. As amostras do sebo bovino sem e com os antioxidantes (com exceção do BHA) foram armazenadas em estufa à temperatura de 70-120 °C para o acompanhamento da sua degradação por meios das análises de índice de acidez total e índice de peróxido. Ao final do tempo de armazenamento em estufa, as amostras foram analisadas pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o intuito de avaliar o grau de oxidação das amostras. Além disto, com as amostras do sebo bovino sem e com os antioxidantes, foram realizados testes de oxidação acelerada (Rancimat). As análises de índice de acidez total, índice de peróxido e os experimentos no Rancimat foram realizados em duplicata. Os antioxidantes foram selecionados com o intuito de verificar o seu funcionamento no sebo bovino e a metodologia utilizada assemelha-se parcialmente à metodologia utilizada por Araújo *et al.* (2009), que adicionou os antioxidantes DBPC, TBHQ, PG e BHA nas concentrações entre 100 mg/kg e

5880 mg/kg no biodiesel de óleo de mamona e realizou testes de oxidação acelerada nas amostras (ARAÚJO *et al.*, 2009).

O armazenamento das amostras em estufa tem a vantagem de simular a temperatura encontrada no tanque de armazenamento em usina de biodiesel. Em ambos os casos, as amostras são estocadas à pressão atmosférica e sem injeção de ar direcionada para a área de armazenamento. A temperatura na estufa (70-120 °C) é mais próxima à temperatura do tanque de armazenamento em usina de biodiesel (60 °C) do que a temperatura dos testes no Rancimat (110 °C). Destaca-se que o tanque de armazenamento é aquecido através de serpentina e que existe um gradiente de temperatura no seu interior que pode variar próximo do trocador de calor. As principais desvantagens de se armazenar as amostras em estufa são o longo tempo de armazenamento necessário para a obtenção dos resultados da estabilidade oxidativa das amostras e a grande quantidade de reagentes utilizados nos testes de índice de acidez total e índice de peróxido.

Os testes de oxidação acelerada realizados no Rancimat, além de serem normatizados (BSI BRITISH STANDARDS, 2003), têm as vantagens de serem realizados de forma mais rápida do que quando as amostras são armazenadas em estufa, além de utilizarem pequena quantidade de amostra (apenas 3g de amostra por análise) e terem baixo consumo de reagentes.

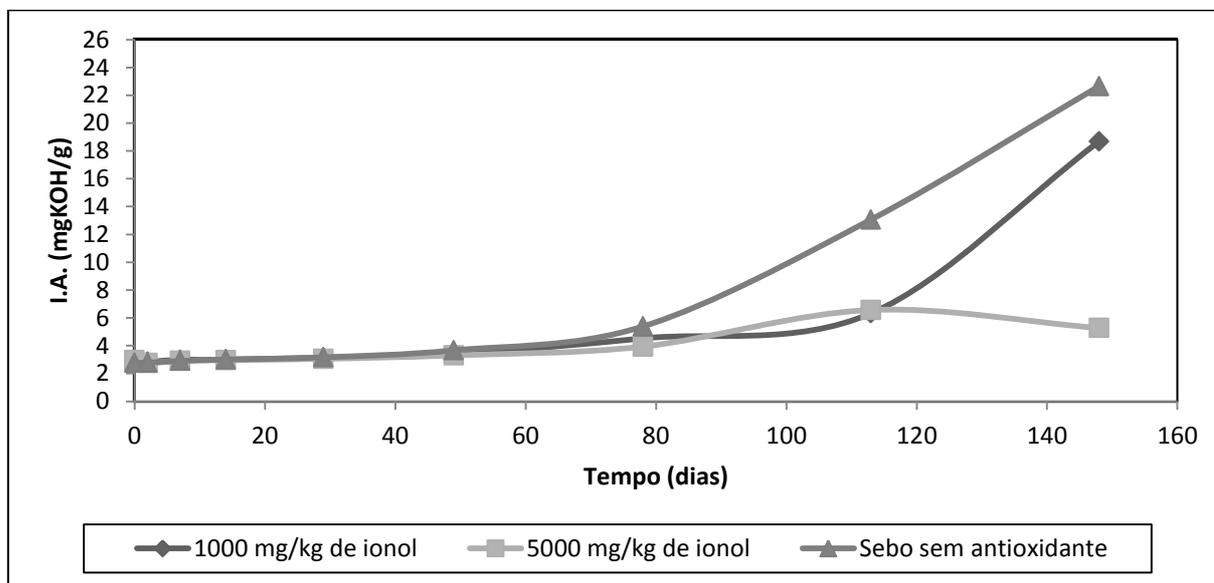
Por outro lado, análises termogravimétricas dos antioxidantes BHT e TBHQ demonstraram que estes antioxidantes apresentaram etapas de perda de massa em diferentes intervalos de temperaturas (MEDEIROS, 2013). A elevada temperatura na qual as amostras são submetidas no Rancimat pode provocar a decomposição de forma diferenciada dos antioxidantes adicionados nas amostras, influenciando nos resultados de estabilidade oxidativa.

Os valores de I.A.T. para o sebo bovino sem antioxidante e com o ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg foram pouco diferentes durante os primeiros 78 dias de aquecimento na estufa. Após os primeiros 78 dias, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com a adição do ionol. Este resultado indica que a adição do ionol aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, o sebo bovino com ionol na concentração de 1000 mg/kg teve I.A.T. de 18,69 mgKOH/g, enquanto que o sebo bovino com ionol na concentração de 5000 mg/kg teve I.A.T. de 5,27 mgKOH/g. Este resultado indica que o aumento na razão mássica do ionol (mg de ionol/kg de sebo bovino) aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino. A Figura 31 ilustra os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das

amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 31 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol. Erro padrão médio = 0,40.

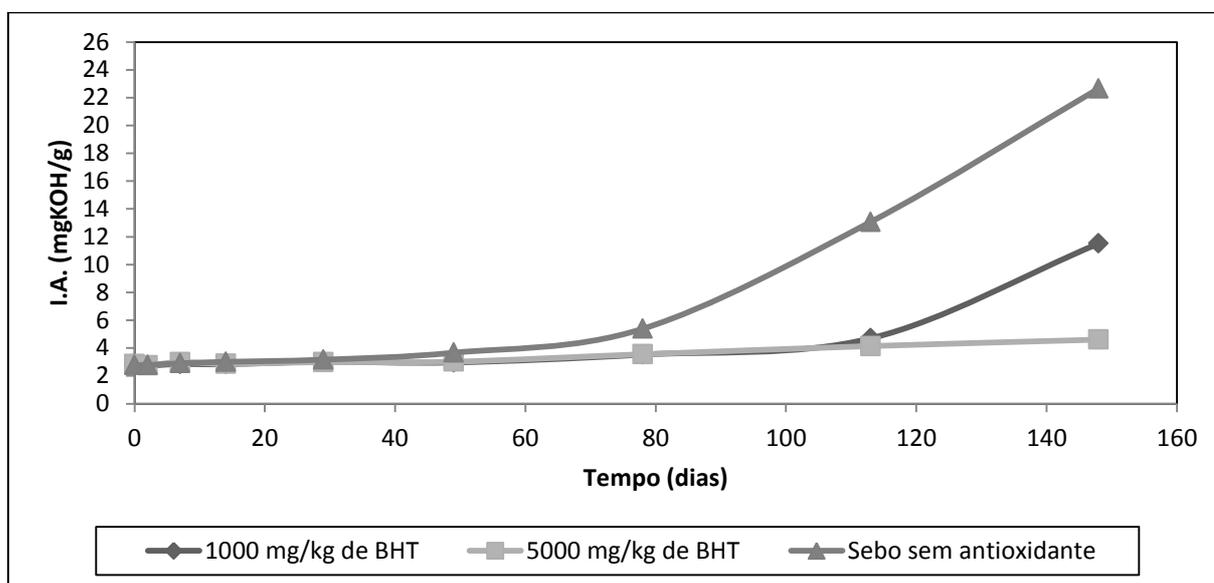


Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e dos sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT foram próximos durante os primeiros 49 dias de aquecimento. Após os primeiros 49 dias, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante foram maiores dos que os valores de I.A.T. dos sebos com a adição do BHT. Este resultado indica que o BHT agiu na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, a amostra do sebo com 1000 mg/kg de BHT teve I.A.T. de 11,52 mgKOH/g, enquanto que a amostra do sebo com 5000 mg/kg de BHT teve I.A.T. de 4,61 mgKOH/g. Este resultado indica que uma maior razão mássica do BHT (mg do BHT/kg de sebo bovino) resultou em maior estabilidade oxidativa do sebo bovino. A Figura 32 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 32 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT. Erro padrão médio = 0,47.

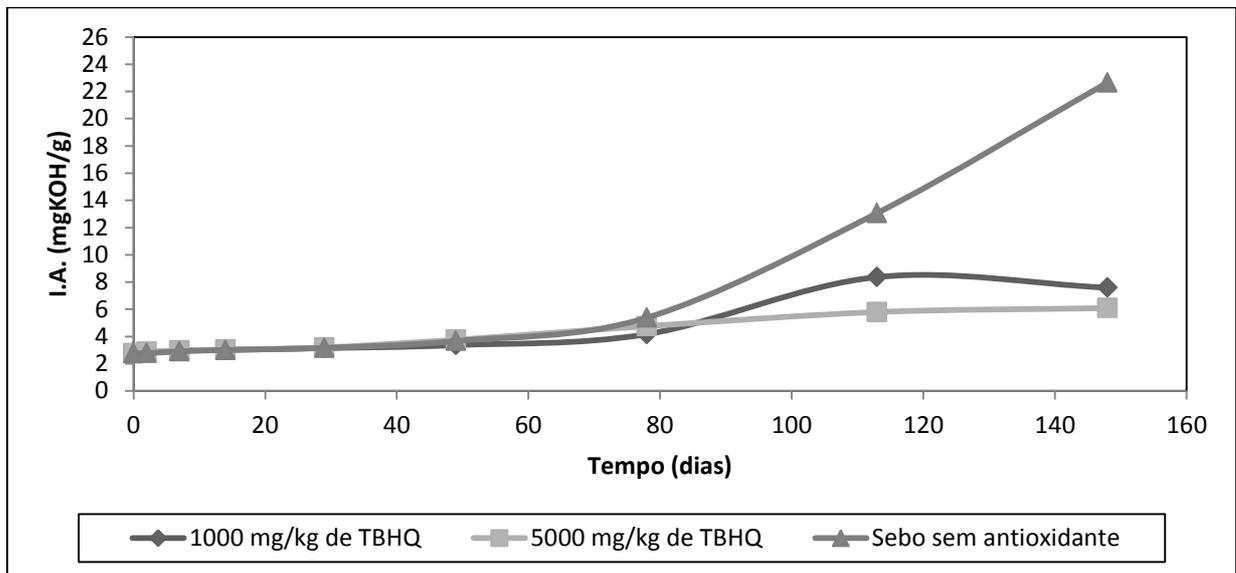


Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Não foram observadas grandes diferenças entre os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e os valores de I.A.T. dos sebos com a adição de TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante os primeiros 78 dias de aquecimento. Porém, após os primeiros 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores de I.A.T. dos sebos com o TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Este resultado indicou que o TBHQ agiu na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Nas análises realizadas após 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de TBHQ foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com 5000 mg/kg de TBHQ. Isto indica que a adição de maior razão mássica do TBHQ (mg de TBHQ/kg de sebo bovino) ocasionou o aumento na estabilidade oxidativa do sebo bovino. A Figura 33 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 33 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ. Erro padrão médio = 0,34.



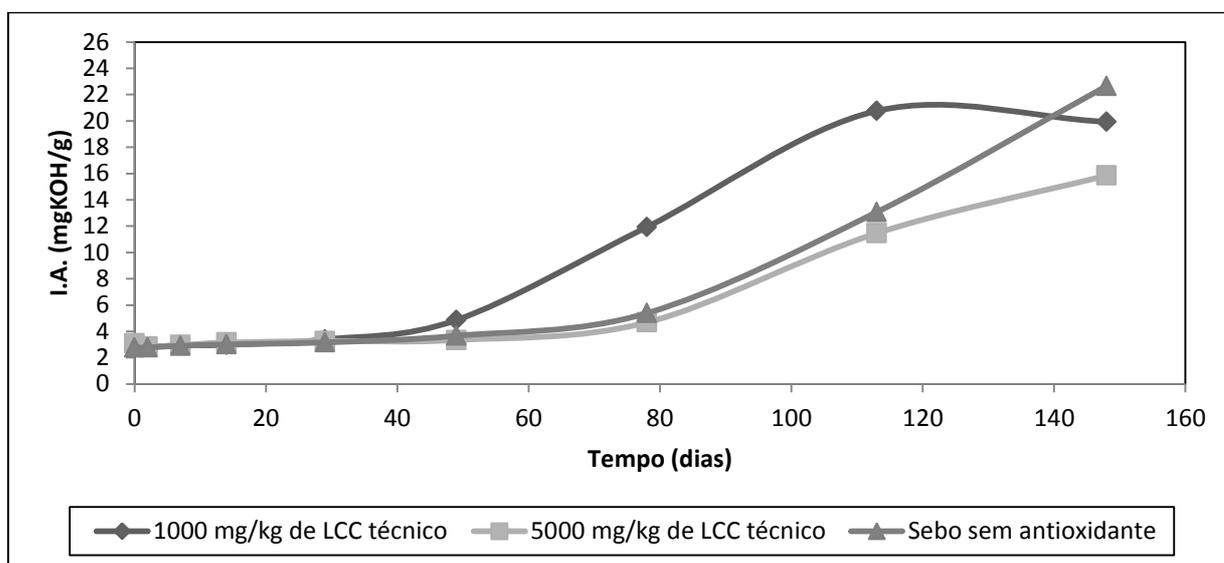
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Durante os primeiros 29 dias de aquecimento na estufa, os valores de I.A.T. foram muito próximos para o sebo sem antioxidante e para os sebos com o LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Nas análises feitas após os primeiros 29 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante, os quais foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico. Com exceção das análises realizadas com 148 dias de aquecimento, em que o I.A.T. do sebo sem antioxidante foi maior do que o I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico, o qual foi maior do que o I.A.T. do sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico. Isto indica que o LCC técnico na concentração de 1000 mg/kg não agiu na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Entretanto, a amostra do sebo com a adição do LCC técnico na concentração de 5000 mg/kg apresentou os menores valores de I.A.T., indicando que o antioxidante LCC técnico, na concentração de 5000 mg/kg, agiu na estabilização oxidativa do sebo bovino. Este resultado indica que o aumento da razão mássica de LCC técnico (mg de LCC técnico/kg de sebo bovino) causou o aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino. A Figura 34 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 34 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico. Erro padrão médio = 0,65.

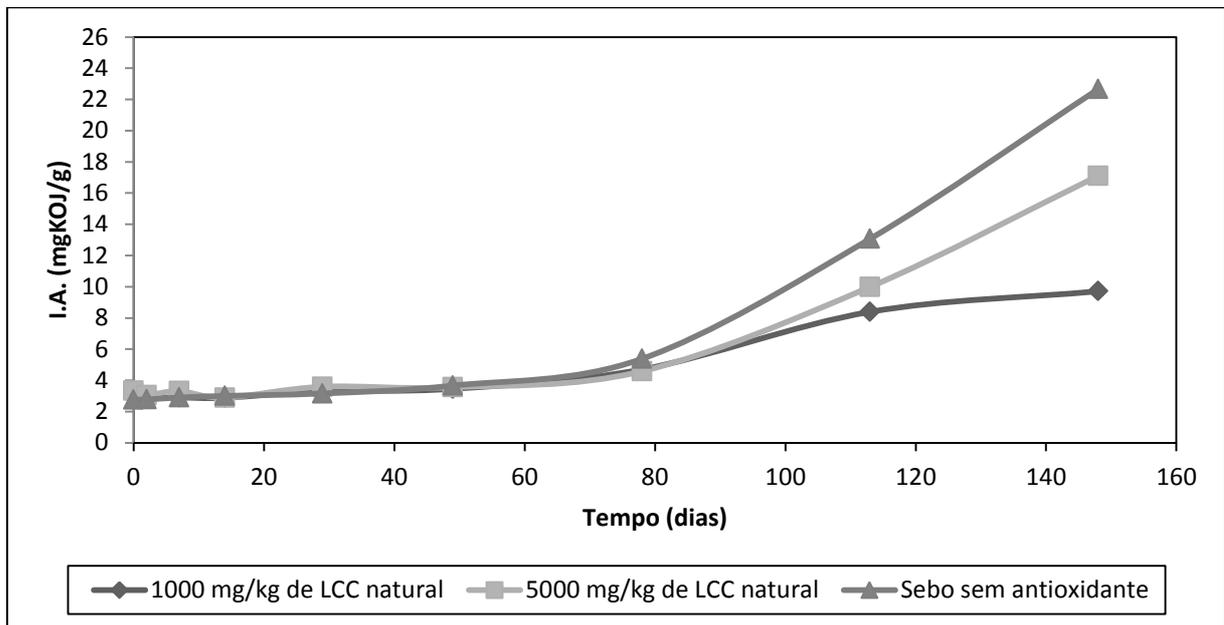


Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Durante os primeiros 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e dos sebos com LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg foram próximos entre si.

Nas análises realizadas após 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com 5000 mg/kg de LCC natural, os quais foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de LCC natural. Isto indica que a adição do LCC natural no sebo bovino aumentou a sua estabilidade oxidativa. Porém, o aumento da razão mássica de LCC natural (mg do LCC natural/kg de sebo bovino) não aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino, uma vez que, nas análises realizadas após 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo com 5000 mg/kg de LCC natural foram maiores do que os valores de I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de LCC natural. Este resultado pode estar relacionado com o mecanismo reacional deste antioxidante. A Figura 35 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 35 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural. Erro padrão médio = 0,58.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

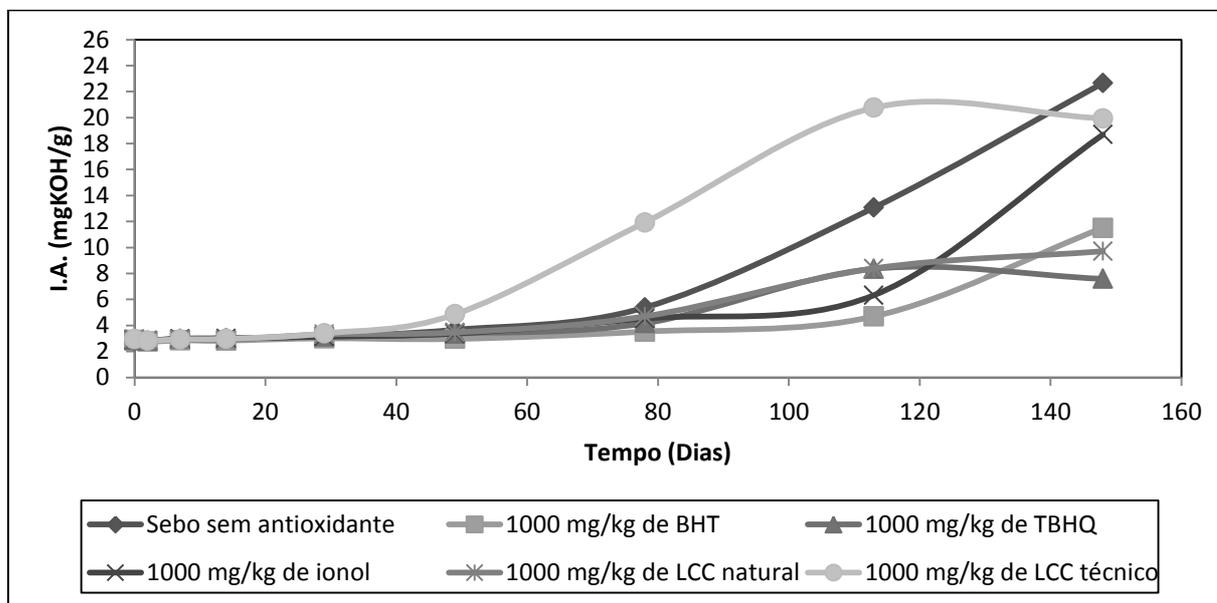
Durante os primeiros 29 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 1000 mg/kg, foram próximos entre si. Após os primeiros 29 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. dos sebos sem antioxidante e com 1000 mg/kg de LCC técnico foram maiores do que os valores de I.A.T. dos sebos com os demais antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg (BHT, TBHQ, ionol, LCC natural). Este resultado indica que os antioxidantes BHT, TBHQ, ionol e LCC natural, na concentração de 1000 mg/kg, agiram na estabilização oxidativa do sebo bovino, e que o LCC técnico, na concentração de 1000 mg/kg, não agiu na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Durante os primeiros 113 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de BHT foram os menores valores de I.A.T. obtidos. Este resultado sugere que o BHT foi o antioxidante mais eficiente, na concentração de 1000 mg/kg, no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, foi observada a seguinte ordem nos valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e dos sebos com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg: TBHQ (I.A.T. = 7,58 mgKOH/g) < LCC natural (I.A.T. = 9,71 mgKOH/g) < BHT (I.A.T. = 11,52 mgKOH/g) < ionol (I.A.T. = 18,69 mgKOH/g) < LCC técnico (I.A.T. = 19,93 mgKOH/g) < sebo sem antioxidante (I.A.T. = 22,66 mgKOH/g). A Figura 36 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com

a adição dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 36 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg. Erro padrão médio = 0,72.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Durante os primeiros 29 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 5000 mg/kg, foram próximos entre si. Após os primeiros 29 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. destas amostras variaram de forma diferente para cada uma das amostras.

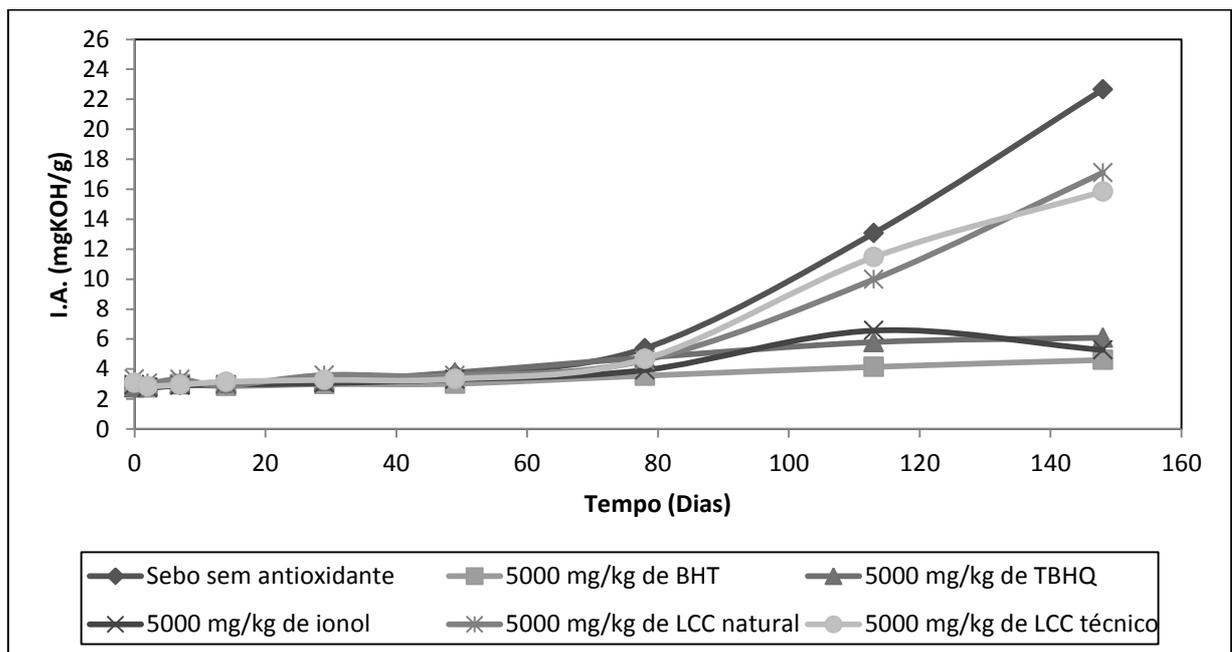
A partir dos primeiros 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores de I.A.T. dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg. Este resultado indica que a adição no sebo bovino dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 5000 mg/kg, promoveu o aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino.

Após os primeiros 78 dias de aquecimento, os valores de I.A.T. dos sebos com LCC técnico e LCC natural na concentração de 5000 mg/kg foram maiores dos que os valores de I.A.T. dos sebos com TBHQ, BHT e ionol, na concentração de 5000 mg/kg. Portanto, na concentração de 5000 mg/kg, os resultados sugerem que os antioxidantes sintéticos foram mais eficientes do que os antioxidantes derivados da biomassa na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Após os primeiros 7 dias de aquecimento, o sebo com 5000 mg/kg do BHT teve valores de I.A.T. menores do que os valores de I.A.T. dos sebos com os demais antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg. Este resultado indica que o BHT, na concentração de 5000 mg/kg, foi o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, foi observada a seguinte ordem nos valores de I.A.T. do sebo sem os antioxidantes e dos sebos com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg: BHT (I.A.T. = 4,61 mgKOH/g) < ionol (I.A.T. = 5,27 mgKOH/g) < TBHQ (I.A.T. = 6,09 mgKOH/g) < LCC técnico (I.A.T. = 15,85 mgKOH/g) < LCC natural (I.A.T. = 17,11 mgKOH/g) < sebo sem antioxidante (I.A.T. = 22,66 mgKOH/g). A Figura 37 apresenta os valores de I.A.T. das alíquotas retiradas das amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg durante o seu armazenamento na estufa.

Figura 37 – Valores de I.A.T. do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 0,24.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Tang *et al.* (2008) avaliaram por meio de análises no Rancimat a eficiência de vários antioxidantes naturais e sintéticos (α -tocopherol, BHA, BHT, TBHQ, DTBHQ, ionol BF200, PG e PY) no aumento da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes matérias-primas (óleo de soja, óleo de algodão, gordura de aves e óleo de fritura usado). Os diferentes efeitos dos antioxidantes podem ser atribuídos às suas estruturas moleculares. Os antioxidantes testados possuem um anel aromático com diferentes grupos

funcionais em diferentes posições do anel. O grupo funcional da hidroxila fornece os prótons que se combinam aos radicais livres oxidados e, portanto, retardam o início da oxidação ou diminuem a velocidade da oxidação. Baseado nas suas eletronegatividades (que é definida como a tendência do grupo funcional da hidroxila em atrair um par de elétrons ligantes), os antioxidantes testados por Tang *et al.* (2008) que possuem um grupo funcional hidroxila podem ser colocados na seguinte ordem de eficiência BHA-BHT < DTBHQ-TBHQ < PG-PY (LIANG; SCHWARZER, 1998; LOH; CHEW; CHOO, 2006; TANG *et al.*, 2008b).

No estudo de Tang *et al.* (2008), para as amostras de biodiesel produzidas a partir de óleos vegetais, a classificação das eficiências dos antioxidantes foi quase de acordo com a classificação esperada baseado nas suas eletronegatividades. No entanto, a ação dos antioxidantes adicionados no biodiesel produzido a partir da gordura de aves foi diferente e a classificação das eficiências dos antioxidantes foi: TBHQ < BHT << PY-BHA. Estes resultados sugerem que o efeito de cada antioxidante no biodiesel depende da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel (LIANG; SCHWARZER, 1998; LOH; CHEW; CHOO, 2006; TANG *et al.*, 2008b). Desta forma, o fato de que o antioxidante BHT foi mais eficiente do que o antioxidante TBHQ no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino de acordo com os resultados do índice de acidez total pode estar relacionado à composição do sebo bovino.

A Tabela 6 apresenta os valores médios de I.A.T. para o sebo bovino sem antioxidante antes da oxidação e para os sebos bovinos antes da oxidação com a adição dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Tabela 6 – Valores médios de I.A.T. do sebo sem antioxidante antes da oxidação e dos sebos antes da oxidação com os antioxidantes nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg e seus respectivos erros padrões médios.

ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL (mgKOH/g)						
CONCENTRAÇÃO (mg/kg)	SEM ANTIOXI- DANTE	LCC TÉCNICO	IONOL	BHT	LCC NATURAL	TBHQ
1000	2,77 ± 0,02	2,95 ± 0,06	2,90 ± 0,00	2,89 ± 0,07	2,95 ± 0,06	2,85 ± 0,01
5000	2,77 ± 0,02	3,09 ± 0,22	2,96 ± 0,02	2,85 ± 0,00	3,34 ± 0,03	2,76 ± 0,02

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: Os valores de I.A.T. na tabela correspondem às médias dos valores de I.A.T. das amostras realizadas em duplicata.

Como pode ser observado na Tabela 6, os valores médios do I.A.T. dos sebos com os antioxidantes nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg antes da oxidação foram maiores do que o valor do I.A.T. do sebo sem antioxidante antes da oxidação. Este resultado sugere que os antioxidantes têm um efeito no aumento do valor do I.A.T., possivelmente, devido às suas propriedades químicas. No entanto, o valor do I.A.T. do sebo com TBHQ na concentração de 5000 mg/kg antes da oxidação foi quase igual ao valor do I.A.T. do sebo sem antioxidante antes da oxidação.

Também pode ser observado na Tabela 6 que o LCC natural foi o antioxidante que apresentou a maior influência no aumento do resultado do I.A.T. após a sua adição e homogeneização no sebo bovino antes da oxidação.

Outra maneira de se avaliar a estabilidade oxidativa do sebo armazenado em estufa foi por meio das análises do índice de peróxido (I.P.).

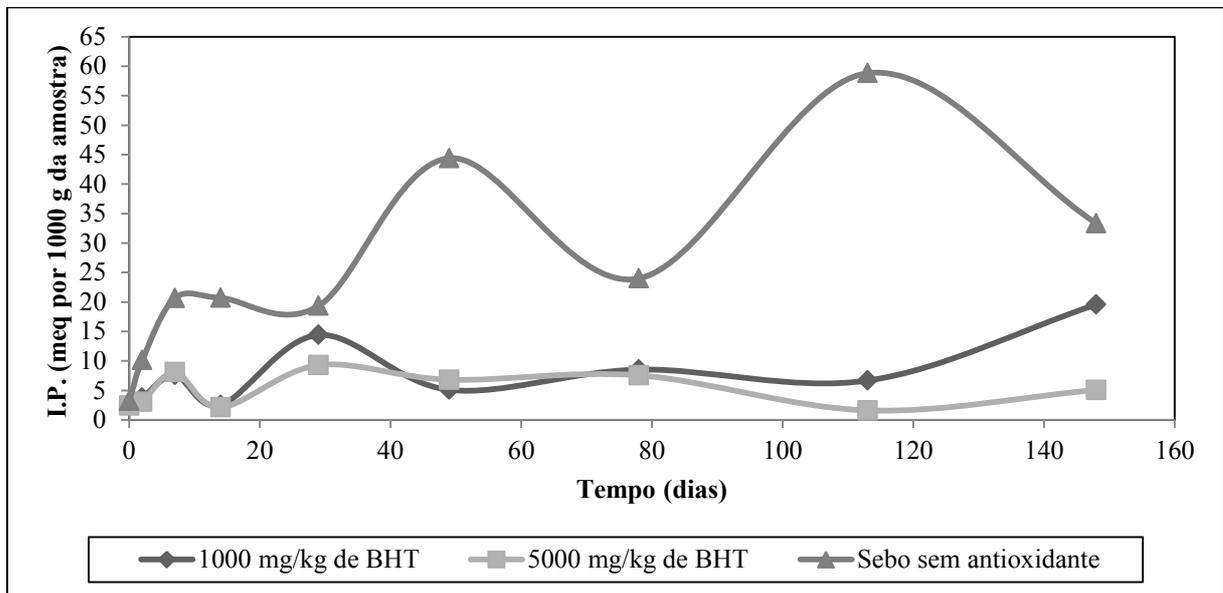
O antioxidante intercepta o radical peróxido (RCOO*) para evitar que o mesmo crie outro radical pelo mecanismo de autooxidação (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; PULLEN; SAEED, 2012).

Quanto maior o valor do I.P., maior é a quantidade de peróxidos formados (HOREL, 2009; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014).

Quando o antioxidante doa o hidrogênio para o radical peróxido, são formados os hidroperóxidos, os quais acumulam-se, e depois se decompõem, reagindo entre si para formar numerosos produtos secundários da oxidação, como, por exemplo, oligômeros de maior peso molecular, aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos de cadeia curta (MCCORMICK *et al.*, 2007; PULLEN; SAEED, 2012).

A Figura 38 apresenta os valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com o BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 38 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 3,89.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

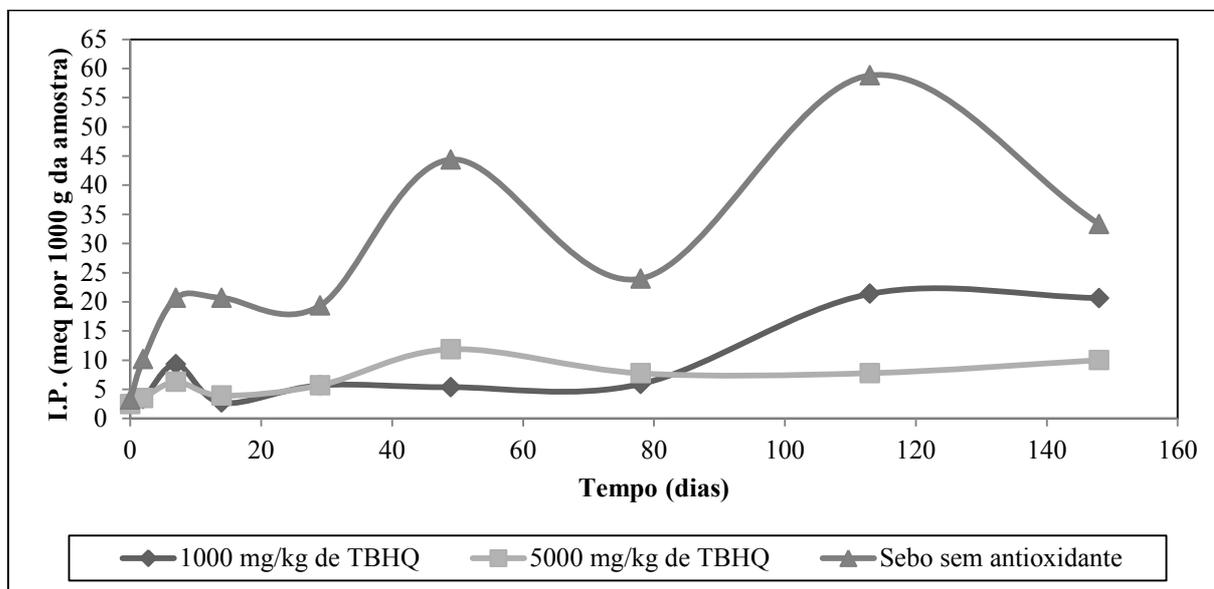
Durante os 148 dias de aquecimento, os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Visualizando o gráfico da Figura 38, o mesmo indica que há uma maior formação de radicais peróxidos durante a oxidação do sebo sem antioxidante do que nos sebos com o BHT. Este resultado sugere que a adição do BHT aumentou a estabilidade oxidativa do sebo durante os 148 dias de aquecimento.

Com o decorrer dos dias, os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante e dos sebos com BHT, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, aumentaram e diminuíram sucessivas vezes. Esta variação nos valores dos I.P. indica que houveram sucessivos aumentos e diminuições nas quantidades dos hidroperóxidos no sebo bovino. A diminuição nas quantidades de hidroperóxidos ocorreu devido aos hidroperóxidos terem se decomposto e formado produtos secundários da oxidação (MCCORMICK *et al.*, 2007; PULLEN; SAEED, 2012).

Ao final dos 148 dias de aquecimento, o valor do I.P. do sebo com 5000 mg/kg de BHT (I.P. = 5,08 meq/kg da amostra) foi menor do que o valor do I.P. do sebo com 1000 mg/kg de BHT (I.P. = 19,57 meq/kg da amostra). Este resultado indica que o aumento na razão mássica de BHT (mg BHT/kg do sebo bovino) aumentou, ainda mais, a estabilidade oxidativa do sebo.

A Figura 39 apresenta os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com o TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 39 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 4,25.



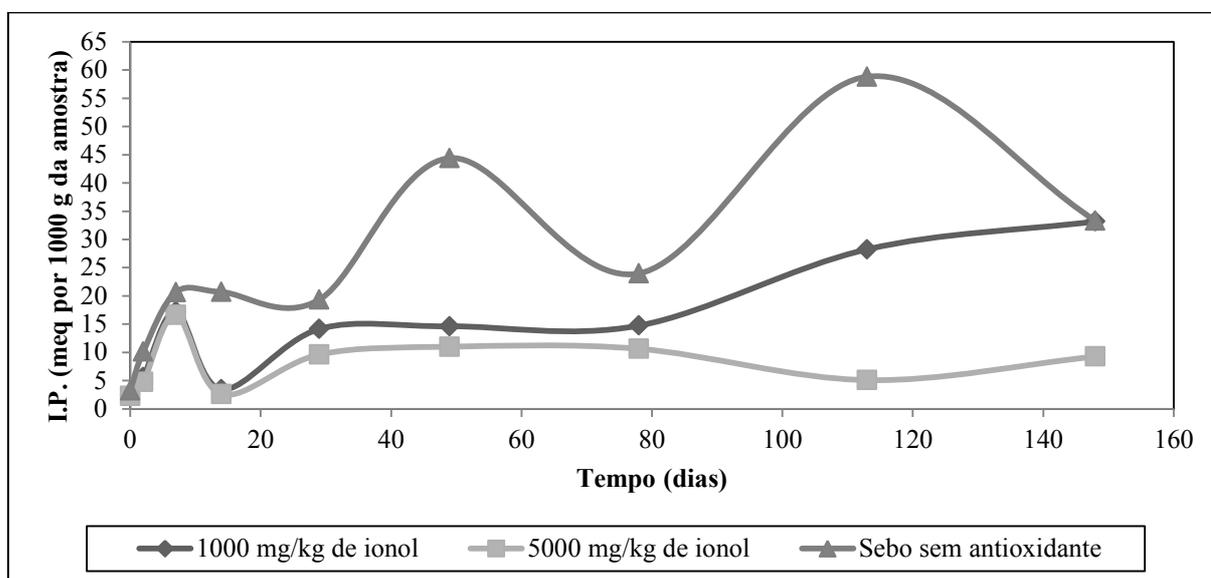
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Conforme pode ser observado na Figura 39, durante os 148 dias de aquecimento, os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Este resultado indica que a adição do TBHQ retardou a formação dos peróxidos durante a oxidação do sebo bovino e, consequentemente, aumentou a estabilidade oxidativa do sebo.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, o valor do I.P. do sebo com 1000 mg/kg de TBHQ (I.P. = 20,65 meq/kg) foi maior do que o valor do I.P. do sebo com 5000 mg/kg de TBHQ (I.P. = 10,00 meq/kg). Este resultado indica que o aumento na concentração do antioxidante TBHQ acarretou numa melhor eficiência no aumento da estabilidade oxidativa do sebo.

A Figura 40 apresenta os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com o ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 40 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 6,06.



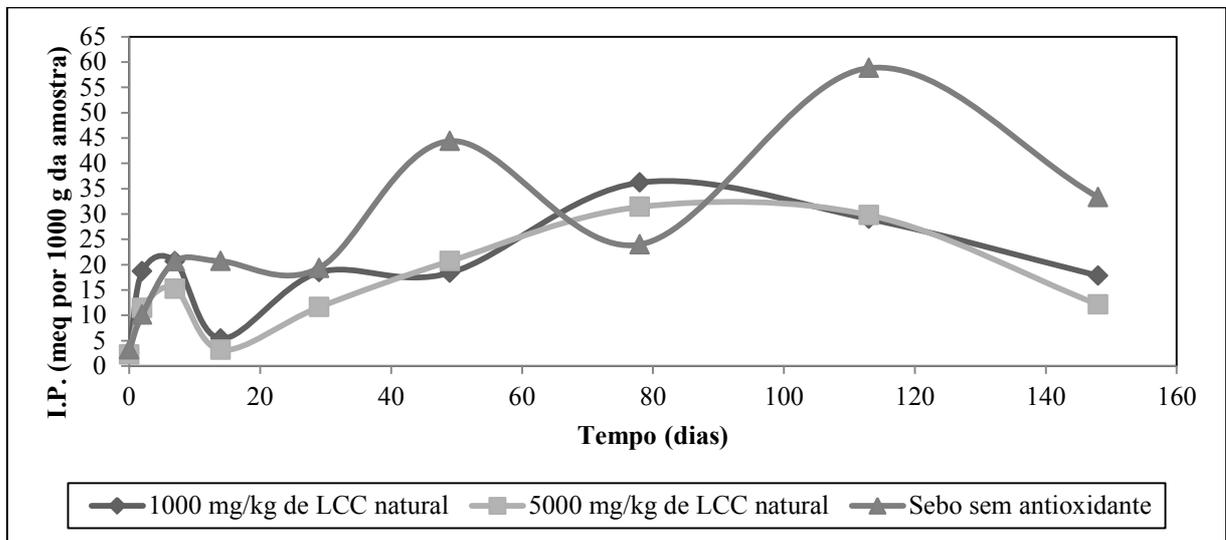
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Visualizando a Figura 40, pode ser observado que os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos com ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg durante os 148 dias de aquecimento. Este resultado indica que a presença do ionol no sebo retardou os processos oxidativos.

Também pode ser observado na Figura 40 que, durante os 148 dias de aquecimento, os valores dos I.P. do sebo com 1000 mg/kg de ionol foram maiores do que os valores dos I.P. do sebo com 5000 mg/kg de ionol. Este resultado indica que o aumento na razão mássica de ionol (mg de ionol/kg de sebo bovino) aumentou a estabilidade oxidativa do sebo.

A Figura 41 apresenta os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com o LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 41 – Valores de I.P. dos sebos sem antioxidante e com LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 8,42.



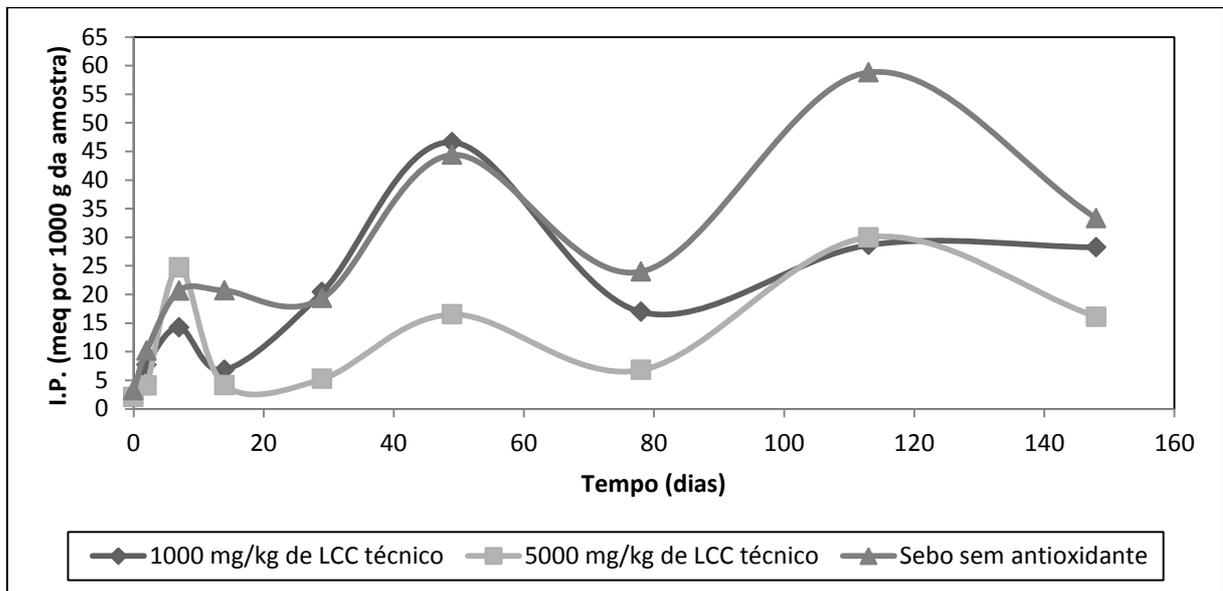
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Como pode ser observado na Figura 41, os resultados obtidos para 2 e 78 dias de aquecimento apresentaram comportamento atípico de valores dos I.P. Nestes dois dias de aquecimento, se apresentaram maiores valores de I.P. para os sebos com LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg (18,68 meq/kg e 36,20 meq/kg, respectivamente) e 5000 mg/kg (11,47 meq/kg e 31,41 meq/kg, respectivamente) do que para o sebo na ausência de antioxidantes (10,15 meq/kg e 23,99 meq/kg, respectivamente). Este resultado pode estar associado a um possível efeito no mecanismo reacional deste antioxidante. Nas análises realizadas nos demais dias de aquecimento, os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural. Estes resultados indicam que a adição no sebo do LCC natural, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Também pode ser observado na Figura 41 que, durante os 148 dias de aquecimento, a maioria dos valores dos I.P. do sebo com 1000 mg/kg do LCC natural foram maiores do que os valores dos I.P. do sebo com 5000 mg/kg do LCC natural. Este resultado indica que o aumento na razão mássica do LCC natural (mg de LCC natural/kg de sebo bovino) aumentou ainda mais a estabilidade oxidativa do sebo.

A Figura 42 apresenta os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com o LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 42 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 5,32.



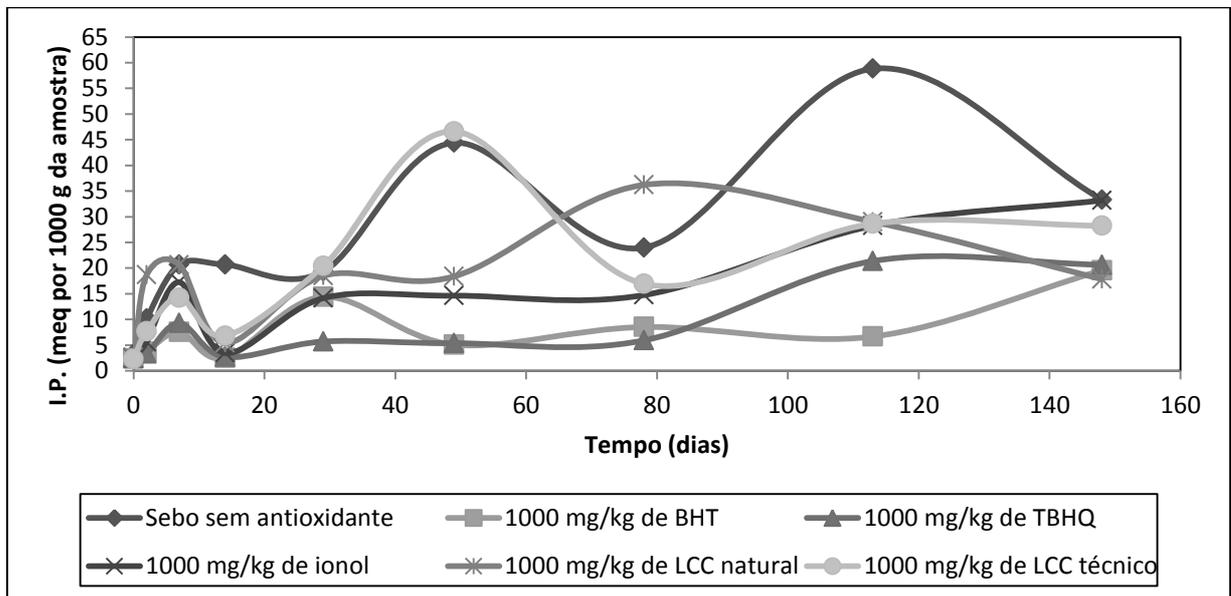
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Observando a Figura 42, nas análises realizadas com 7 dias de aquecimento, o valor do I.P. do sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico (I.P. = 24,70 meq/kg) foi maior do que o valor do I.P. do sebo sem antioxidante (I.P. = 20,67 meq/kg). Os valores dos I.P. dos sebos com 1000 mg/kg nas análises realizadas com 29 dias (I.P. = 20,41 meq/kg) e com 49 dias de aquecimento (I.P. = 46,60 meq/kg) foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante nas análises realizadas com 29 dias (I.P. = 19,35 meq/kg) e com 49 dias de aquecimento (I.P. = 44,40 meq/kg). Este resultado pode estar associado ao mecanismo reacional deste antioxidante. Nas análises realizadas nos demais dias de aquecimento, os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante foram maiores do que os valores dos I.P. dos sebos com LCC técnico nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg. Este resultado sugere que o LCC técnico aumentou a estabilidade oxidativa do sebo.

Ao final dos 148 dias de aquecimento, o valor do I.P. do sebo sem antioxidante (I.P. = 33,25 meq/kg) foi maior do que o valor do I.P. do sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico (I.P. = 28,24 meq/kg), o qual foi maior do que o valor do I.P. do sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico (I.P. = 16,09 meq/kg). Este resultado indica que o aumento na razão mássica de LCC técnico (mg LCC técnico/kg de sebo bovino) aumentou a estabilização oxidativa do sebo.

A Figura 43 apresenta os valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg.

Figura 43 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg. Erro padrão médio = 6,07.



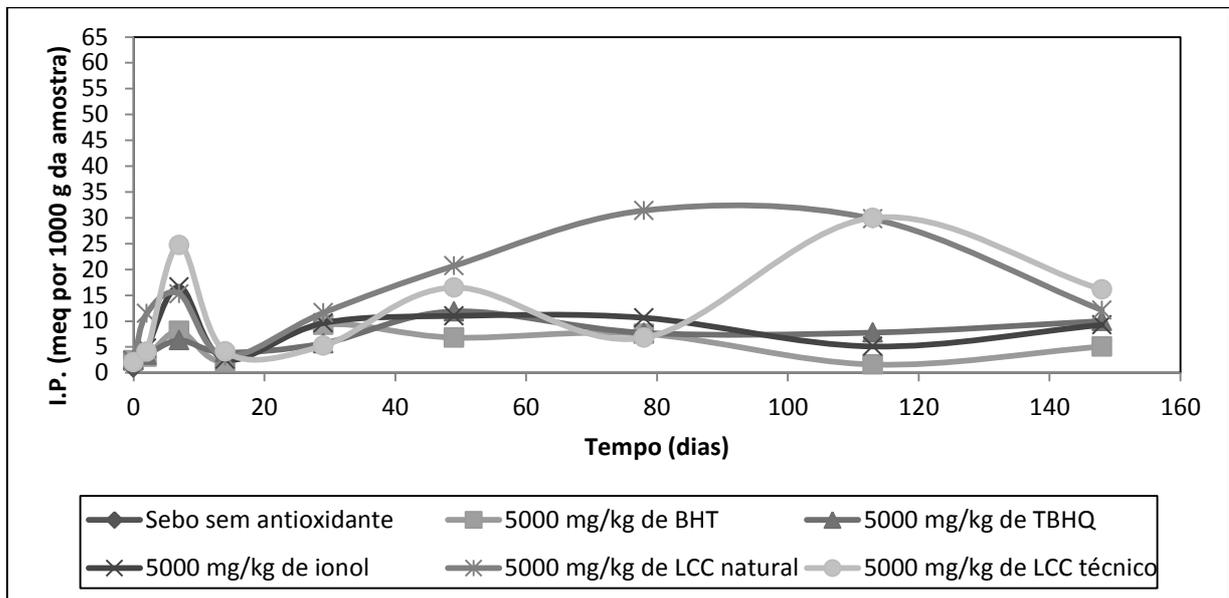
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os valores médios dos I.P. dos sebos, durante os 148 dias de aquecimento, apresentaram a seguinte ordem: Sebo com 1000 mg/kg de BHT (I.P. = 7,83 meq/kg) < Sebo com 1000 mg/kg de TBHQ (I.P. = 8,52 meq/kg) < Sebo com 1000 mg/kg de ionol (I.P. = 14,87 meq/kg) < Sebo com 1000 mg/kg de LCC natural (I.P. = 18,59 meq/kg) < Sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico (I.P. = 19,10 meq/kg) < Sebo sem antioxidante (I.P. = 26,06 meq/kg). Este resultado indica que a adição dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 1000 mg/kg, aumentou a estabilização oxidativa do sebo.

A partir dos valores médios dos I.P. do sebo sem antioxidante e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 1000 mg/kg, a seguinte ordem de eficiência foi observada para os antioxidantes no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino: LCC técnico < LCC natural < ionol < TBHQ < BHT, sendo que o BHT foi o antioxidante, na concentração de 1000 mg/kg, que foi mais eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo.

A Figura 44 apresenta os valores dos I.P. do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg.

Figura 44 – Valores dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg. Erro padrão médio = 4,40.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os valores médios dos I.P. obtidos durante os 148 dias de aquecimento para as amostras do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg seguiram a seguinte ordem: BHT (I.P. = 5,11 meq/kg) < TBHQ (I.P. = 6,58 meq/kg) < ionol (I.P. = 7,99 meq/kg) < LCC técnico (I.P. = 12,17 meq/kg) < LCC natural (I.P. = 15,31 meq/kg) < Sebo sem antioxidante (I.P. = 26,06 meq/kg). Este resultado indica que a adição dos antioxidantes, na concentração de 5000 mg/kg, elevou a estabilidade oxidativa do sebo bovino durante os 148 dias de aquecimento.

De acordo com os valores médios dos I.P. dos sebos sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 5000 mg/kg, observou-se a seguinte ordem de eficiência dos antioxidantes: LCC natural < LCC técnico < ionol < TBHQ < BHT, sendo que o BHT, na concentração de 5000 mg/kg, foi o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo.

Comparando os valores médios dos I.P. obtidos durante os 148 dias de aquecimento, os valores médios dos I.P. para todos os antioxidantes estudados foram menores na concentração de 5000 mg/kg do que na concentração de 1000 mg/kg durante os 148 dias de aquecimento. Este resultado indica que o aumento da concentração dos antioxidantes melhorou ainda mais a eficiência do efeito deles no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Alguns estudos sobre a degradação oxidativa do biodiesel por meio de FTIR foram realizados e a área de transmitância da banda da carbonila foi utilizada para fins de comparação (ARAÚJO *et al.*, 2011a; CONCEICÃO *et al.*, 2007; FANG; MCCORMICK, 2006; LIRA *et al.*, 2010). Desta forma, este trabalho utilizou esta técnica para estudar a degradação oxidativa do sebo bovino.

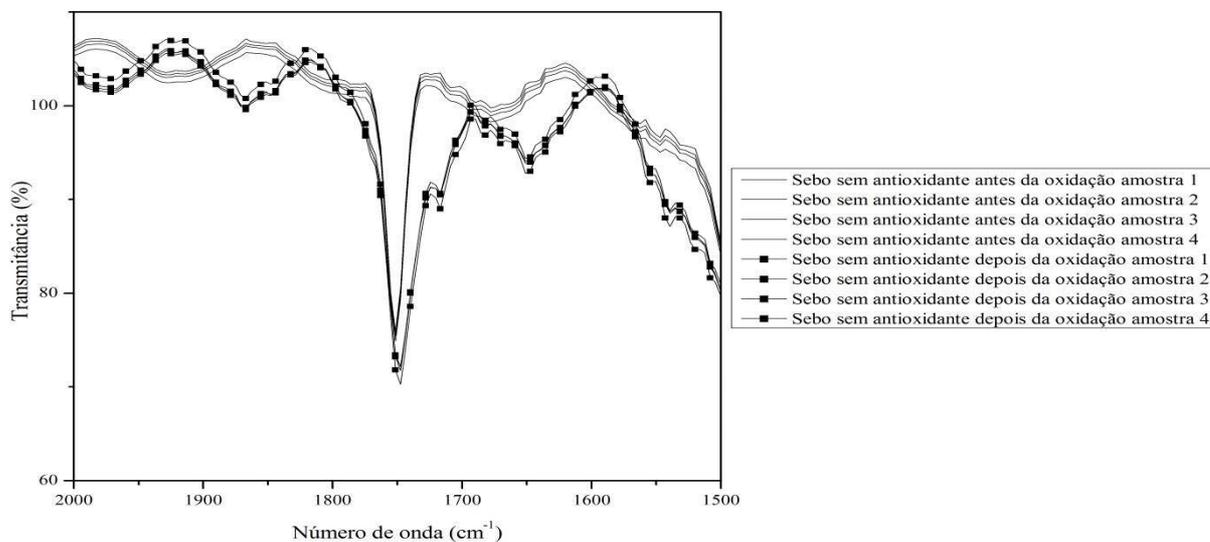
Ao final dos 148 dias de aquecimento na estufa, as amostras do sebo sem antioxidante e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa foram analisadas pela técnica de expandir a amostra no interior de uma célula previamente evacuada nas análises de FTIR.

Antes de serem utilizados nas análises de FTIR, os sebos foram armazenados em *freezer* em temperatura inferior a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento de serem utilizados nas análises.

De cada mistura do sebo bovino (sem e com os antioxidantes) com heptano, foram analisadas 4 amostras no FTIR. Obteve-se as áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila das 4 amostras e calculou-se a sua média e o seu respectivo desvio-padrão.

A Figura 45 apresenta os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante antes da oxidação e para o sebo sem antioxidante depois da oxidação após 148 dias de armazenamento na estufa.

Figura 45 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante antes da oxidação e depois da oxidação após sua permanência de 148 dias na estufa.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo sem antioxidante antes da oxidação foi de $1,45 \pm 0,47$. A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo sem antioxidante depois da oxidação foi de $3,55 \pm 0,24$. Este resultado indica que o aquecimento do sebo bovino armazenado em estufa causou a formação de produtos da oxidação.

A Tabela 7 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante antes da oxidação e para o sebo sem antioxidante depois da oxidação.

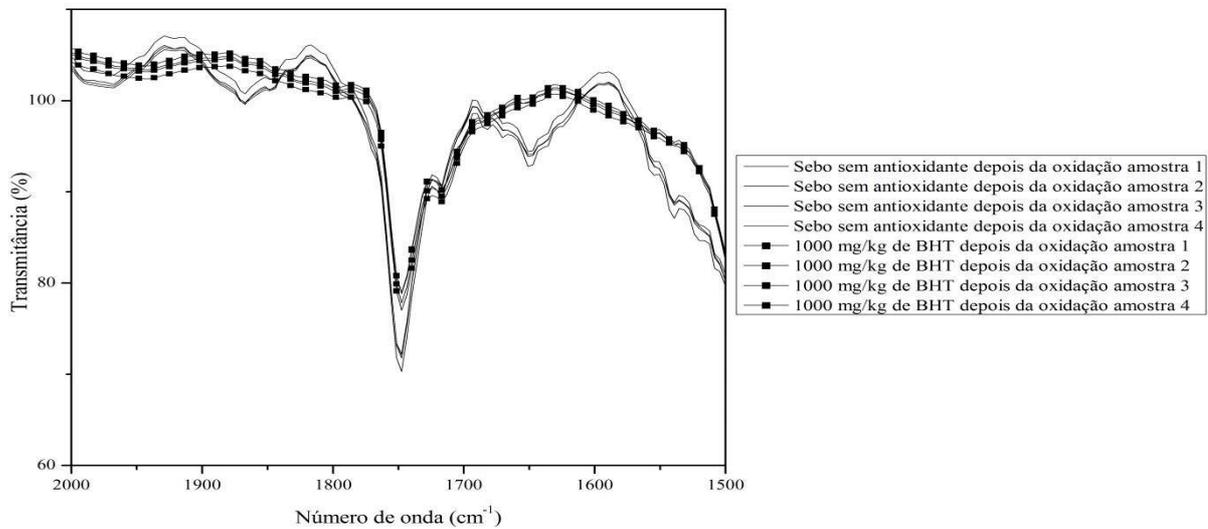
Tabela 7 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante antes da oxidação e depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA		
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE ANTES DA OXIDAÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	1,6698	3,5075
AMOSTRA 2	0,7458	3,5214
AMOSTRA 3	1,7478	3,2911
AMOSTRA 4	1,6300	3,8668
MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO	$1,45 \pm 0,47$	$3,55 \pm 0,24$

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

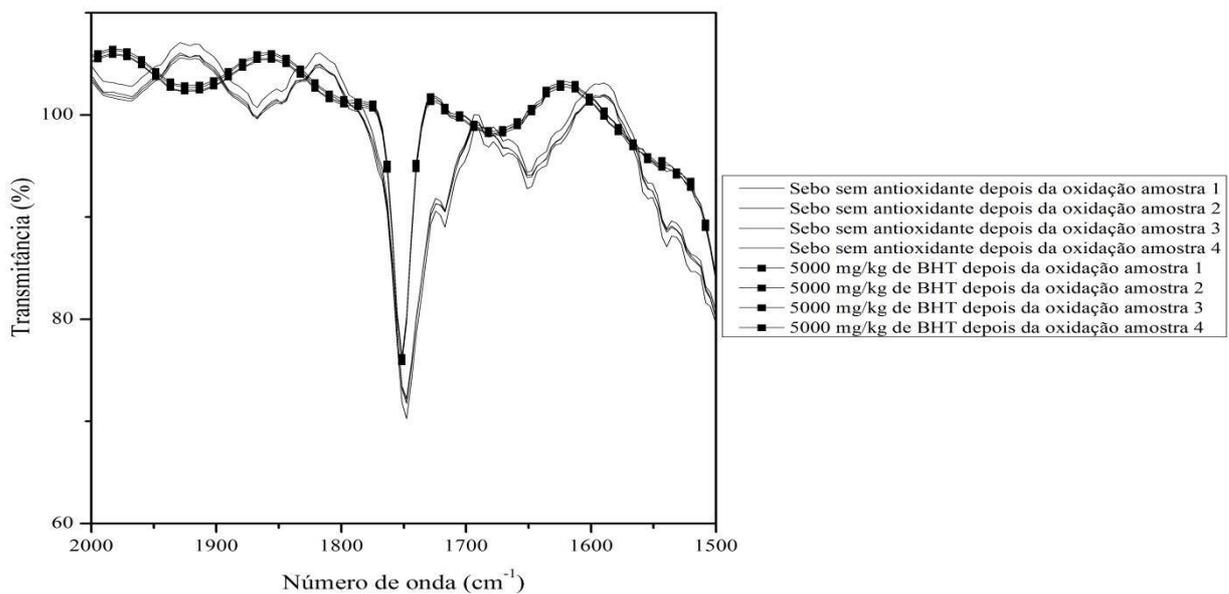
A Figura 46 e Figura 47 apresentam os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT depois da oxidação, respectivamente.

Figura 46 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de BHT depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 47 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de BHT depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 8 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com BHT, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, depois da oxidação.

Tabela 8 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 1000 mg/kg DE BHT DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 5000 mg/kg DE BHT DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	3,5075	2,4512	1,7352
AMOSTRA 2	3,5214	2,4363	0,6974
AMOSTRA 3	3,2911	2,6657	1,7981
AMOSTRA 4	3,8668	3,0554	0,9331
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	3,55 ± 0,24	2,65 ± 0,29	1,29 ± 0,56

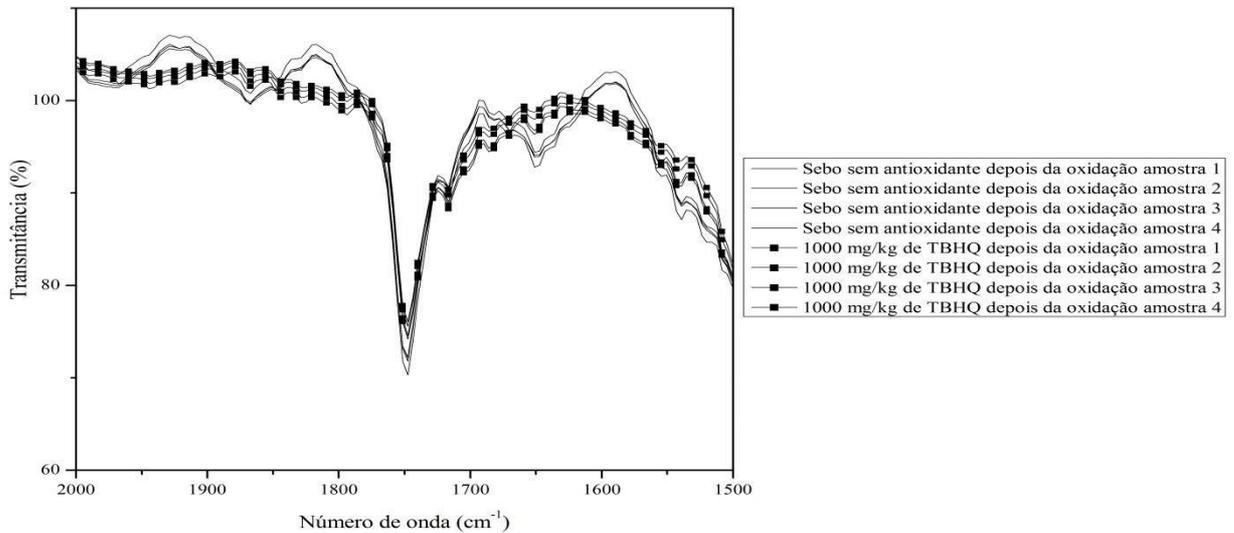
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Conforme pode ser observado na Tabela 8, a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila obtidas para o sebo sem antioxidante depois da oxidação ($3,55 \pm 0,24$) foi maior do que as médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila obtidas para o sebo com 1000 mg/kg de BHT ($2,65 \pm 0,29$) e para o sebo com 5000 mg/kg de BHT ($1,29 \pm 0,56$). Este resultado indica que a adição do BHT agiu no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Além disto, o sebo com 5000 mg/kg de BHT foi menos degradado do que o sebo com 1000 mg/kg de BHT, o que indica que o aumento na razão mássica de BHT (mg de BHT/kg de sebo bovino) aumentou ainda mais a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

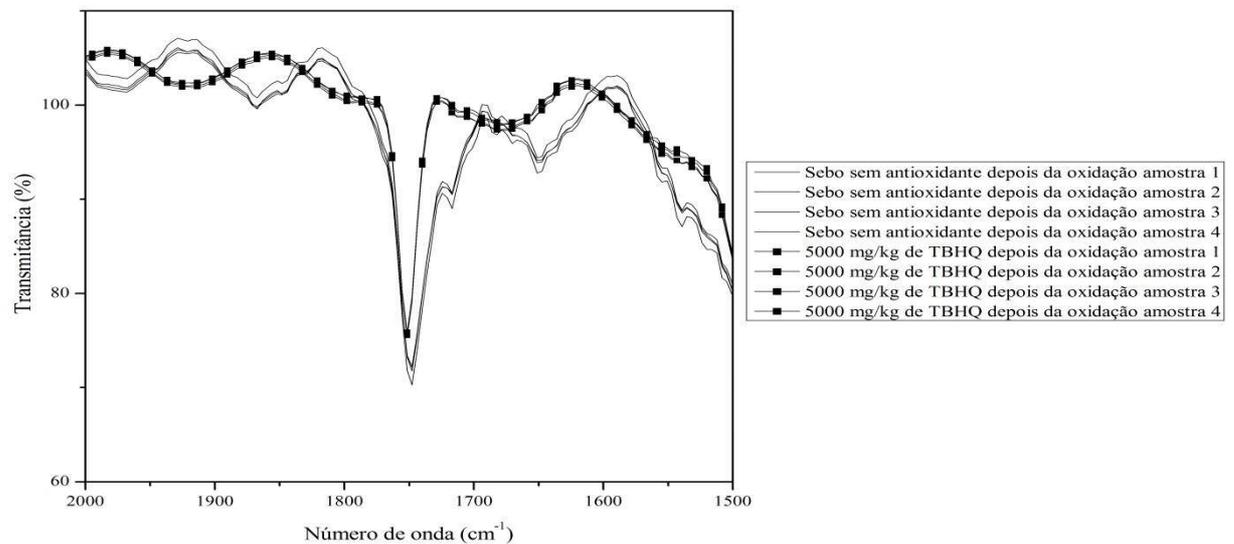
A Figura 48 e Figura 49 apresentam os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação, respectivamente.

Figura 48 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 49 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 9 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com TBHQ, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, depois da oxidação.

Tabela 9 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 1000 mg/kg DE TBHQ DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 5000 mg/kg DE TBHQ DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	3,5075	2,9953	1,3203
AMOSTRA 2	3,5214	3,1136	1,9856
AMOSTRA 3	3,2911	3,3567	1,0702
AMOSTRA 4	3,8668	3,4782	1,8994
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	3,55 ± 0,24	3,24 ± 0,22	1,57 ± 0,44

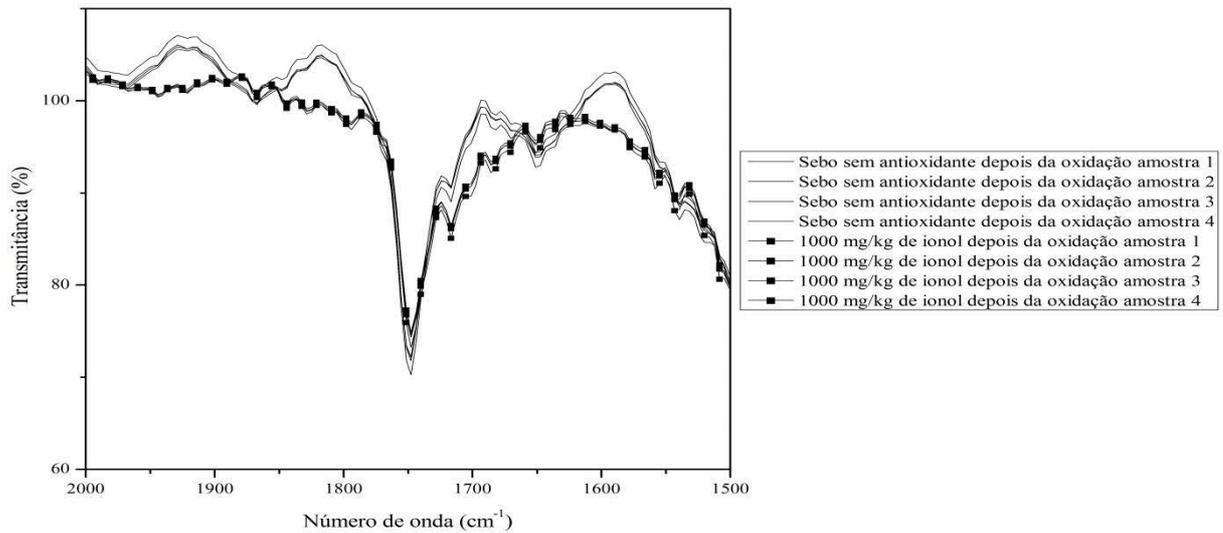
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Para as amostras do sebo sem antioxidante depois da oxidação e dos sebos com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação foi observada a seguinte ordem nas médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila: sebo com 5000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação ($1,57 \pm 0,44$) < sebo com 1000 mg/kg de TBHQ depois da oxidação ($3,24 \pm 0,22$) < sebo sem antioxidante depois da oxidação ($3,55 \pm 0,24$). Este resultado indica que houve maior degradação, durante os 148 dias de aquecimento, do sebo sem antioxidante do que dos sebos com o TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, ou seja, a adição do TBHQ aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

O fato de que a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 5000 mg/kg de TBHQ ter sido menor do que do sebo com 1000 mg/kg de TBHQ indica que houve um aumento maior da estabilização oxidativa do sebo com 5000 mg/kg de TBHQ durante os 148 dias de aquecimento. Este resultado sugere que o aumento da razão mássica de TBHQ (mg de TBHQ/kg de sebo bovino) favoreceu o aumento ainda maior da estabilidade oxidativa do sebo.

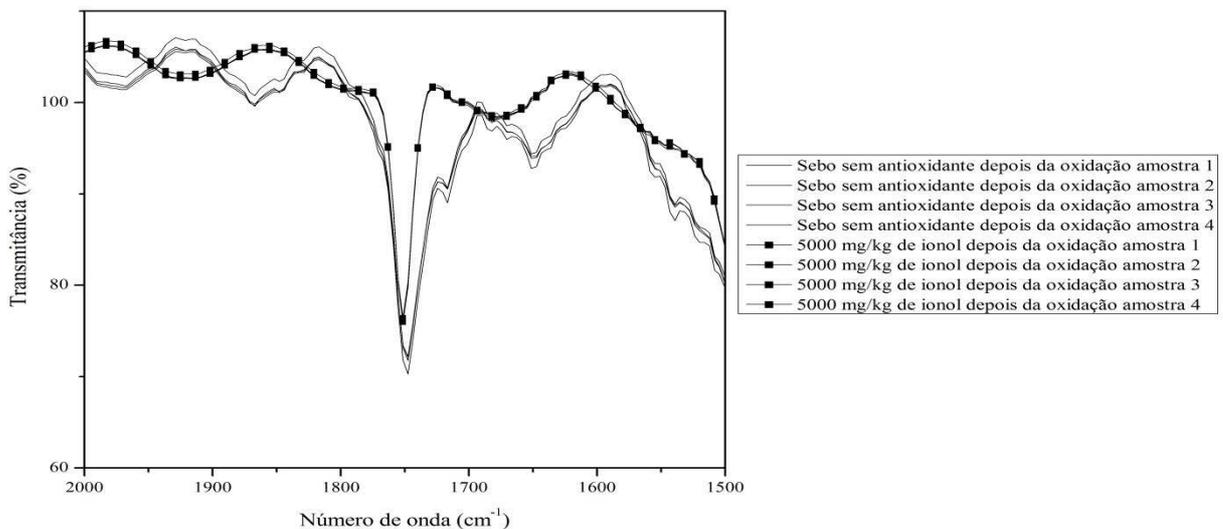
A Figura 50 e Figura 51 apresentam os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação, respectivamente.

Figura 50 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de ionol depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 51 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 10 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com ionol nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação.

Tabela 10 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 1000 mg/kg DE IONOL DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 5000 mg/kg DE IONOL DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	3,5075	3,3524	0,8005
AMOSTRA 2	3,5214	3,3684	1,7522
AMOSTRA 3	3,2911	3,4581	1,7851
AMOSTRA 4	3,8668	3,6549	0,6904
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	3,55 ± 0,24	3,46 ± 0,14	1,26 ± 0,59

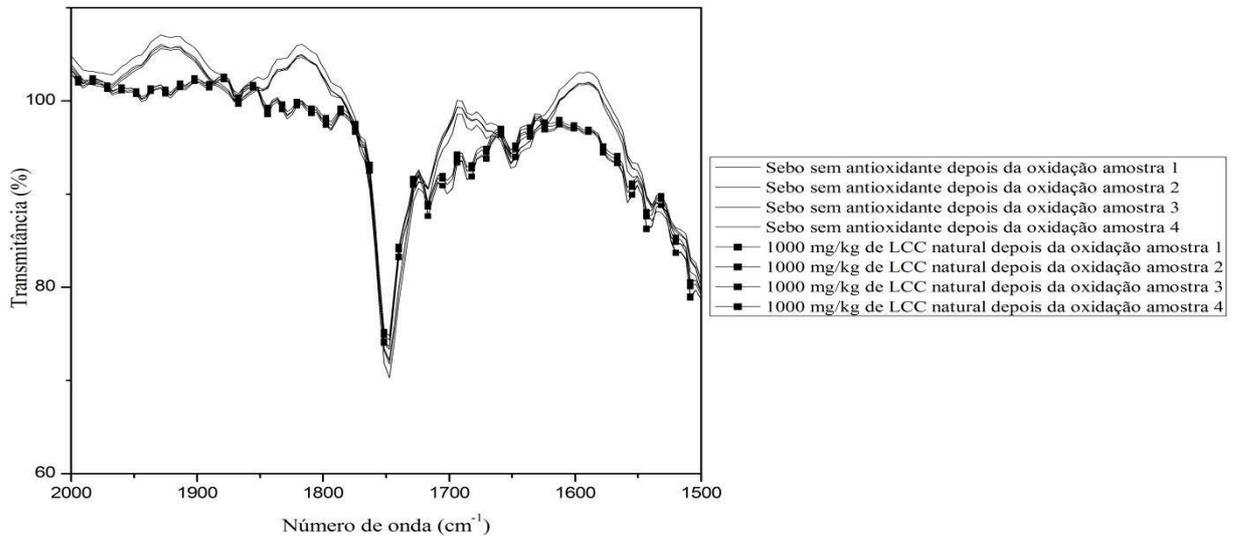
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 5000 mg/kg de ionol depois da oxidação ($1,26 \pm 0,59$) foi menor do que a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 1000 mg/kg de ionol depois da oxidação ($3,46 \pm 0,14$), que foi menor do que a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo sem antioxidante depois da oxidação ($3,55 \pm 0,24$). Este resultado indica que a adição de ionol aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino, pois a amostra do sebo sem antioxidante depois da oxidação foi a que sofreu a maior degradação.

Os resultados de FTIR sugerem que o sebo com 5000 mg/kg de ionol degradou menos do que o sebo com 1000 mg/kg de ionol durante os 148 dias de aquecimento. Este resultado indica que a adição de uma maior razão mássica de ionol (mg de ionol/kg de sebo bovino) resultou em um aumento ainda maior da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

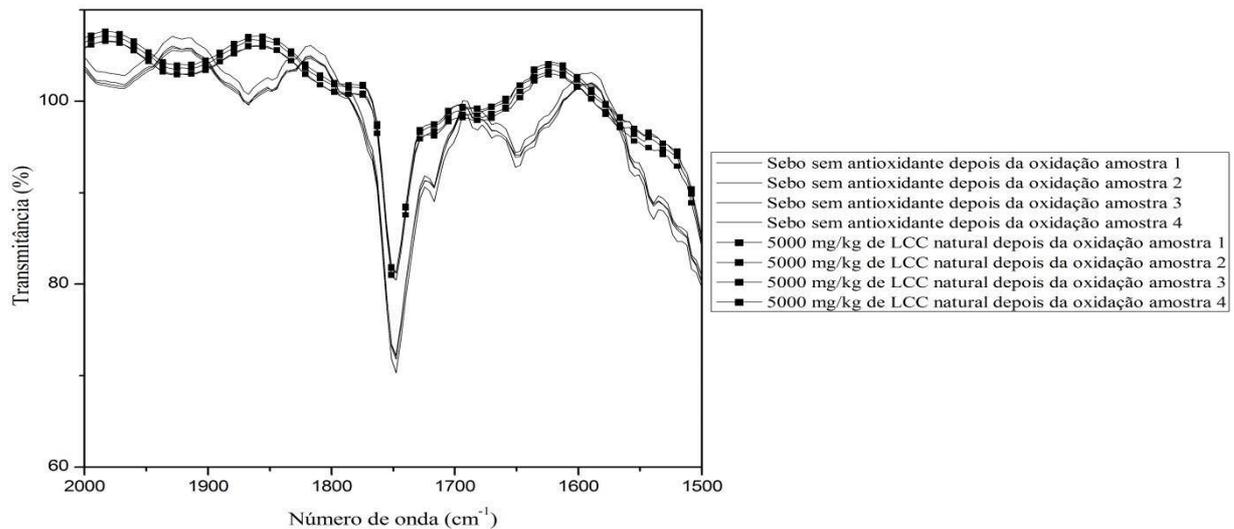
A Figura 52 e Figura 53 apresentam os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação, respectivamente.

Figura 52 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 53 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 11 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com LCC natural nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação.

Tabela 11 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 1000 mg/kg DE LCC NATURAL DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 5000 mg/kg DE LCC NATURAL DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	3,5075	3,1122	2,1278
AMOSTRA 2	3,5214	3,2130	2,0882
AMOSTRA 3	3,2911	3,3738	2,0576
AMOSTRA 4	3,8668	3,3732	2,3706
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	3,55 ± 0,24	3,27 ± 0,13	2,16 ± 0,14

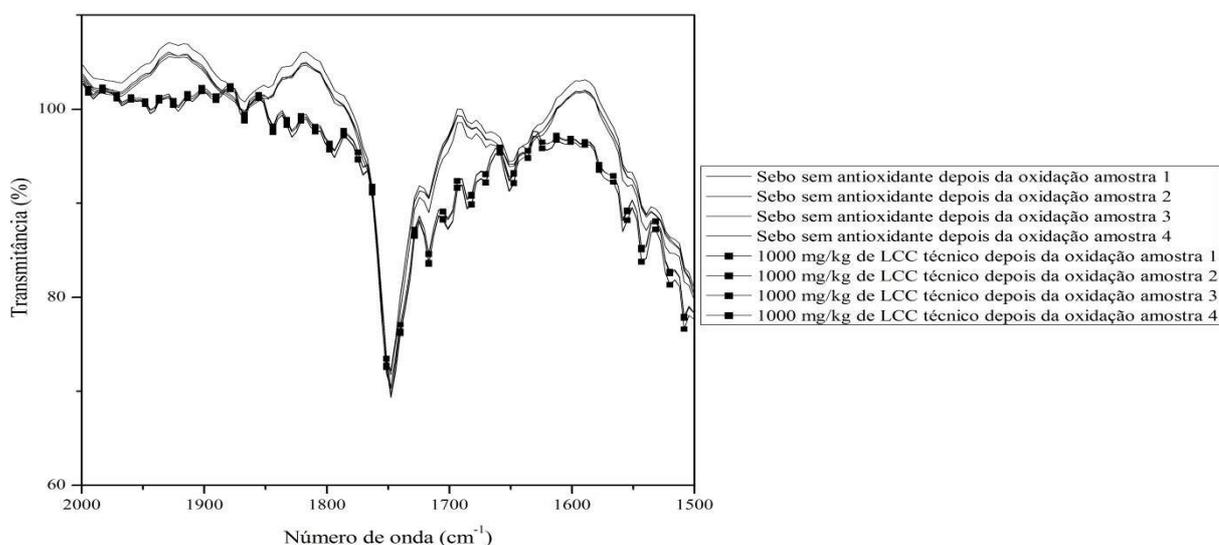
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila obtidas para o sebo sem antioxidante depois da oxidação foi $3,55 \pm 0,24$. Foram calculadas também a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 1000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação ($3,27 \pm 0,13$) e com 5000 mg/kg de LCC natural depois da oxidação ($2,16 \pm 0,14$). Este resultado indica que os sebos com o LCC natural, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, degradaram menos do que o sebo sem antioxidante durante os 148 dias de aquecimento, ou seja, a adição do LCC natural aumentou a estabilidade oxidativa do sebo.

A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 5000 mg/kg de LCC natural foi menor do que a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 1000 mg/kg de LCC natural. Este resultado indica que o aumento da razão mássica de LCC natural (mg de LCC natural/kg de sebo bovino) aumentou ainda mais a estabilidade oxidativa do sebo.

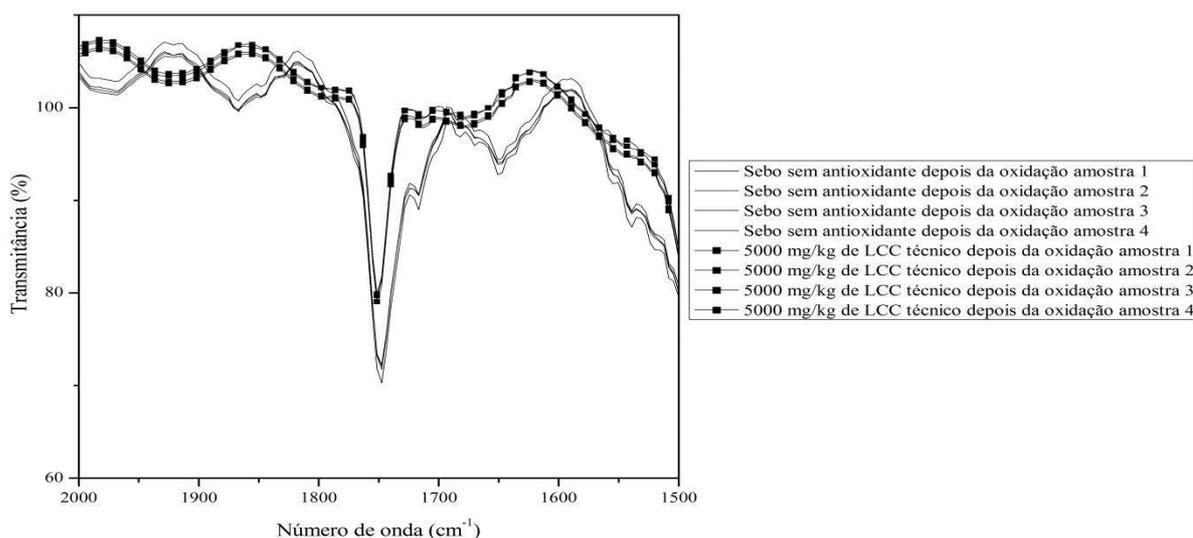
A Figura 54 e Figura 55 apresentam os diagramas de FTIR para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação, respectivamente.

Figura 54 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 55 – Diagramas de FTIR dos sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 12 apresenta os valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo sem antioxidante depois da oxidação e para os sebos com LCC técnico, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, depois da oxidação.

Tabela 12 – Valores das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para os sebos sem antioxidante depois da oxidação e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação.

ÁREAS DE TRANSMITÂNCIA DO RADICAL CARBONILA			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 1000 mg/kg DE LCC TÉCNICO DEPOIS DA OXIDAÇÃO	SEBO COM 5000 mg/kg DE LCC TÉCNICO DEPOIS DA OXIDAÇÃO
AMOSTRA 1	3,5075	4,0905	0,6725
AMOSTRA 2	3,5214	4,1054	1,8413
AMOSTRA 3	3,2911	4,2817	0,8328
AMOSTRA 4	3,8668	4,3353	0,2651
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	3,55 ± 0,24	4,20 ± 0,12	0,90 ± 0,67

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo sem antioxidante depois da oxidação foi $3,55 \pm 0,24$. A média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico foi $4,20 \pm 0,12$ e do sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico foi $0,90 \pm 0,67$.

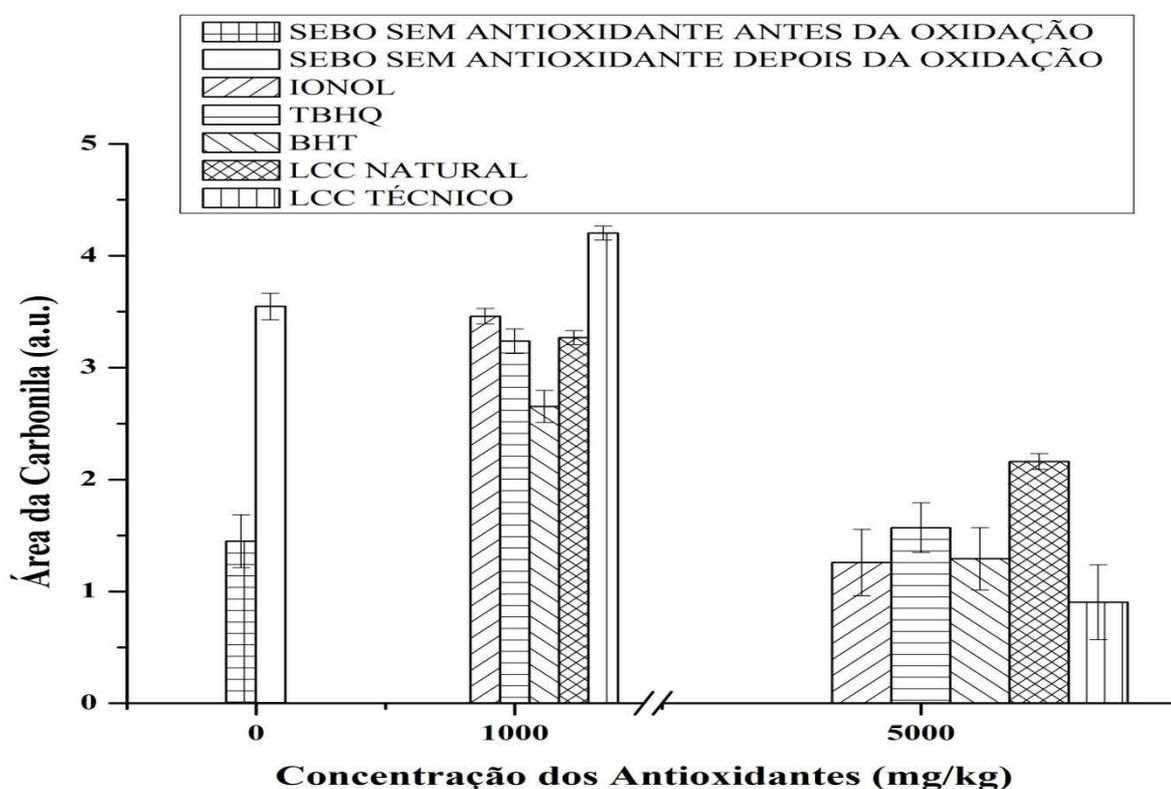
Portanto, o sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação se degradou mais do que o sebo sem antioxidante depois da oxidação. Isto indica que a adição do LCC técnico na concentração de 1000 mg/kg não foi eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino. Ao contrário do que ocorreu com o LCC natural, em que a adição de 1000 mg/kg de LCC natural foi eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino. Este resultado pode estar associado ao fato de que a estrutura do ácido anacárdico, principal constituinte do LCC natural, apresenta um radical de ácido carboxílico ligado ao anel fenólico, o qual a estrutura do cardanol, principal constituinte do LCC técnico, não possui. Este radical de ácido carboxílico presente no LCC natural pode doar o átomo de hidrogênio e interceptar o radical peróxido (RCOO^*) para evitar que o radical peróxido crie outro radical pelo mecanismo de autooxidação, assim, diminuindo a degradação oxidativa do sebo bovino (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; PULLEN; SAEED, 2012).

O sebo com 5000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação se degradou menos do que o sebo sem antioxidante depois da oxidação e do que o sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico depois da oxidação. Este resultado indica que o aumento na razão mássica de LCC técnico (mg de LCC técnico/kg de sebo bovino) aumentou ainda mais a estabilização oxidativa do sebo bovino e que a adição do LCC técnico na concentração de 5000 mg/kg foi

eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino.

O gráfico de barras na Figura 56 está apresentando a comparação relativa entre os valores das médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila dos sebos sem antioxidante (antes e depois da oxidação) e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação e seus respectivos erros padrões.

Figura 56 – Médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila dos sebos sem antioxidante (antes e depois da oxidação) e dos sebos com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg depois da oxidação e seus respectivos erros padrões.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os valores das médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila do sebo sem antioxidante depois da oxidação e dos sebos com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg depois da oxidação seguiram a seguinte ordem: BHT < TBHQ < LCC natural < ionol < sebo sem antioxidante depois da oxidação < LCC técnico. Este resultado indica que, na concentração de 1000 mg/kg, o BHT foi o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino. O LCC técnico, na concentração de 1000 mg/kg, não agiu no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino,

sendo este resultado coerente com os resultados dos I.A.T. do sebo com 1000 mg/kg de LCC técnico durante o armazenamento na estufa.

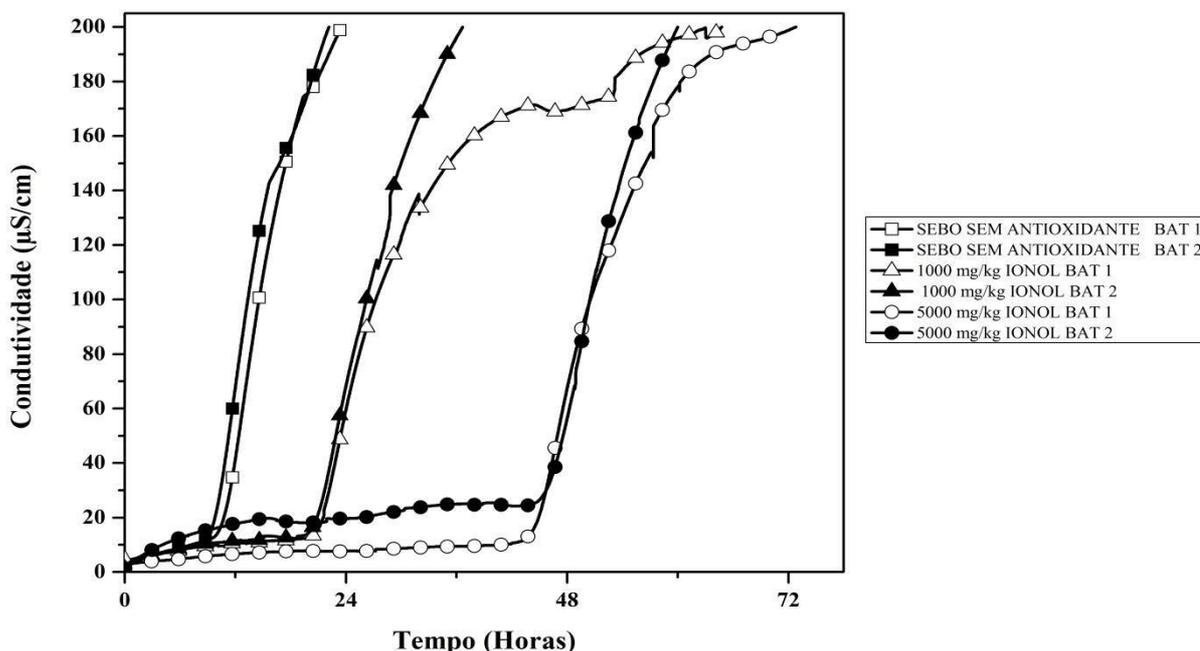
Comparando o sebo sem antioxidante depois da oxidação com os sebos com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg depois da oxidação, os valores das médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila seguiram a seguinte ordem: LCC técnico < ionol < BHT < TBHQ < LCC natural < sebo sem antioxidante depois da oxidação. Considerando-se o erro padrão para a média das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila para o sebo com LCC técnico na concentração de 5000 mg/kg, percebe-se que a média obtida para o LCC técnico encontra-se dentro dos limites dos erros padrões obtidos para os sebos com o ionol e com o BHT na concentração de 5000 mg/kg. Desta forma, não é possível indicar qual dos três antioxidantes (ionol, BHT e LCC técnico) foi o mais eficiente, na concentração de 5000 mg/kg, no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino.

Os valores das médias das áreas de transmitância correspondentes à vibração do radical carbonila foram menores para os sebos depois da oxidação adicionados com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg do que para os sebos depois da oxidação adicionados com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg. Este resultado indica que o aumento da razão mássica dos antioxidantes (mg dos antioxidantes/kg de sebo bovino) teve o efeito de aumentar ainda mais a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

5.5 Avaliação da ação dos antioxidantes no Rancimat

As amostras do sebo bovino sem e com os antioxidantes foram analisadas no Rancimat. O período de indução (PI) médio para o sebo bovino sem antioxidante foi de 9,96 h. O PI médio da amostra do sebo bovino com a adição de ionol na concentração de 1000 mg/kg foi de 20,87 h, ou seja, houve um aumento percentual de 109,5% em relação ao PI médio do sebo bovino sem antioxidante. O PI médio da amostra do sebo bovino com a adição de ionol na concentração de 5000 mg/kg foi de 44,79 h, ou seja, houve um aumento percentual de 349,7% em relação ao PI médio do sebo bovino sem antioxidante e um aumento percentual de 114,6% em relação ao PI médio do sebo bovino com a adição de ionol na concentração de 1000 mg/kg. A Figura 57 ilustra a influência da razão mássica de ionol (mg de ionol/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de ionol adicionado, melhor será a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Figura 57 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de ionol.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A adição do ionol aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino. A adição de uma concentração maior de ionol diminuiu ainda mais a degradação oxidativa do sebo bovino. A Tabela 13 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante ionol.

Tabela 13 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com ionol.

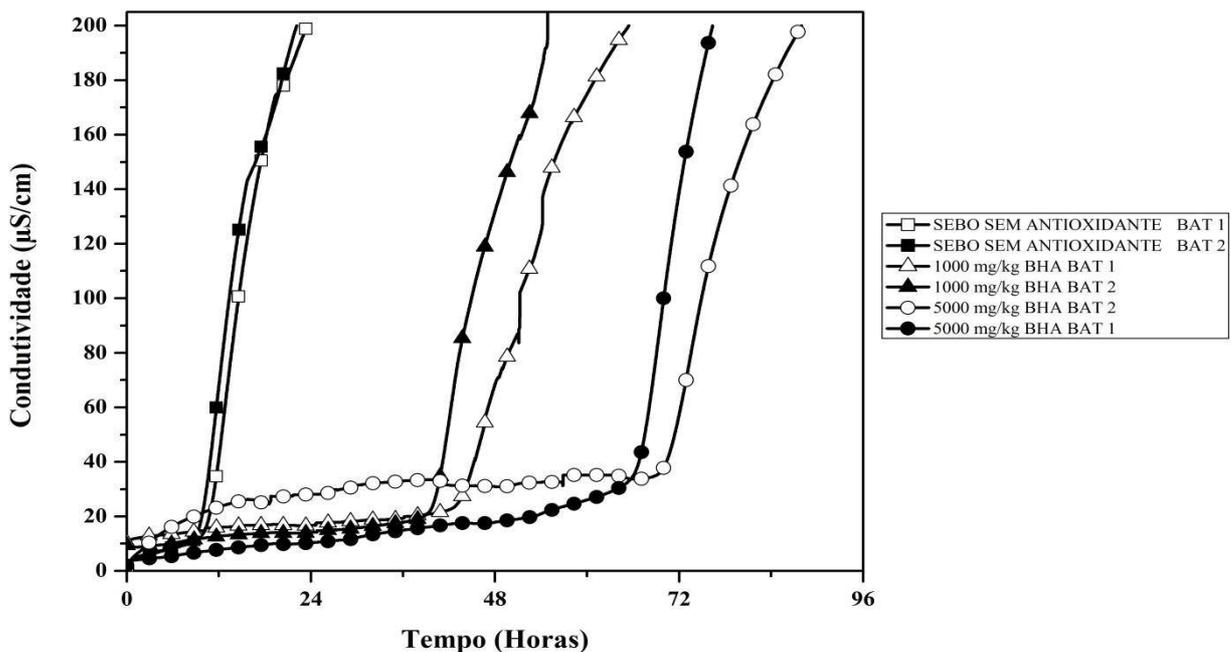
DESCRIÇÃO	PERÍODO DE INDUÇÃO (H)		
	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	IONOL	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	21,07	44,18
BATELADA 2	9,25	20,68	45,40
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	20,87 ± 0,28	44,79 ± 0,86
AUMENTO PERCENTUAL	-	109,5%	349,7%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

O PI médio do sebo bovino sem antioxidante foi de 9,96 h. Em virtude da adição de BHA na concentração de 1000 mg/kg no sebo bovino, o PI médio do sebo aumentou para 41,77 h, ou seja, houve um aumento percentual de 319,4% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante. Com o aumento na concentração de BHA para 5000 mg/kg no sebo bovino, o PI médio foi de 68,05 h, ou seja, houve um aumento percentual de 583,2% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante e de 62,9% em relação ao PI médio do sebo com a adição de BHA na concentração de 1000 mg/kg. A Figura 58 ilustra a influência da razão mássica de BHA (mg de BHA/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de BHA adicionado, melhor será a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Figura 58 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHA.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os resultados indicam que a adição do BHA agiu na diminuição da degradação oxidativa do sebo bovino e que este efeito foi maior quando o BHA foi adicionado em uma maior concentração. A Tabela 14 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante BHA.

Tabela 14 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com BHA.

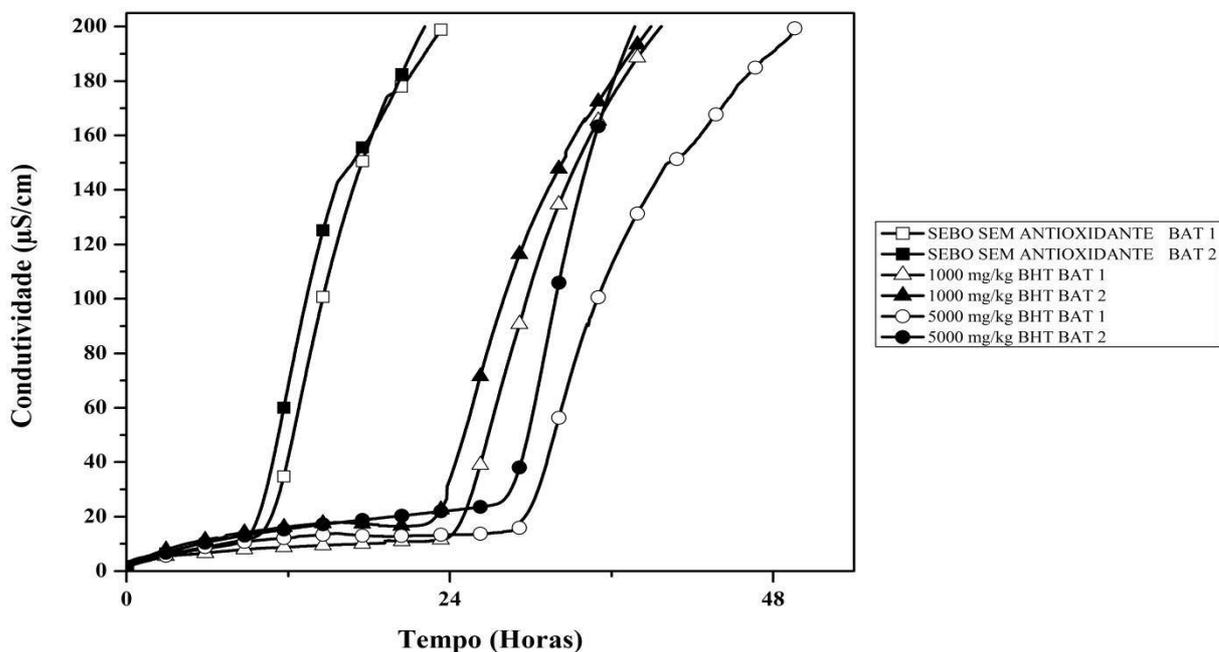
DESCRIÇÃO	PERÍODO DE INDUÇÃO (H)		
	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	BHA	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	43,64	66,39
BATELADA 2	9,25	39,89	69,70
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	41,77 ± 2,65	68,05 ± 2,34
AUMENTO PERCENTUAL	-	319,4%	583,2%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

A amostra do sebo bovino sem antioxidante apresentou PI médio de 9,96 h. Após a adição de BHT na concentração de 1000 mg/kg no sebo bovino, o PI médio foi de 23,63 h, ou seja, houve aumento percentual de 137,2% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante. Com o aumento na concentração de BHT no sebo bovino para 5000 mg/kg, o PI médio foi de 28,58 h, ou seja, houve aumento percentual de 186,9% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante e de 20,9% em relação ao PI médio do sebo bovino com a adição de BHT na concentração de 1000 mg/kg. Este resultado demonstra que o BHT apresentou atuação na diminuição degradativa sobre o sebo bovino e que esse efeito aumentou com o aumento da sua concentração. A Figura 59 ilustra a influência da razão mássica de BHT (mg de BHT/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de BHT adicionado, melhor será a sua estabilidade oxidativa.

Figura 59 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de BHT.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 15 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante BHT.

Tabela 15 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com BHT.

DESCRIÇÃO	PERÍODO DE INDUÇÃO (H)		
	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	BHT	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	24,40	27,86
BATELADA 2	9,25	22,87	29,31
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	23,63 ± 1,08	28,58 ± 1,02
AUMENTO PERCENTUAL	-	137,2%	186,9%

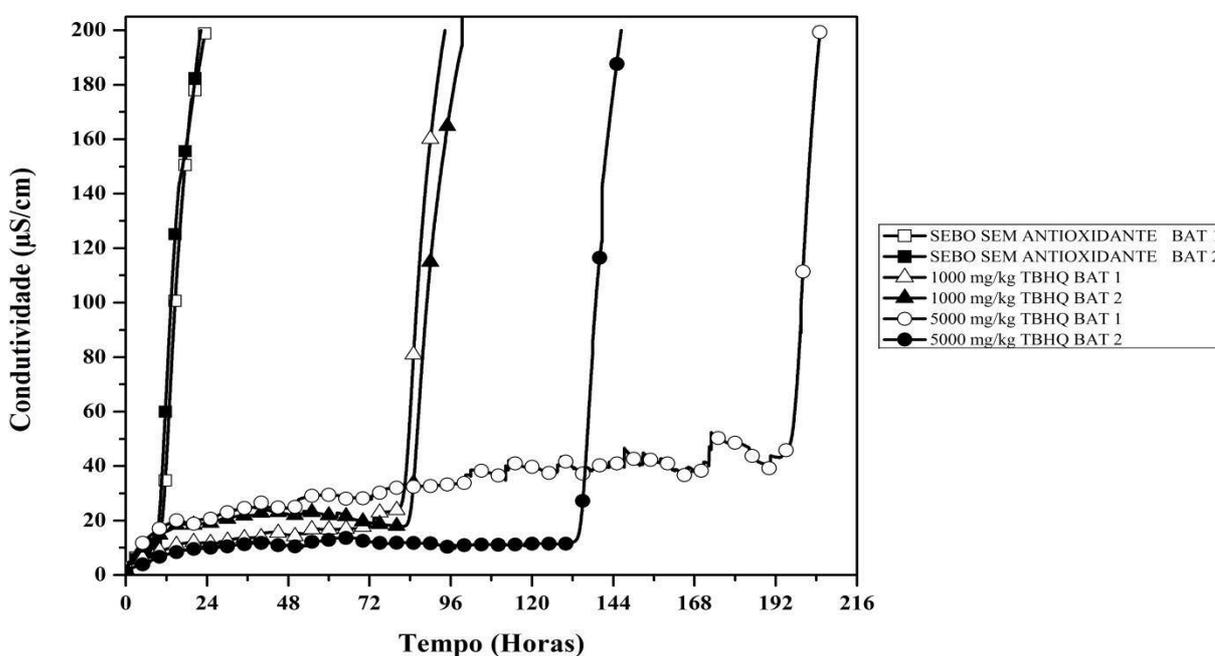
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

A amostra do sebo bovino sem antioxidante teve PI médio de 9,96 h. A amostra do sebo bovino com a adição de TBHQ na concentração de 1000 mg/kg teve PI médio de 82,62 h, representando um aumento percentual de 729,5% em relação ao PI médio do sebo

sem antioxidante. A amostra do sebo bovino com a adição de TBHQ na concentração de 5000 mg/kg teve PI médio de 165,3 h, representando um aumento percentual de 1.559,6% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante e de 100,1% em relação ao PI médio do sebo com a adição de TBHQ na concentração de 1000 mg/kg. A Figura 60 ilustra a influência da razão mássica de TBHQ (mg de TBHQ/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de TBHQ adicionado, melhor será a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Figura 60 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de TBHQ.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

O antioxidante TBHQ foi eficaz na diminuição da degradação oxidativa do sebo bovino. Além disto, a adição de uma maior concentração de TBHQ foi responsável por uma diminuição ainda maior da degradação oxidativa do sebo bovino.

A Tabela 16 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante TBHQ.

Tabela 16 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com TBHQ.

DESCRIÇÃO	PERÍODO DE INDUÇÃO (H)		
	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	TBHQ	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	81,73	196,73
BATELADA 2	9,25	83,52	133,78
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	82,62 ± 1,27	165,3 ± 44,5
AUMENTO PERCENTUAL	-	729,5%	1.559,6%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

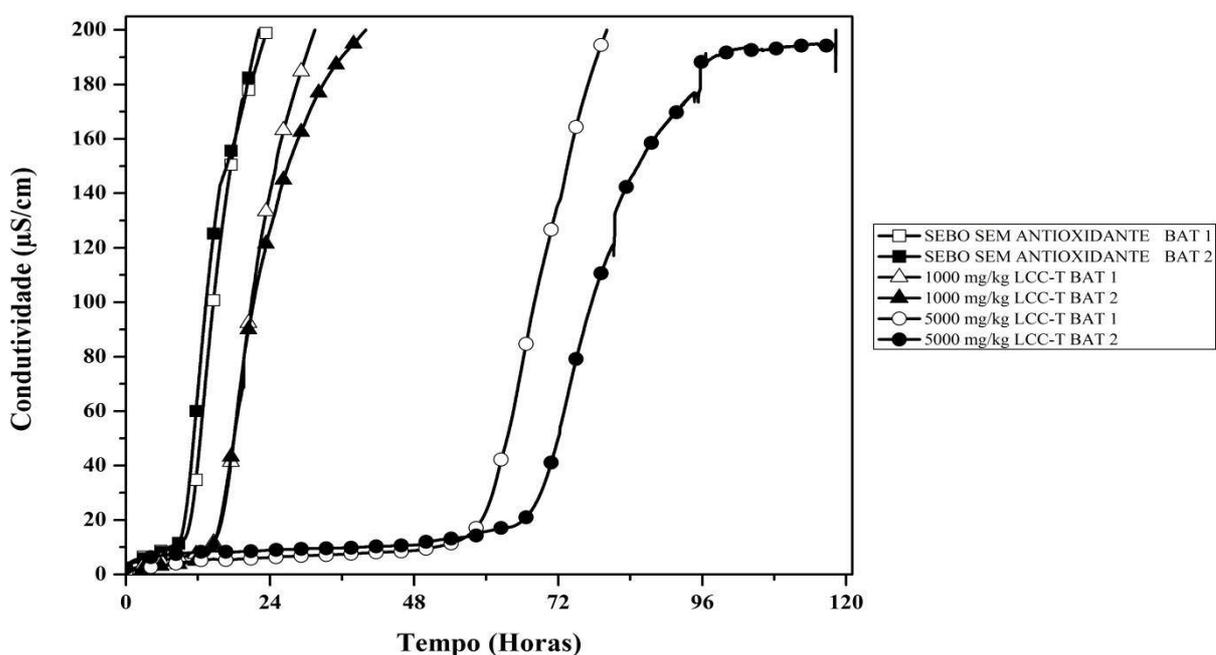
Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

Segundo informações coletadas na literatura, foram realizadas análises termogravimétricas dos antioxidantes BHT e TBHQ. O BHT apresentou uma etapa de perda de massa correspondendo a 99,7% numa faixa de temperatura de 70-210 °C e o TBHQ mostrou também, uma única etapa, com perda de massa de 98% numa faixa de temperatura de 110-270 °C, essas perdas de massa, provavelmente, são referentes à decomposição (MEDEIROS, 2013). Uma possível explicação para o fato de que o TBHQ foi mais eficiente do que o BHT nos experimentos no Rancimat realizados na temperatura de 110 °C é que o antioxidante BHT teve maior decomposição do que o TBHQ. Uma possível explicação para o fato de que o BHT foi mais eficiente do que o TBHQ, de acordo com os testes de índice de acidez total e índice de peróxido, realizados com as amostras armazenadas em estufa na temperatura de 70-120 °C, é que o antioxidante BHT teve decomposição relativamente menor em relação ao TBHQ do que ocorreu durante os experimentos realizados no Rancimat. Outra possível explicação é que nos experimentos realizados no Rancimat são medidos os produtos secundários da oxidação altamente voláteis por meio do registro da condutividade da água deionizada onde estes ácidos orgânicos foram absorvidos. Enquanto que nos testes de índice de acidez total e índice de peróxido, realizados nas amostras armazenadas em estufa, são medidas, respectivamente, a quantidade de grupos de ácidos carboxílicos e as unidades de peróxido formadas durante o processo oxidativo.

O PI médio do sebo bovino sem antioxidante foi de 9,96 h. Com a adição no sebo bovino de LCC técnico na concentração de 1000 mg/kg, o PI médio foi de 15,30 h, ou seja, houve aumento percentual de 53,6% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante. Com a adição no sebo bovino de LCC técnico na concentração de 5000 mg/kg, o PI médio foi de

63,48 h, ou seja, houve aumento percentual de 537,3% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante e de 314,9% em relação ao PI médio do sebo bovino com a adição de LCC técnico na concentração de 1000 mg/kg. A Figura 61 ilustra a influência da razão mássica de LCC técnico (mg de LCC técnico/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de LCC técnico adicionado, melhor será a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Figura 61 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC técnico.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os resultados indicam que o LCC técnico aumentou a estabilidade oxidativa do sebo bovino e que a adição de uma maior concentração de LCC técnico aumentou ainda mais a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Uma possível explicação para o fato de que o LCC técnico na concentração de 1000 mg/kg agiu como inibidor da oxidação lipídica nos experimentos no Rancimat, enquanto que, de acordo com os resultados do índice de acidez total, agiu como catalisador da oxidação lipídica no experimento realizado com as amostras armazenadas em estufa, é que os produtos da degradação medidos nos experimentos realizados no Rancimat são diferentes dos produtos da degradação medidos com os testes de índice de acidez total. Nos testes de índice de acidez total é feita a medida da quantidade de grupos de ácidos carboxílicos presentes na amostra analisada. Enquanto que nos experimentos realizados no Rancimat é feita a medida dos produtos secundários da oxidação altamente voláteis por meio do registro da condutividade da

água deionizada onde estes ácidos orgânicos foram absorvidos.

A Tabela 17 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante LCC técnico.

Tabela 17 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com LCC técnico.

PERÍODO DE INDUÇÃO (H)			
DESCRIÇÃO	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	LCC TÉCNICO	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	15,76	58,98
BATELADA 2	9,25	14,85	67,98
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	15,30 ± 0,64	63,48 ± 6,36
AUMENTO PERCENTUAL	-	53,6%	537,3%

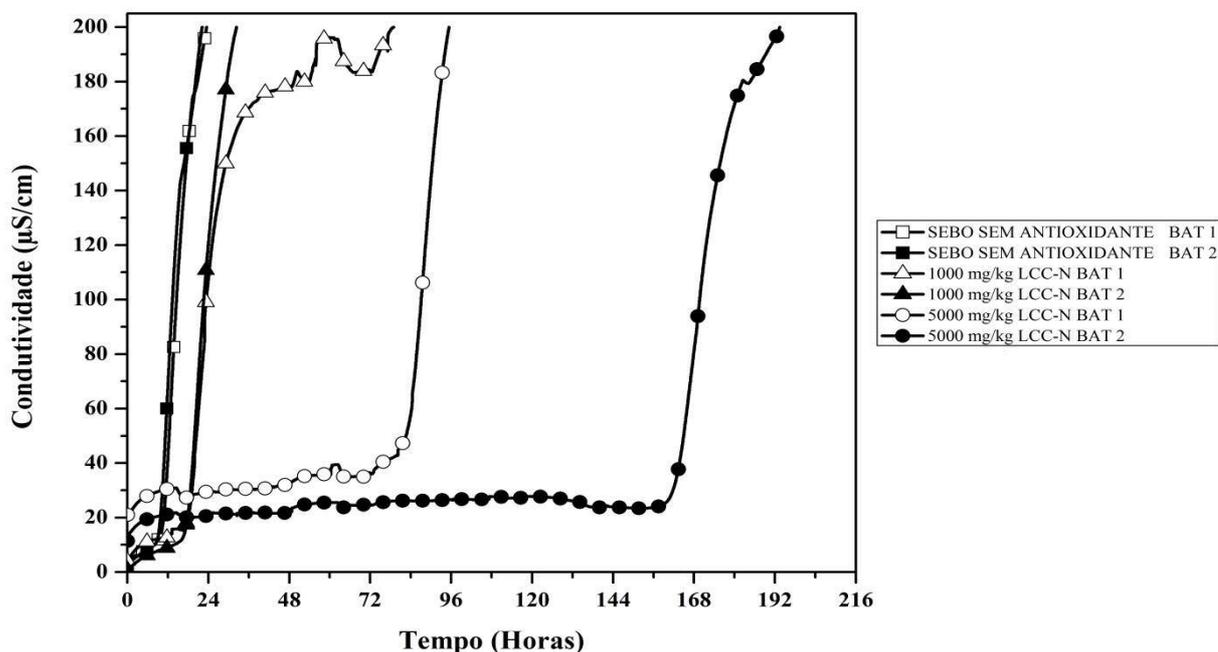
Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

A amostra do sebo sem antioxidante teve PI médio de 9,96 h. O PI médio da amostra do sebo bovino com a adição de LCC natural na concentração de 1000 mg/kg foi de 17,78 h, representando um aumento percentual de 78,5% em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante. O PI médio da amostra do sebo bovino com a adição de LCC natural na concentração de 5000 mg/kg foi de 121,7 h, representando um aumento percentual de 1.121,9% em relação ao PI médio do sebo bovino sem antioxidante e de 584,5% em relação ao PI médio do sebo bovino com a adição de LCC natural na concentração de 1000 mg/kg.

O LCC natural diminuiu a degradação oxidativa do sebo bovino. A adição de uma maior concentração de LCC natural diminuiu ainda mais a degradação oxidativa do sebo bovino. A Figura 62 ilustra a influência da razão mássica de LCC natural (mg de LCC natural/kg da amostra) na estabilidade oxidativa do sebo bovino, constatando-se que quanto maior a quantidade de LCC natural adicionado, melhor será a estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Figura 62 – Curvas de indução oxidativa das amostras feitas em duplicata do sebo sem antioxidante e com 1000 mg/kg e 5000 mg/kg de LCC natural.



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

A Tabela 18 apresenta o período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com a adição do antioxidante LCC natural.

Tabela 18 – Período de indução para sebo sem antioxidante e com LCC natural.

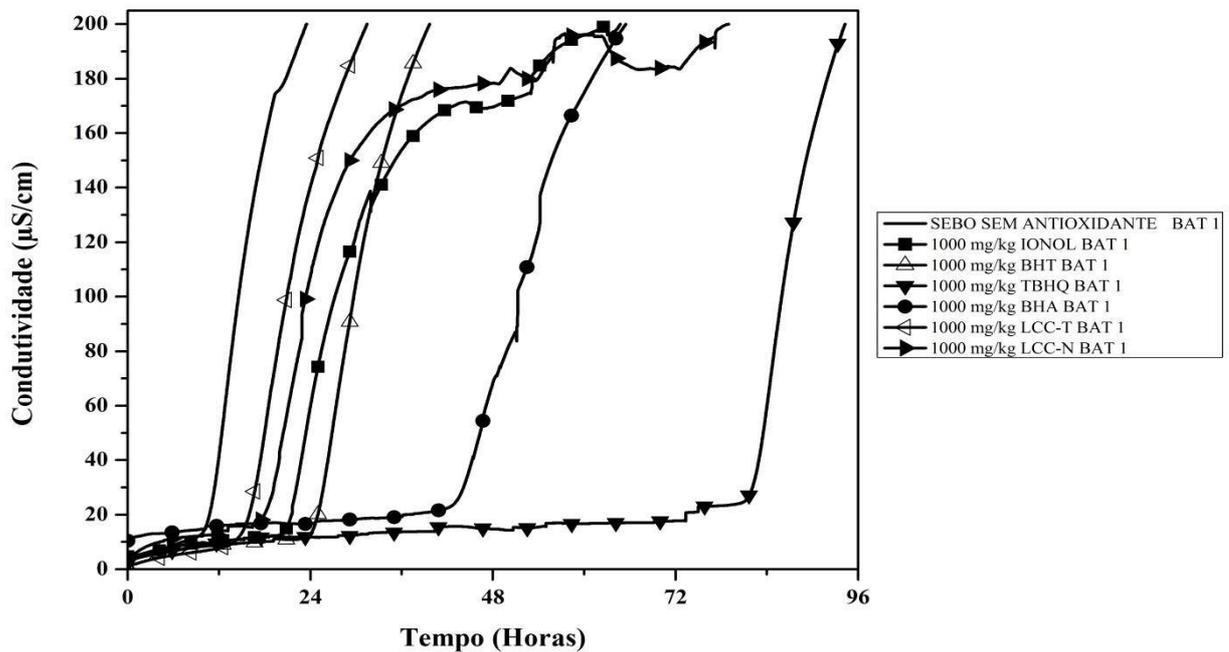
DESCRIÇÃO	PERÍODO DE INDUÇÃO (H)		
	SEBO SEM ANTIOXIDANTE	LCC NATURAL	
CONCENTRAÇÃO DO ANTIOXIDANTE	-	1000 mg/kg	5000 mg/kg
BATELADA 1	10,67	17,79	81,57
BATELADA 2	9,25	17,78	161,80
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	17,78 ± 0,01	121,7 ± 56,7
AUMENTO PERCENTUAL	-	78,5%	1.121,9%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

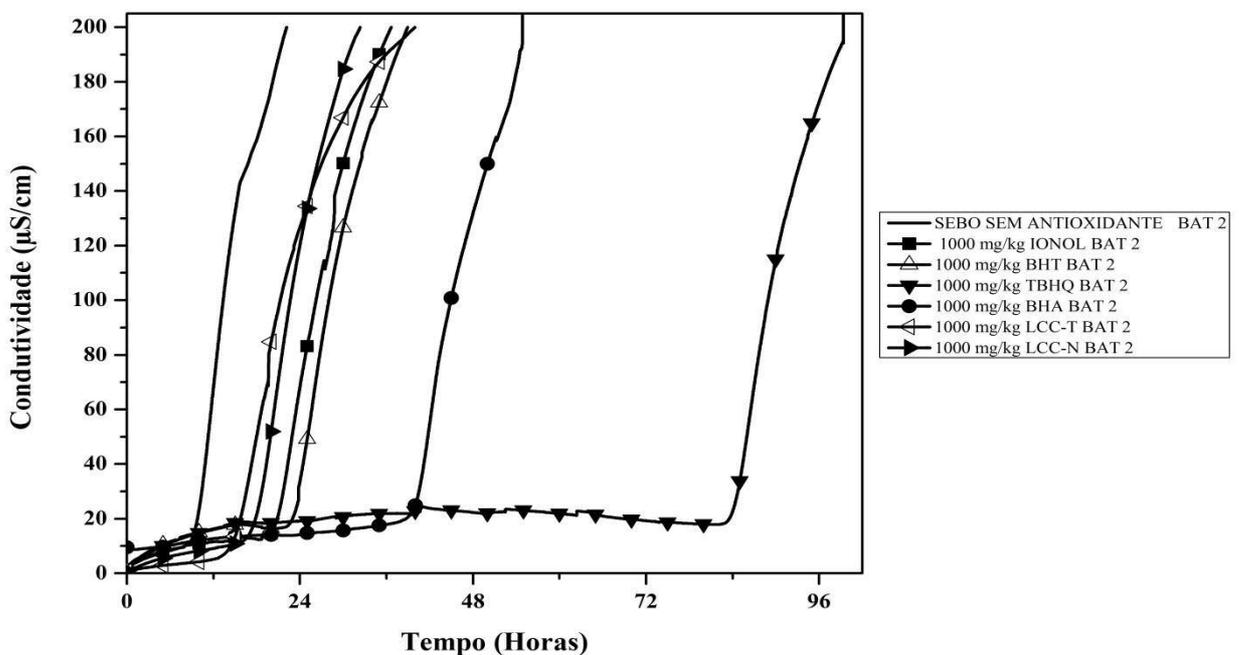
A Figura 63 e Figura 64 apresentam as curvas de indução oxidativa para o sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg nas bateladas 1 e 2, respectivamente.

Figura 63 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg (batelada 1).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 64 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 1000 mg/kg (batelada 2).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Quanto maior o PI da amostra, melhor é a sua estabilidade oxidativa. A adição no sebo bovino dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 1000

mg/kg resultou no aumento dos PI das amostras.

A adição no sebo bovino dos antioxidantes derivados da biomassa (LCC técnico e LCC natural) na concentração de 1000 mg/kg resultou em aumentos percentuais dos PI médios das amostras, em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante, de 53,6% e 78,5%, respectivamente. Isto indica que na concentração de 1000 mg/kg, o LCC natural agiu melhor do que o LCC técnico no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino.

A adição no sebo bovino dos antioxidantes sintéticos (Ionol, BHT, BHA e TBHQ) na concentração de 1000 mg/kg ocasionou aumentos percentuais dos PI médios das amostras, em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante, de 109,5%, 137,2%, 319,4% e 1.559,6%, respectivamente. Isto indica que, na concentração de 1000 mg/kg, foi observada a seguinte ordem em relação à eficiência dos antioxidantes sintéticos na estabilização oxidativa do sebo bovino: Ionol < BHT < BHA < TBHQ, sendo que o TBHQ foi o antioxidante sintético mais eficiente na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Comparando a eficiência dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, na concentração de 1000 mg/kg, no aumento da estabilização oxidativa do sebo bovino, observou-se a seguinte ordem: LCC técnico < LCC natural < Ionol < BHT < BHA < TBHQ, sendo que o TBHQ foi o antioxidante mais eficiente na estabilização oxidativa do sebo bovino. A Tabela 19 e Tabela 20 apresentam os períodos de indução determinados nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, respectivamente, na concentração de 1000 mg/kg.

Tabela 19 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos na concentração de 1000 mg/kg.

DESCRIÇÃO	SEM ANTIOXIDANTE	IONOL	BHT	BHA	TBHQ
BATELADA 1	10,67	21,07	24,40	43,64	81,73
BATELADA 2	9,25	20,68	22,87	39,89	83,52
MÉDIA ±					
DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	20,87 ± 0,28	23,63 ± 1,08	41,77 ± 2,65	82,62 ± 1,27
AUMENTO PERCENTUAL	-	109,5%	137,2%	319,4%	1.559,6%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

Tabela 20 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes derivados da biomassa na concentração de 1000 mg/kg.

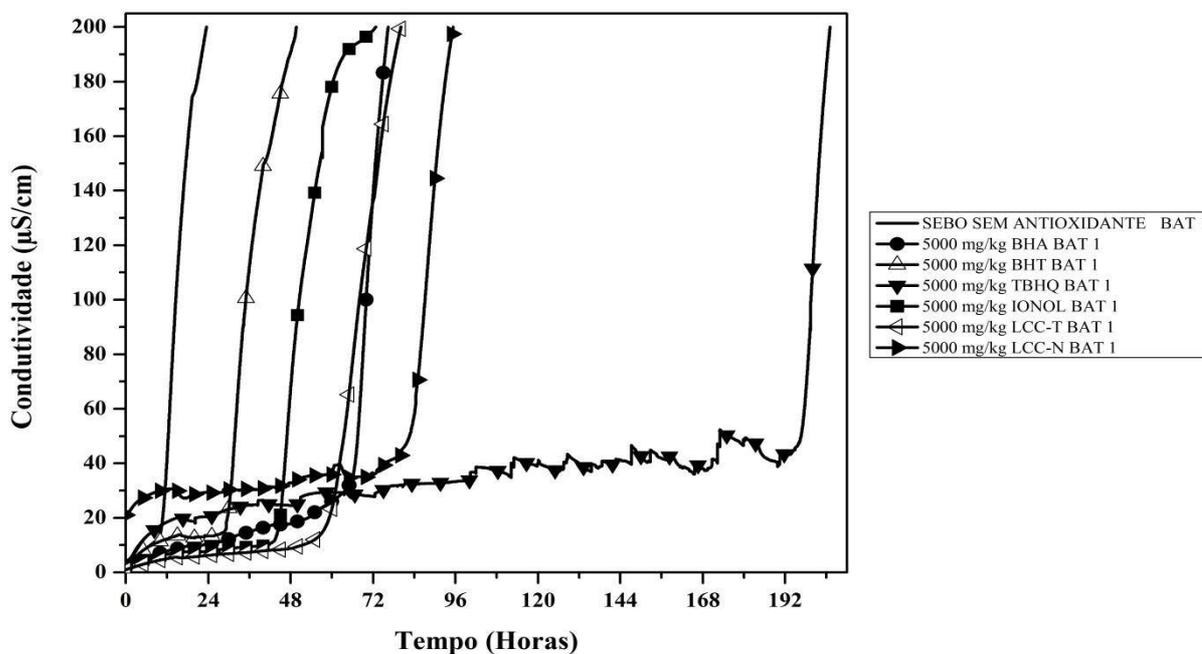
DESCRIÇÃO	SEM ANTIOXIDANTE	LCC TÉCNICO	LCC NATURAL
BATELADA 1	10,67	15,76	17,79
BATELADA 2	9,25	14,85	17,78
MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	9,96 ± 1,00	15,30 ± 0,64	17,78 ± 0,01
AUMENTO PERCENTUAL	-	53,6%	78,5%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

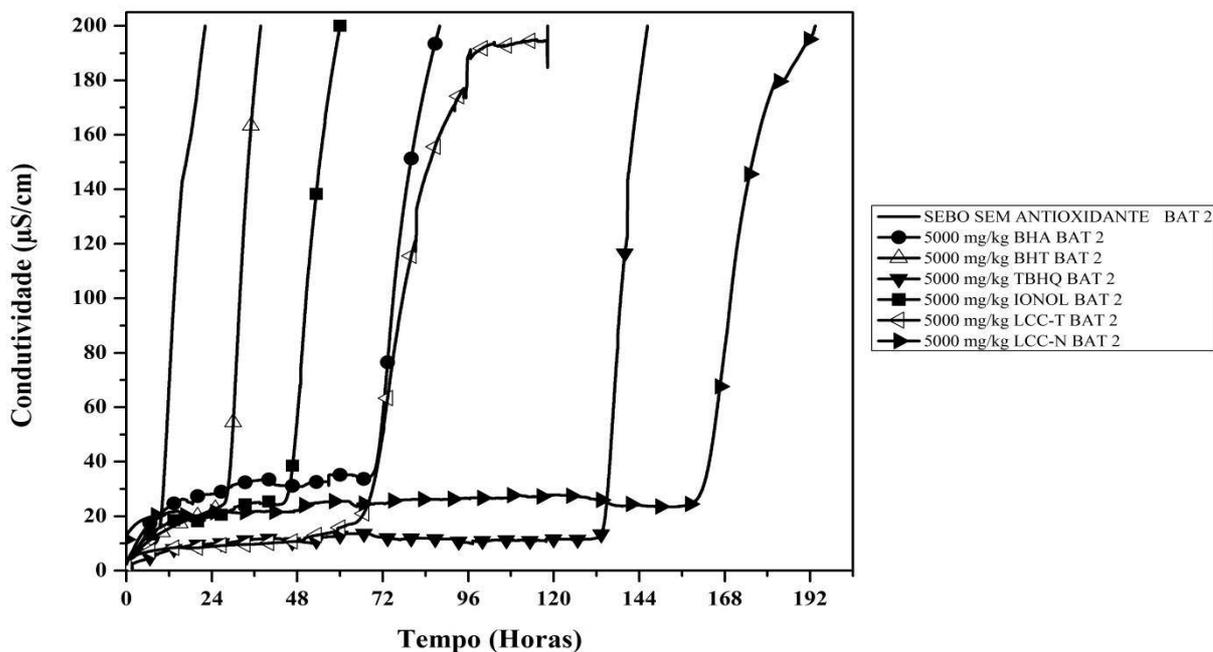
A Figura 65 e Figura 66 apresentam as curvas de indução oxidativa para o sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg na batelada 1 e batelada 2, respectivamente.

Figura 65 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg (batelada 1).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Figura 66 – Curvas de indução oxidativa do sebo sem antioxidante e com os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg (batelada 2).



Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa foram adicionados no sebo bovino na concentração de 5000 mg/kg. A adição dos antioxidantes derivados da biomassa (LCC técnico e LCC natural) na concentração de 5000 mg/kg resultou em aumentos percentuais dos PI médios das amostras do sebo com os antioxidantes, em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante, de 537,3% e 1.121,9%, respectivamente. Isto indica que, na concentração de 5000 mg/kg, o LCC natural foi mais eficiente do que o LCC técnico na estabilização oxidativa do sebo bovino.

A adição dos antioxidantes sintéticos (BHT, ionol, BHA e TBHQ), na concentração de 5000 mg/kg, resultou em aumentos percentuais dos PI médios das amostras do sebo com os antioxidantes, em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante, de 186,9%, 349,7%, 583,2% e 1.559,6%, respectivamente. Dessa forma, foi observada a seguinte ordem de eficiência dos antioxidantes sintéticos na estabilização oxidativa do sebo bovino: BHT < Ionol < BHA < TBHQ, sendo que o TBHQ foi o antioxidante mais eficiente na estabilização oxidativa do sebo bovino.

Comparando a eficiência da adição no sebo bovino dos antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg, observou-se a seguinte ordem: BHT < Ionol < LCC técnico < BHA < LCC natural < TBHQ, sendo que o TBHQ foi o antioxidante

mais eficiente na estabilização oxidativa do sebo bovino.

A Tabela 21 e Tabela 22 apresentam os períodos de indução determinados nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos e derivados da biomassa, respectivamente, na concentração de 5000 mg/kg.

Tabela 21 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos na concentração de 5000 mg/kg.

DESCRIÇÃO	SEM ANTIOXIDANTE	IONOL	BHT	BHA	TBHQ
BATELADA 1	10,67	44,18	27,86	66,39	196,73
BATELADA 2	9,25	45,40	29,31	69,70	133,78
MÉDIA ±					
DESVIO	9,96 ± 1,00	44,79 ± 0,86	28,58 ± 1,02	68,04 ± 2,34	165,25 ± 44,5
PADRÃO					
AUMENTO PERCENTUAL	-	349,7%	186,9%	583,2%	1.559,6%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

Tabela 22 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino sem antioxidante e com os antioxidantes derivados da biomassa na concentração de 5000 mg/kg.

DESCRIÇÃO	SEM ANTIOXIDANTE	LCC TÉCNICO	LCC NATURAL
BATELADA 1	10,67	58,98	81,57
BATELADA 2	9,25	67,98	161,80
MÉDIA ±			
DESVIO	9,96 ± 1,00	63,48 ± 6,36	121,68 ± 56,7
PADRÃO			
AUMENTO PERCENTUAL	-	537,3%	1.121,9%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI médio do sebo sem antioxidante.

5.6 Estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino

Amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes sintéticos mais eficientes (BHT e TBHQ) nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg foram utilizadas na produção de biodiesel. Em seguida, foram realizadas as análises de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e ensaios de estabilidade oxidativa no Rancimat com as amostras de biodiesel produzidas. A Tabela 23 apresenta a caracterização físico-química do sebo bovino refinado. A Tabela 24 apresenta os valores da massa específica a 20 °C e da viscosidade cinemática a 40 °C determinados para as amostras de biodiesel produzidas.

Tabela 23 – Resultados das análises físico-químicas do sebo bovino refinado.

Característica	Resultado	Unidade
Índice de Acidez Total	0,21	mg KOH/g
Porcentagem de ácidos graxos livres	0,10	%
Índice de Saponificação	201,47	mg KOH/g
Índice de Iodo	15	g I ₂ /100g
Índice de Peróxido	1,70	meq/kg

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Tabela 24 – Resultados das análises físico-químicas do biodiesel de sebo bovino.

Biodiesel produzido a partir do	Massa específica a 20 °C (kg/m³)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s)
Sebo sem antioxidante	871	4,8
Sebo com 1000 mg/kg de TBHQ	871	4,9
Sebo com 5000 mg/kg de TBHQ	872	5,0
Sebo com 1000 mg/kg de BHT	871	4,8
Sebo com 5000 mg/kg de BHT	871	4,8
Limite estabelecido pela ANP	850 a 900	3,0 a 6,0

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

O sebo bovino refinado apresentou um valor baixo de porcentagem de ácidos graxos livres (0,10%). Este resultado sugere que o sebo bovino refinado poderia ser utilizado para a produção do biodiesel.

A resolução da ANP n° 51, de 25/11/2015 dispõe sobre a especificação do

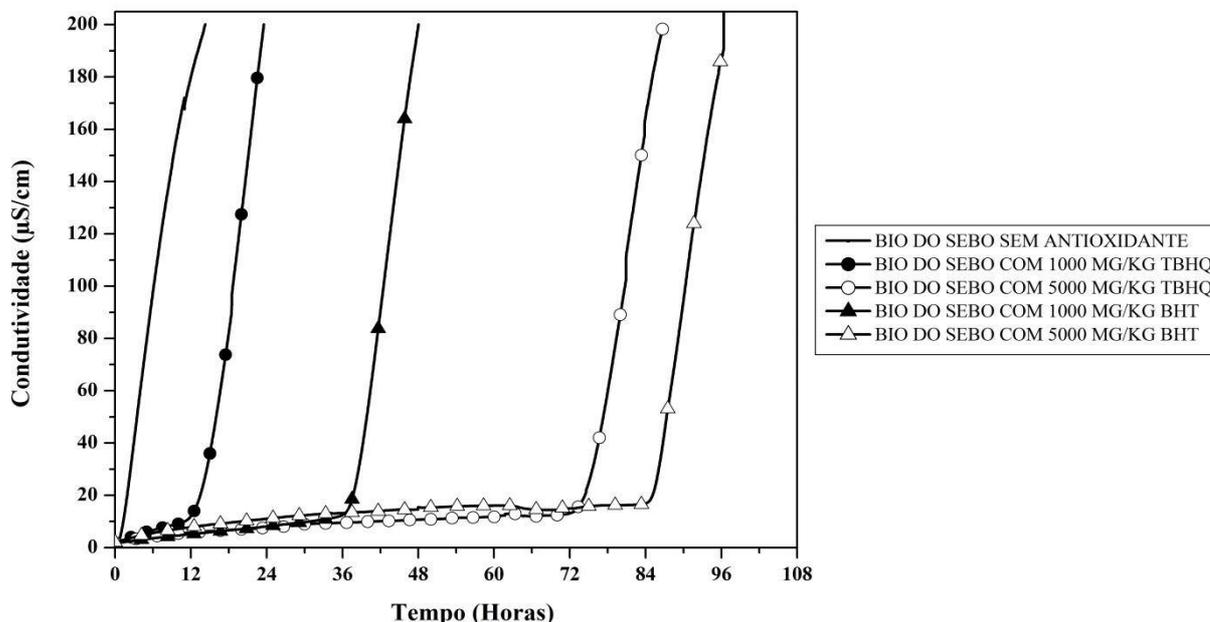
biodiesel para comercialização. Para as amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, os valores da massa específica a 20 °C e da viscosidade cinemática a 40 °C de todas as amostras de biodiesel estão dentro dos intervalos de valores estabelecidos pela ANP.

O biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante apresentou PI de 0,55 h. As amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado adicionado com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg apresentaram PI de 12,95 h e 74,20 h, respectivamente. Em relação ao PI do biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante, os aumentos percentuais dos PI das amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado com TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg foram de 2.254,5% e 13.390,9%, respectivamente.

As amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado adicionado com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg apresentaram PI de 37,43 h e 85,28 h, respectivamente. Em relação ao PI do biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante, os aumentos percentuais dos PI das amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg foram de 6.705,4% e 15.405,4%, respectivamente.

De acordo com os resultados de estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, as amostras de biodiesel produzidas a partir das amostras de sebo bovino refinado com BHT nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg apresentaram os maiores valores de período de indução. A Figura 67 apresenta as curvas de indução oxidativa para as amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Figura 67 – Curvas de indução oxidativa das amostras de biodiesel produzidas a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.



A resolução da ANP n° 51, de 25/11/2015 estabelece que o valor mínimo de estabilidade à oxidação à 110 °C do biodiesel é de 8 horas. O biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante apresentou um valor muito abaixo do valor mínimo de estabilidade à oxidação à 110 °C estabelecido pela ANP. As demais amostras de biodiesel produzidas a partir das amostras do sebo bovino refinado com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg atenderam a resolução da ANP e apresentaram valores maiores do que 8 horas de estabilidade à oxidação à 110 °C. Este resultado sugere que os antioxidantes BHT e TBHQ adicionados no sebo bovino refinado permaneceram no biodiesel mesmo após a reação de transesterificação e da realização das lavagens do biodiesel com água destilada. Desta forma, os antioxidantes poderiam ser adicionados no sebo bovino e não haveria a necessidade de adicioná-los novamente no biodiesel para atingir o mínimo de 8 horas de estabilidade à oxidação à 110 °C.

A Tabela 25 apresenta os períodos de indução determinados nos ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel produzidas a partir das amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

Tabela 25 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de biodiesel produzidas a partir de amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg.

DESCRIÇÃO	SEM ANTIOXIDANTE	1000 MG/KG TBHQ	5000 MG/KG TBHQ	1000 MG/KG BHT	5000 MG/KG BHT
PERÍODO DE INDUÇÃO	0,55	12,95	74,20	37,43	85,28
AUMENTO PERCENTUAL	-	2.254,5%	13.390,9%	6.705,4%	15.405,4%

Fonte: Próprio autor. IFCE, 2016.

Nota: O aumento percentual foi calculado em relação ao PI do biodiesel produzido a partir do sebo bovino refinado sem antioxidante.

6 CONCLUSÃO

A análise cromatográfica foi realizada com o sebo bovino após ter sido submetido à reação de hidrólise e esterificação. O resultado indicou que, tanto antes quanto depois da oxidação do sebo bovino sem antioxidante no Rancimat, a quantidade de ácidos graxos saturados presentes no sebo bovino foi maior do que de ácidos graxos insaturados. Porém, esta proporção foi ainda maior para o sebo bovino depois da oxidação no Rancimat. Este resultado indica que a análise cromatográfica foi eficiente em mostrar a quebra das ligações duplas nas cadeias carbônicas presentes no sebo bovino devido à oxidação no Rancimat.

Os resultados de estabilidade oxidativa obtidos com o Rancimat indicaram que, dentre os antioxidantes sintéticos (ionol, BHT, BHA, TBHQ) e derivados da biomassa (LCC técnico, LCC natural), nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, o TBHQ foi o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

Os resultados dos testes de índice de acidez total e índice de peróxido, realizados com as amostras armazenadas em estufa de secagem durante 148 dias à temperatura de 70-120 °C, indicaram que, dentre os antioxidantes sintéticos (ionol, BHT, TBHQ) e derivados da biomassa (LCC técnico, LCC natural), nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, o BHT e o TBHQ foram os antioxidantes mais eficientes no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino armazenado em estufa de secagem.

Os resultados obtidos dos espectros de infravermelho das amostras ao final dos 148 dias de armazenamento em estufa de secagem indicaram que, dentre os antioxidantes sintéticos (ionol, BHT, TBHQ) e derivados da biomassa (LCC técnico, LCC natural), o BHT foi o antioxidante, na concentração de 1000 mg/kg, que foi mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo. Para os antioxidantes na concentração de 5000 mg/kg, dentre os três antioxidantes (ionol, BHT, LCC técnico) mais eficientes, não foi possível indicar qual dos três foi o mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo.

Os resultados de estabilidade oxidativa obtidos com o Rancimat para as amostras de biodiesel produzidas a partir de amostras do sebo bovino refinado sem antioxidante e com os antioxidantes BHT e TBHQ, nas concentrações de 1000 mg/kg e 5000 mg/kg, indicaram que o biodiesel produzido a partir do sebo refinado com BHT apresentou a maior estabilidade oxidativa e que os antioxidantes adicionados no sebo permaneceram no biodiesel mesmo após a reação de transesterificação e as lavagens do biodiesel. Dentre os antioxidantes testados, os resultados obtidos sugerem que o BHT seria o antioxidante mais eficiente no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino armazenado em usinas de biodiesel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a degradação do sebo bovino adicionado com um número maior de concentrações dos antioxidantes.
- Determinar as concentrações necessárias dos antioxidantes a serem adicionados no sebo bovino e o número de dias de armazenamento do sebo bovino para que se produza o biodiesel cuja qualidade atenda as especificações estabelecidas pela ANP.
- Avaliar se a adição dos antioxidantes no sebo bovino poderá ter algum efeito negativo durante o processo de produção do biodiesel, por exemplo, avaliar se o antioxidante sairá junto com a água de lavagem.
- Complementar o estudo dos antioxidantes por meio de análises de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).
- Avaliar o efeito da adição de outros antioxidantes derivados do Líquido da Casca da Castanha de Caju no aumento da estabilidade oxidativa do sebo bovino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, E. S. *et al.* Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3480–3484, 2011.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. AOCS Official method Cd 8-53**. 4th. ed. Champaign, USA: [s.n.].
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6th editio ed. [s.l: s.n.].
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)**, v. 19, n. 2, p. 353–380, 2001.
- AQUINO, I. P. *et al.* Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. **Fuel**, v. 102, p. 795–807, 2012.
- ARAÚJO, B. Q. *et al.* Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4476–4480, 2010.
- ARAÚJO, S. V. *et al.* A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 10, p. 1272–1277, 2009.
- ARAÚJO, S. V. *et al.* FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1152–1155, 2011a.
- ARAÚJO, S. V. *et al.* FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1152–1155, 2011b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13573, Amostragem de insumos químicos para curtimento e acabamento de couros**. [s.l.] ABNT, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis**. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 1988.
- ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 1996. v. 71
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D7042-16e1. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. West Conshohocken, PA, USA: [s.n.].
- ATAYA, F.; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M. Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2450–2459, 2007.
- ATTANASI, A. O.; BURATTI, S.; FILLIPONE, P. No Title. **Richmac Mag**, n. Luglio/Agosto, 1996.

- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. *et al.* Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238–254, 2014.
- BATISTA, A. C. F. **Resumo histórico - No princípio Diesel usou óleo vegetal.** Disponível em: <<http://www.agrisustentavel.com/san/biodiesel/bioetanol.html>>. Acesso em: 12 jan. 2016.
- BHATTI, H. N. *et al.* Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, n. 13–14, p. 2961–2966, 2008.
- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596–2602, 2007.
- BRASIL. **Biodiesel. O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Ministério de Minas e Energia.** Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 13 jan. 2016.
- BRASIL. **Resolução No 3, de 21 de setembro de 2015. Ministério de Minas e Energia.** Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 4 jan. 2016.
- BRASIL. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia.** Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 8 ago. 2016a.
- BRASIL. **Boletim mensal do biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 27 jul. 2016b.
- BRASIL. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia.** Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 19 jan. 2016c.
- BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy June 2015.** Disponível em: <www.bp.com>. Acesso em: 11 jan. 2016.
- BSI BRITISH STANDARDS. **Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).** [s.l.] BSI, 2003.
- CASTANHEIRA, É. G. *et al.* Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680–691, 2014.
- ChemSpider.** Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 1 jan. 2016.
- CHUN, S. S. *et al.* Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 809–816, 2005.
- CHUNG, K.-H.; KIM, J.; LEE, K.-Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 1, p. 155–158, 2009.
- CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A. Free-Radical Chemistry of Cigarette Smoke and Its Toxicological Implications. **Environmental Health Perspectives**, v. 64, n. December, p. 111–126, 1985.
- COLE, G. M. **Assessment and remediation of petroleum contaminated soils.** [s.l.] CRC Press, 1994.
- CONCEIÇÃO, M. M. *et al.* Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 8, p. 1522–1527, 2007.
- CUNHA, M. E. DA *et al.* Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 570–575, 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2006.

DORADO, M. P. *et al.* An Alkali-Catalyzed Transesterification Process for High Free Fatty Acid Waste Oils. **Transactions of the ASAE**, v. 45, n. 3, p. 49085, 2002.

ENCINAR, J. M. *et al.* Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10907–10914, 2011.

FANG, H. L.; MCCORMICK, R. L. Spectroscopy Study of Biodiesel Degradation Pathways. **Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition**, n. October, 2006.

FARIAS, P. N. *et al.* **Estudo da estabilidade termoxidativa de biodiesel e ecodieseis de sebo bovino**. Anais do VIII Salão de Iniciação Científica/I Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. **Anais...2012**

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

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 63, n. 10, p. 1–6, 1986.

FRÖHLICH, A.; RICE, B.; VICENTE, G. The conversion of low grade tallow into biodiesel-grade methyl ester. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 7, p. 825–833, 2010.

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, n. 2, p. 115–157, 1986.

GORDON, M. H. The mechanism os antioxidant action in vitro. In: **Food Antioxidants**. [s.l.] Springer, 1990. p. 1–18.

GOVERNO FEDERAL DO BRASIL - MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. **O que é o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**. Disponível em: <www.mda.gov.br>. Acesso em: 4 jan. 2016.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 2, p. 125–164, 1998.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Ledensmittel Rundschau**, v. 70, n. 2, p. 57–65, 1974.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. Eighth ed. New York, NY 10010: W. H. Freeman and Company, 2010.

HASEEB, A. S. M. A *et al.* Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel. **Energy**, v. 35, n. 3, p. 1460–1464, 2010a.

HASEEB, A. S. M. A. *et al.* Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 329–334, 2010b.

HOREL, A. A. **Biodegradation of petroleum and alternative fuel hydrocarbons in moderate to cold climate**. [s.l.] University of Alaska Fairbanks, 2009.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, n. 12-13, p. 1666–1670, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4a. ed. Brasília: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária: [s.n.].

ISBELL, T. A.; ABBOTT, T. P.; CARLSON, K. D. Oxidative stability index of vegetable oils in binary mixtures with meadowfoam oil. **Industrial Crops and Products**, v. 9, n. 2, p. 115–123, 1999.

ITURRA, A. R. **Histórico do Biodiesel no Brasil**. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <ftp://ftp.mct.gov.br/Biblioteca/31561-Historico_Biodiesel_Brasil.pdf>.

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

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154–163, 2014.

JEONG, G. T.; YANG, H. S.; PARK, D. H. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 25–30, 2009.

KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 2, p. 193–200, 2001.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other Methods. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, 2006.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, 2007.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, 2003.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, V. **The Biodiesel Handbook**. Champaign, IL: AOCS Press, 2005.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 289–295, 2004.

LEE, J. *et al.* Mechanism of Oxygenation of 2,6-Di-tert-butylphenol Derivative. **Bulletin of Korean Chemical Society**, v. 27, n. 1, p. 33–34, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 250–256, 2006.

LIAN, S. *et al.* Integration of extraction and transesterification of lipid from jatropha seeds for the production of biodiesel. **Applied Energy**, v. 98, p. 540–547, 2012.

LIANG, C.; SCHWARZER, K. Comparison of Four Accelerated Stability Methods for Lard and Tallow With and Without Antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1441–1443, 1998.

LIRA, L. F. B. DE *et al.* Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 126–131, 2010.

- LITWINIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. **Thermochimica Acta**, v. 331, n. 1, p. 79–86, 1999.
- LIU, K. S. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 11, p. 1179–1187, 1994.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- LOH, S.-K.; CHEW, S.-M.; CHOO, Y.-M. Oxidative Stability and Storage Behavior of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Used Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 11, p. 947–952, 2006.
- LOPES, A. A. S. **Síntese de um aditivo tiosforado a partir do líquido da casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale* Lin)**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2005.
- LOTERO, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow†. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 5885, n. 98, p. 3768–3771, 1998.
- MACEDO, I. DE C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil**. Brasília: [s.n.].
- MARTINS, R. *et al.* O Biodiesel de Sebo Bovino no Brasil. **Informações Econômicas**, v. 41, n. 5, p. 15, 2011.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.
- MCCORMICK, R. L. *et al.* Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651–657, 2007.
- MEDEIROS, M. L. DE. **Extrato de Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): Um antioxidante eficiente para uso no biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- MELE, G.; VASAPOLLO, G. Fine Chemicals and New Hybrid Materials from Cardanol. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 243–253, 2008.
- MILLER, G. J.; QUACKENBUSH, F. W. A Comparison of Alkylated Phenols as Antioxidants for Lard. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 34, p. 249–250, 1957.
- MITTELBACH, M.; GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from Rapeseed and used frying oil. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 78, n. 6, p. 573–577, 2001.
- MITTELBACH, M.; POKITS, B.; SILBERHOLZ, A. **Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil**. In: Liquid fuels from renewable resources. Proceedings of an alternative energy conference. **Anais...**Nashville, TN, USA: ASAE Publication, 1992

- MONTEFRIO, M. J.; XINWEN, T.; OBBARD, J. P. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 87, n. 10, p. 3155–3161, 2010.
- MORAES, M. S. A. *et al.* Tallow biodiesel: Properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 17, p. 1949–1954, 2008.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 1998.
- ORIVES, J. R. *et al.* Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.
- PALOZZA, P. *et al.* Design, synthesis, and antioxidant potency of novel α -tocopherol analogues in isolated membranes and intact cells. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 44, n. 7, p. 1452–1464, 2008.
- PARENTE, E. J. DE S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: [s.n.].
- PINTO, V. DE L. **Efeitos do Envelhecimento na Degradação Termoxidativa do Sebo Bovino e seus Biocombustíveis via Análise de UV-VIS**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2014.
- PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Lei No 13.033, de 24 de setembro de 2014**. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em: 4 jan. 2016.
- Pubchem Project**. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 1 jan. 2016.
- PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.
- RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479–487, 2014.
- RIOS, M. A. S. **No Title**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2008.
- RIZWANUL FATTAH, I. M. *et al.* **Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014.
- RUDNIK, E. *et al.* Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimica Acta**, v. 370, n. 1-2, p. 135–140, 2001.
- SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3680–3689, 2012.
- SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- SANTOS, F. F. P. DOS. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2013.

- SANTOS, V. M. L. DOS *et al.* Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 811–817, 2011.
- SARIN, A. *et al.* Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271–1275, 2009.
- SARIN, A. *et al.* Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Influence on the OS (oxidation stability). **Energy**, v. 35, p. 3449–3453, 2010.
- SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. **Fabricação do biodiesel a partir de sebo. Resposta técnica.** Disponível em: <www.sbirt.ibict.br>. Acesso em: 4 jan. 2016.
- SCHOBER, S.; MITTELBAACH, M. Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 4, p. 268–271, 2005.
- SCHOBER, S.; MITTELBAACH, M. Iodine value and biodiesel: Is limitation still appropriate? **Lipid Technology**, v. 19, n. 12, p. 281–284, 2007.
- SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic Antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67–103, 1992.
- SHEEHAN, J. *et al.* **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus.** Golden, Colorado, US: [s.n.].
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** New York: Wiley, 1991.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Tradução d ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- SONNTAG, N. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products.** Volume 1 ed. [s.l.] Wiley, 1979. p. 289–477.
- SØRENSEN, G. *et al.* Microbial growth studies in biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5259–5264, 2011.
- SOUZA, F. H. N. *et al.* UV-Visible Spectroscopy Study of Oxidative Degradation of Sunflower Biodiesel. **Energy Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 56–61, 2011.
- SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.
- TAGLIABUE, S. *et al.* Influenza della contaminazione metallica sulla stabilità termico ossidativa del biodiesel. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 82, n. 2, p. 93–96, 2005.
- TANG, H. *et al.* Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 2951–2955, 2008a.
- TANG, H. *et al.* The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 4, p. 373–382, 2008b.
- TAPANES, N. C. O. *et al.* Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2286–2295, 2008.

- TAVARES, D. C. **Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, de fritura e sebo bovino na produção de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2012.
- TEIXEIRA, L. S. G. *et al.* Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1164–1166, 2009.
- TIAN, K.; DASGUPTA, P. K. Determination of Oxidative Stability of Oils and Fats. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 9, p. 1692–1698, 1999.
- TREVISAN, M. T. S. *et al.* Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 2, p. 188–197, 2006.
- VIANNA, F. C. **Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 1–9, 2010.
- WAYNICK, J. A. **Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products**. Golden, Colorado, US: [s.n.].
- WOJDYLO, A.; OSZMIANSKI, J.; CZEMERYYS, R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 940–949, 2007.
- XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1807–1813, 2008.
- XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282–286, 2009.
- YAAKOB, Z. *et al.* A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, 2014a.
- YAAKOB, Z. *et al.* A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, 2014b.
- YANG, Z. *et al.* Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions. **Fuel**, v. 104, p. 342–350, 2013a.
- YANG, Z. *et al.* Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366–375, 2013b.
- ZUBAY, G. **Principles of Biochemistry**. Dubuque, IA: W. C. Brown Communications, 1993.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS NA CROMATOGRAFIA GASOSA

As fontes das figuras a seguir são: Próprio autor. IFCE, 2016.

