



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

EMANUELLE PRISCILLA HERCULANO ALENCAR

**RESÍDUO DE CAMARÃO COMO FONTE SUSTENTÁVEL DE ADITIVO
ANTIOXIDANTE PARA BIOCOMBUSTÍVEIS**

MARACANAÚ

2023

EMANUELLE PRISCILLA HERCULANO ALENCAR

RESÍDUO DE CAMARÃO COMO FONTE SUSTENTÁVEL DE ADITIVO
ANTIOXIDANTE PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre. Área de concentração: Bioquímica e Meio Ambiente.

Orientadora: Prof. Dra. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues.

MARACANAÚ

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A368r Alencar, Emanuelle Priscilla Herculano.
Resíduo de camarão como fonte sustentável de aditivo antioxidante para biocombustíveis / Emanuelle Priscilla Herculano Alencar. - 2018.
45 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues.

1. Descarte. 2. Indústria. 3. Extrato. 4. Estabilidade Oxidativa. 5. Aditivo. I. Título.

CDD 620.91

EMANUELLE PRISCILLA HERCULANO ALENCAR

RESÍDUO DE CAMARÃO COMO FONTE SUSTENTÁVEL DE ADITIVO
ANTIOXIDANTE PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

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 14/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr.^ª Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda, (Orientador), CPF 669.732.793-68
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues (Coorientador), CPF 613.440.443-87
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof^ª.Dr.^ª Joélia Marques de Carvalho, CPF 618.943.113-53
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre esteve me guiando e mostrando o caminho que devo seguir.

Ao meu esposo que não pode acompanhar fisicamente a conclusão desse processo, mas que espiritualmente emana energias positivas e é a quem dedico este trabalho.

À minha família que me ajudou muito nesse processo e a minha filha que apesar da pouca idade é a minha fonte de motivação diária.

Aos meus orientadores tanto o Prof. Dr. Eduardo Arruda assim com a Profa. Dra. Tathilene Bezerra, pelos ensinamentos, orientação, paciência e dedicação conferidos a mim e a conclusão do trabalho.

À Universidade Federal do Ceará, em especial as profas. Dra Nágila Ricardo e a Dra Maria Alexandra de Sousa Rios, pelo incentivo e pela disponibilidade de infraestrutura para o desenvolvimento científico e ao Aluno Pedro Oríbio que intermediou o contato.

Ao IFCE Campus Caucaia, na pessoa do Diretor prof. Dr. Jefferson Lima, por disponibilizar a estrutura para que a pesquisa fosse desenvolvida.

Ao amigo e aluno de graduação em licenciatura em química Leonardo Moreno que se disponibilizou a participar e ajudar ativamente no desenvolvimento da pesquisa e aos amigos André Lima e Marcelo Augusto por todo o apoio e incentivo. Aos estagiários/bolsistas do IFCE campus Caucaia por todo o auxílio com as atividades laboratoriais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) e a todo o seu corpo docente.

“Recria tua vida, sempre, sempre.
Remove pedras e planta roseiras e
faz doces. Recomeça.”

Cora Coralina

RESUMO

O acentuado despejo de material orgânico juntamente com os demais resíduos sólidos acarreta o aparecimento de vetores que trazem doenças e contaminam o meio ambiente com a geração de chorume e gases. Um desses materiais descartados é o resíduo proveniente da indústria pesqueira: o cefalotórax e cascas do camarão. Esse material possui compostos orgânicos com valor agregado e já conhecido pela indústria farmacêutica, tais como a Astaxantina, por ser um antioxidante. O extrato, além de advir de fonte renovável, ser biodegradável pode ser obtido utilizando solventes de baixo custo e que também podem ser recuperados para serem utilizados novamente, são eles o álcool etílico e o hexano. Nesse sentido, o presente trabalho avaliou o extrato hexânico do camarão como melhorador da estabilidade oxidativa em biodiesel. Foi realizada a caracterização estrutural do extrato através de espectroscopia na região do infravermelho e caracterização térmica do extrato obtido por termogravimetria. Em ensaio de estabilidade oxidativa os resultados mais significativos foram observados na concentração de 1% ao biodiesel, que gerou um aumento de 3h no período de indução em relação ao biodiesel sem o aditivo, ou seja, houve um aumento de 50% na estabilidade oxidativa.

Palavras – chave: Descarte. Indústria. Extrato. Estabilidade Oxidativa. Aditivo.

ABSTRACT

The accentuated dumping of organic material along with other solid waste causes the appearance of vectors that bring diseases and contaminate the environment with the generation of manure and gases. One of these discarded materials is the residue from the fishing industry: the cephalothorax and shrimp shells. This material has organic compounds with added value and already known by the pharmaceutical industry, like a Astaxanthin, for being an antioxidant. The extract, in addition to coming from a renewable source, being biodegradable, can be obtained using low-cost solvents that can also be recovered to be used again, they are ethyl alcohol and hexane. In this sense, the present work evaluated the shrimp hexane extract as an enhancer of oxidative stability in biodiesel. The structural characterization of the extract was carried out through spectroscopy in the infrared region and thermal characterization of the extract obtained by thermogravimetry. In an oxidative stability test, the most significant results were observed at a concentration of 1% to biodiesel, which generated an increase of 3h in the induction period in relation to biodiesel without the additive, that is, there was a 50% increase in oxidative stability.

Keywords: Waste. Industry. Extract. Oxidative Stability. Additive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Ranking dos estados com maior produção de camarão em 2020	16
Figura 02 – Fórmula estrutural da Astaxantina	18
Figura 03 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica	19
Figura 04 - Mecanismo da Reação Radicalar	21
Figura 05 – Fluxograma do esquema de extração	23
Figura 06 – Cascas e Cefalotórax de camarão seco	24
Figura 07 – Extrato pós neutralização.....	24
Figura 08 – Diluições do EHCC em Biodiesel	25
Figura 09 - Resultados de viscosidade dinâmica e massa específica.....	30
Figura 10 – Espectro de infravermelho para EHCC.....	31
Figura 11 – Curva termogravimétrica e sua derivada em 3 taxas de aquecimento para EHCC.	32
Figura 12 – Curvas TG e sua derivada para o Biodiesel e para o Biodiesel aditivado nas 3 concentrações	33
Figura 13 – Energias de ativação	34
Figura 14 – Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel isenta de aditivo	35
Figura 15 – Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 1%.....	35
Figura 16 – Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 3%.....	35
Figura 17 - Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 5%.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Carotenóides e suas estruturas.....	17
Tabela 02 – Parâmetros do Biodiesel e das diluições	29
Tabela 03 – Valores de $T_{on\ Set}$ e $T_{burnOut}$ do extrato	31
Tabela 04 – Valores de $T_{on\ Set}$ e $T_{burn\ Out}$ do Biodiesel e do Biodiesel com extrato.	32
Tabela 05 – Resultado do período de indução das amostras.....	33
Tabela 06 – Valores do coeficiente de Extinção.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASG	Ambiental, Social e Governança
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EHCC	Extrato Hexânico das Cascas de Camarão
HCl	Ácido Clorídrico
IFCE	Instituto Federal De Educação, Ciência E Tecnologia Do Ceará
P. I.	Período de Indução
UFC	Universidade Federal do Ceará
R•	Radical livre instável
ROO•	Radical peróxido
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. JUSTIFICATIVA.....	14
3. OBJETIVOS.....	15
3.1 Objetivo Geral	15
3.2 Objetivos Específicos	15
4. REVISÃO DE LITERATURA	16
4.1 <i>Litopenaues vannamei</i>	16
4.2 Biodiesel	19
4.2.1 Regulamentação para comercialização de Biodiesel adicionado ao Diesel no Brasil.....	20
4.3 Antioxidantes e sua classificação quanto ao mecanismo de proteção.....	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
5.1 Coleta e Preparo da Matéria Prima	23
5.2 Obtenção do Extrato Hexânico do Camarão.....	24
5.3 Preparo do Biodiesel por catálise homogênea	25
5.4 Preparação das diluições do EHCC em biocombustível.....	25
5.5 Índice de acidez	26
5.6 Viscosidade cinemática e dinâmica	26
5.7 Ponto de Fulgor	27
5.8 Espectroscopia Infravermelho	27
5.9 Análise Termogravimétrica	27
5.10 Análise da Estabilidade Oxidativa.....	28
5.11 Determinação de antioxidante primário ou secundário	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
7. CONCLUSÃO	38
8. TRABALHOS FUTUROS.....	40
9. REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

O Biodiesel é uma grande descoberta no ramo da energia renovável trazendo consigo o viés da facilidade de produção e a miscibilidade com o Diesel, além do desenvolvimento social e regional. Sendo possível a sua produção a partir de qualquer oleaginosa ou gordura, inclusive a reutilizada, por rotas tanto ácidas quanto básicas e com tecnologia *in situ* e com catálise homogênea ou heterogênea. A produção do biocombustível deve ter um acréscimo nos próximos anos visto que todo Diesel comercializado em território brasileiro deve ser misturado na proporção de 12% com o Biodiesel, essa regulamentação prevê 1% de aumento a cada ano até 2026.

Em relação ao Diesel comercial, o Biodiesel apresenta estabilidade oxidativa 4 vezes menor. Essa característica dá-se por conta da presença de sítios reativos favoráveis a oxidação, além de também ser susceptível a oxidação pela presença de umidade, calor, metais, luz e oxigênio. Por consequência dessa característica todo Biodiesel, independente da fonte utilizada para sua produção, deve ser aditivada e obedecer aos padrões de qualidade especificados pela ANP a estabilidade oxidativa deve ser de, no mínimo, 12 horas.

Os antioxidantes mais utilizados são de origem sintéticas, que apesar do baixo custo, não acompanham a tendência ecológica a que o biocombustível se propõe. Em contrapartida o resíduo do camarão *Litopenaues Vannamei* é fonte de uma substância antioxidante muito conhecida pelas indústrias alimentícia e farmacêutica, a Astaxantina. Essa espécie de camarão é a mais comercializada pela sua adaptabilidade em criadouros de água doce. Segundo a Pesquisa da Pecuária Municipal - PPM 2020, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE a indústria brasileira de carcinicultura obteve um aumento da produção de 14%, acarretando uma soma de aproximadamente 63 toneladas da espécie só na região nordeste.

Com a grande produção do camarão é observada também a geração de resíduos provenientes dessa indústria que são muitas vezes descartados em terras secas, gerando vetores de outras doenças, ou ainda queimados provocando a poluição atmosférica. O extrato proveniente do resíduo pode ser obtido com a utilização de solventes orgânicos de baixo custo além destes também serem reutilizados no processo de síntese de bioaditivos.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como finalidade desenvolver aditivos antioxidantes utilizando os resíduos provenientes da indústria de carcinicultura para a aplicação em biocombustíveis. As análises demonstraram um aumento de 50% no período de indução referente a estabilidade oxidativa. Para além de contribuir no direcionamento alternativo desses resíduos também colabora no desenvolvimento de um aditivo biodegradável e que diminui a dependência de derivados do petróleo.

2. JUSTIFICATIVA

A grande massa, rica em carotenóides, advinda do resíduo do camarão, muitas vezes descartadas, possui componentes com características antioxidantes devido a presença de Astaxantina, um dos principais pigmentos carotenóides da xantofila e que possui atividade antioxidante de radical livre 500 e 38 vezes maior da vitamina E e do β - caroteno, respectivamente (DONG *et al* 2014).

Susceptível a degradação, que pode ser iniciada com radicais livres, presença de água ou luz, ao Biodiesel se faz necessário a inserção de aditivos que melhorem esse aspecto aumentando o seu tempo de estocagem. Segundo o artigo acrescentado pela Resolução ANP N° 798 DE 01/08/2019, que altera a Resolução ANP N° 45/2014, no Art. 1º- O produtor de biodiesel é obrigado a adicionar aditivo antioxidante na produção de biodiesel, independentemente da matéria-prima utilizada na fabricação desse biocombustível.

Comercialmente os antioxidantes mais utilizados são o butil-hidroxi-anisol (BHA), 2,6-di-terc-butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que também são utilizados em alimentos. São de origem sintética, o que impacta no valor final do produto. Contudo os inibidores de fonte natural e biodegradável tem se apresentado como uma alternativa viável do ponto de vista econômico e ambiental.

A presença de compostos com potencial antioxidante presente já identificados nos resíduos do camarão, indica que o seu extrato possa agir como um bom agente retardante da oxidação. Associado a este fato, temos o interesse em transformação de material poluidor em alternativa sustentável pelo incremento de mais uma opção viável de aditivo em biocombustível.

Desse modo, este estudo visou a utilização do extrato hexânico das cascas, cefalotórax e cauda do camarão (*Litopenaeus Vannamei*) como um aditivo antioxidante em biodiesel. Destacando-se pelo fato de ser inovador.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo avaliar o Extrato Hexânico das Cascas de Camarão (EHCC) *Litopenaues vannamei* como agente antioxidante em amostras de Biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

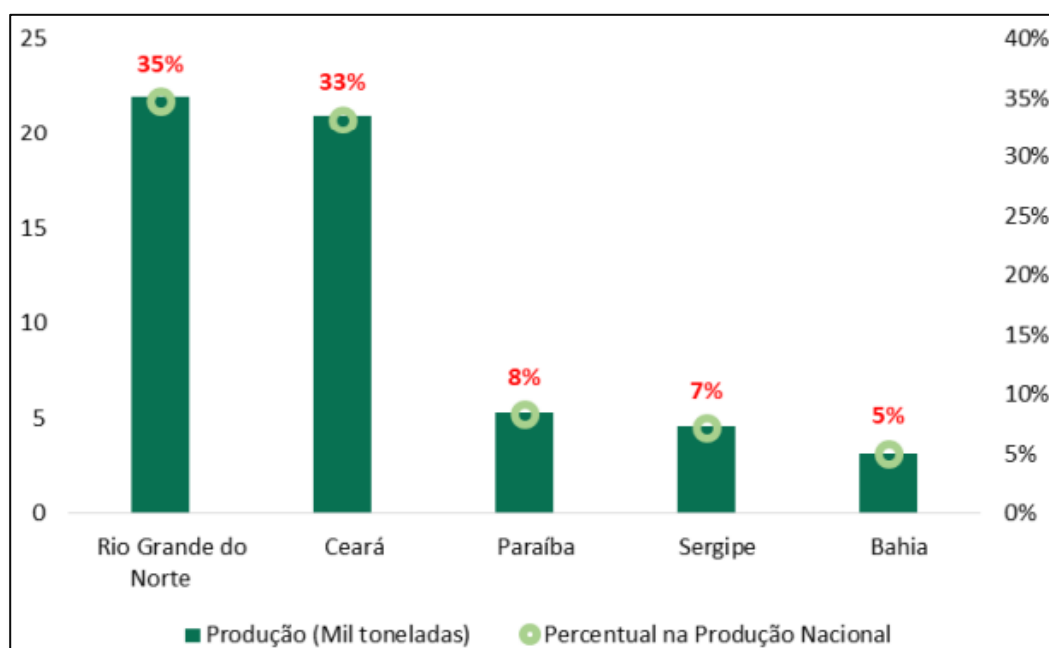
- Obter o extrato hexânico a partir das cascas do camarão;
- Identificar grupos funcionais;
- Caracterizar termicamente o EHCC;
- Diluir o EHCC em biodiesel nas proporções 1%, 3% e 5%;
- Determinar a característica antioxidante primária ou secundária do extrato obtido;
- Realizar ensaio de estabilidade oxidativa de amostras de biocombustível utilizando EHCC;

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 *Litopenaues vannamei*

De acordo com a Pesquisa da Pecuária Municipal - PPM 2020, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, a produção e cultivo de camarão, da espécie *Litopenaues vannamei*, é liderada pela Região Nordeste e em 2020, o aumento foi de 14,1 % de sua produção, resultando em 62,9 mil toneladas de camarão, o que refere a 99,6% do total nacional. No Nordeste destaca-se os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará, com 34,8% e 33,2% do volume total nacional, respectivamente (IBGE, 2020) O Ranking está disposto na Figura 01 a seguir.

Figura 01 – Ranking dos estados com maior produção de camarão em 2020.



Fonte: IBGE (2020)

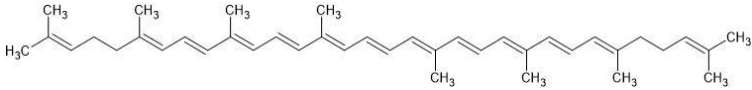
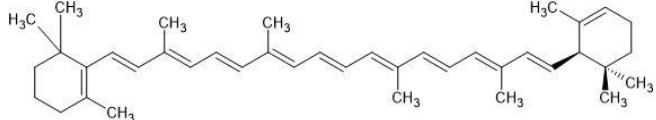
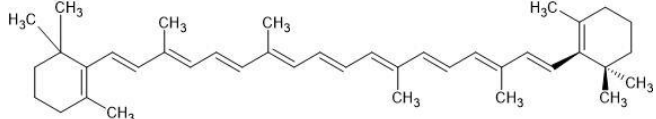
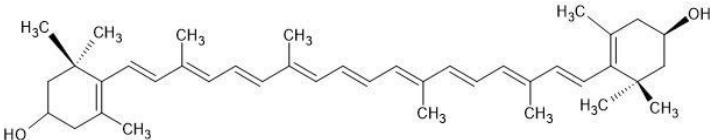
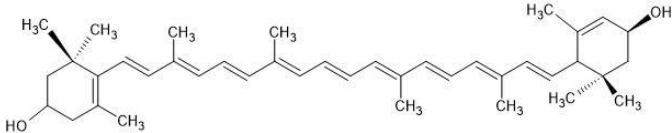
O *L. vannamei* tem uma alimentação pouco restritiva se alimentando de qualquer tipo de matéria orgânica disponível. A fonte de energia é geralmente obtida com baixos

níveis de carboidratos e com excesso de proteínas e lipídios (GUILLAUME, 1999). O cultivo em larga escala do *L. vannamei* na carcinicultura mundial está justamente associado às suas características biológicas e zootécnicas, tais como: grande tolerância às variações e à extremos de salinidade; suportar bem elevadas densidades de cultivo; tem rápido ganho de peso, mesmo com níveis relativamente baixos de proteína na sua dieta (SILVA, 2022).

Em consequência da grande produção, é observada uma geração de resíduos sólidos pela indústria de processamento. Por meio do processo de beneficiamento desse crustáceo, são gerados subprodutos (cefalotórax, casca e cauda) no qual o cefalotórax representa cerca de 30% a 40% da matéria prima (FERREIRA *et al.*, 2016). Esses produtos provenientes do beneficiamento muitas vezes são descartados de forma inadequada, se tornando lixo orgânico e promovendo impactos ambientais. Segundo XU *et al.* (2013) em algumas localidades as cascas do camarão são queimadas, lançadas para o apodrecimento em terras secas ou até mesmo despejadas de volta ao mar.

O aproveitamento dos resíduos oriundos do camarão fornece compostos orgânicos com aplicabilidades promissoras em vários campos da ciência como os carotenóides, que são pigmentos lipossolúveis naturais responsáveis pela coloração de animais marinhos (CAHÚ, 2010). Segundo Da Costa & Mercadante (2018) os carotenóides podem absorver luz na região do UV-Visível, possibilitando que eles sejam reconhecidos como pigmentos naturais em alimentos. Esse comportamento é observado devido a maioria dos carotenóides possuírem uma cadeia tetraterpenóides (C40), um esqueleto linear com um ponto central onde a cadeia é invertida, além de um sistema de ligações duplas conjugadas que também são responsáveis pela coloração vermelho-alaranjado característica desse grupo de moléculas, vale ressaltar que as Xantofilas são formadas a partir dos carotenóides por hidroxilação do carbono 3 de cada anel dos hidrocarbonetos beta caroteno e alfa caroteno alguns exemplos dessas moléculas são dispostas na Tabela 01. Essa longa cadeia de ligações duplas conjugadas é responsável pela propriedade antioxidante dos carotenóides, que são capazes de desativar os radicais livres e extinguir o oxigênio singlete (LIU *et al.*, 2015).

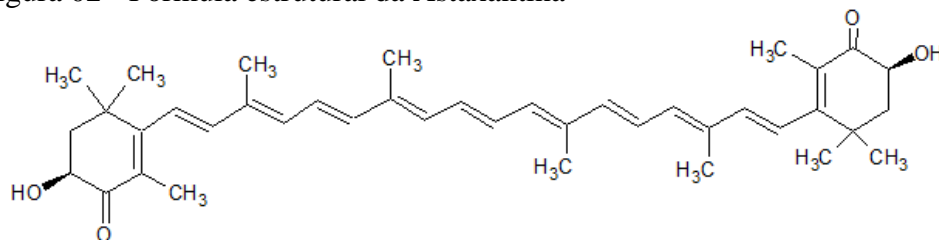
Tabela 01 – Carotenóides e suas estruturas

NOME	ESTRUTURA
Licopeno	
Alfa caroteno	
Beta caroteno	
Zeaxantina	
Luteína	

Fonte: A autora (2023)

A Astaxantina (Figura 2) é o principal carotenóide extraído do Camarão, variando de 3,1 e 8,4 mg/100 g entre as espécies, referenciando a cor laranja ao exoesqueleto dos crustáceos (RAZI PARJIKOLAEI *et al.*, 2017). É um composto bem conhecido na indústria farmacêutica, cosmética e até mesmo de alimentos. Tem ótima atividade biológica incluindo anti-idade, anticâncer, repara o sistema nervoso central, melhora a função cardiovascular e protege a visão (ZULUAGA *et al.*, 2018).

Figura 02 - Fórmula estrutural da Astaxantina



Fonte: A autora (2023)

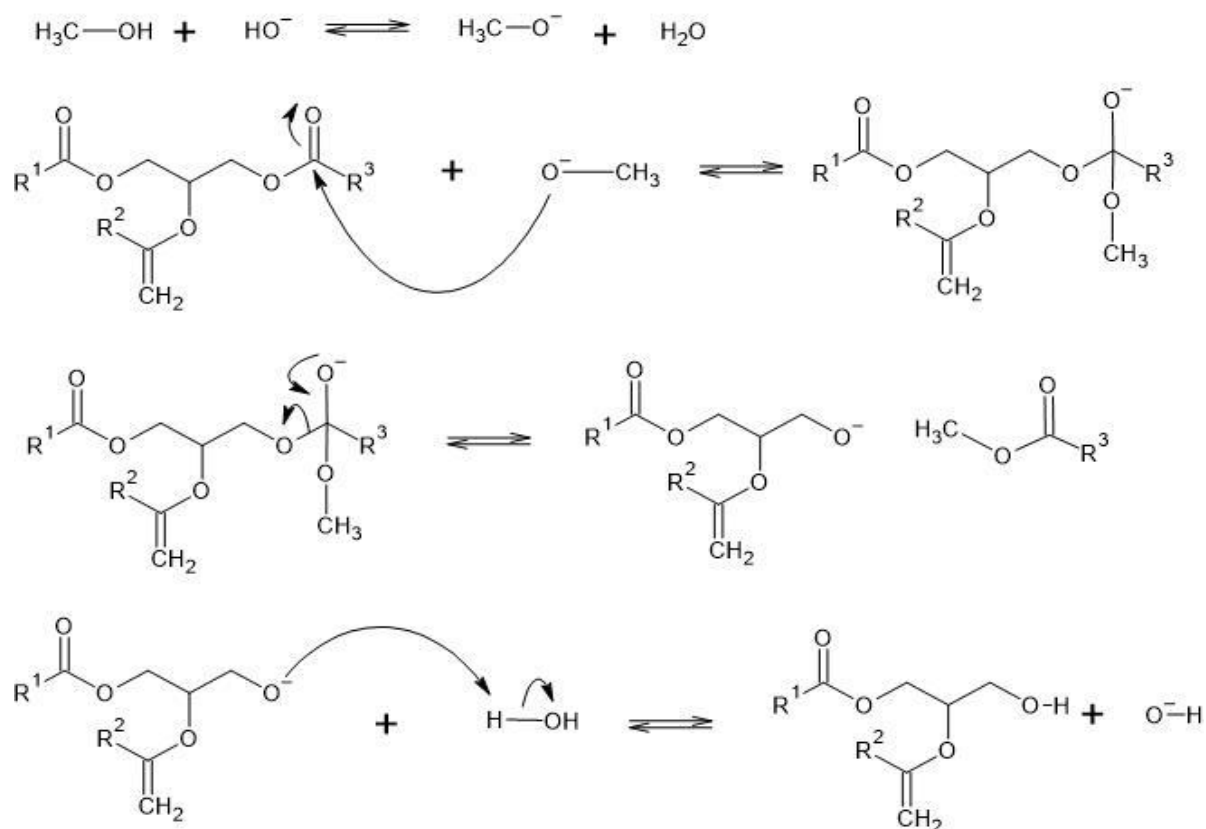
Segundo Hu (2018), a Astaxantina hoje é extraída principalmente da alga *Haematococcus pluvialis*, porém o cultivo em larga escala é difícil. Em contrapartida, o descarte da indústria de processamento de camarões e caranguejos é rico em Astaxantina e a sua extração gera benefícios tanto econômico quanto social.

4.2 Biodiesel

O biodiesel despertou interesse substancial como um substituto viável e adaptável aos combustíveis fósseis atualmente empregados devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade e natureza ambientalmente benigna. O biodiesel pode ser derivado de várias fontes por diferentes processos de produção, entre os quais a transesterificação (Figura 1) é o processo mais explorado (AKRAM, *et al.*, 2022).

Segundo Achouri et al (2012), o gergelim é uma das oleaginosas mais antigas, tendo 55% de óleo em sua composição, utilizadas pela humanidade e ainda tem uma grande relevância mundial com uma produção de 4 milhões de toneladas por ano.

Figura 03 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2013).

O biodiesel, quando exposto ao oxigênio, à luz, aos metais e a alguns outros fatores, pode sofrer o processo de oxidação, acarretando prejuízos financeiros (RAMOS, 2017). A predisposição do biodiesel à degradação oxidativa é atribuída à presença de pontos de insaturação sob as formas de ácidos graxos mono e poli-insaturados (BANDBAFHA, *et al.*, 2022).

Um dos parâmetros mais importantes exigidos pela ANP é a estabilidade à oxidação, pois o biodiesel tem cerca de quatro vezes menos resistência à oxidação quando comparado com o diesel de petróleo, ficando assim, fora das conformidades. Por isso, faz-se necessária a adição de antioxidantes que, na maioria das vezes, são de origem sintética (KOZLOWSKI, *et al.*, 2019).

4.2.1 Regulamentação para comercialização de Biodiesel adicionado ao Diesel no Brasil.

Em 2004 teve início os experimentos referentes à mistura do biodiesel ao diesel fóssil e entre 2005 e 2007, a comercialização começou de forma voluntária e o teor de biodiesel era de 2%. A partir do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 veio a obrigatoriedade da utilização, que promoveu de fato a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o crescimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética até o percentual de 10,0%.

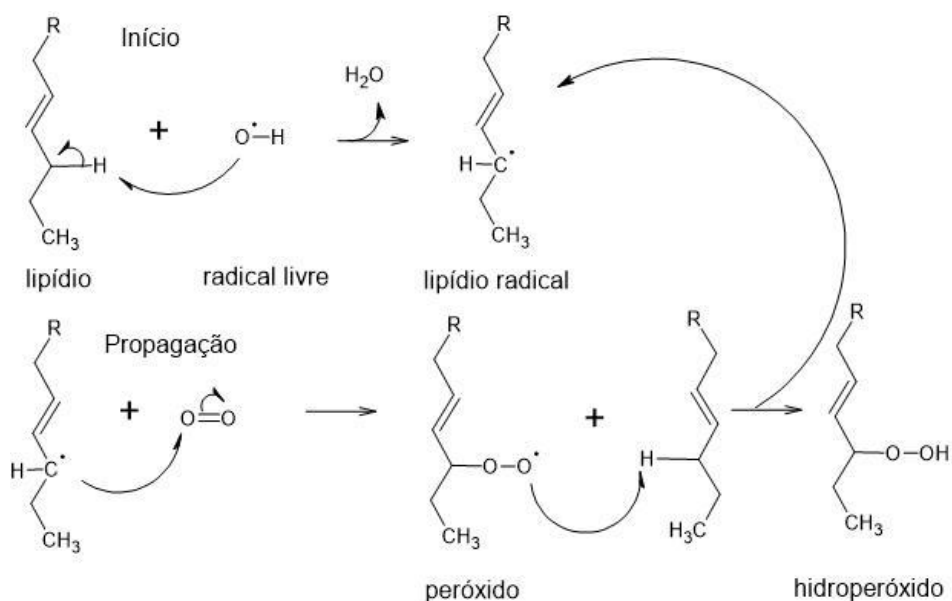
Segundo o Ministério de Minas e Energia, hoje esse percentual é de 12%, o último aumento foi no mês de abril do corrente ano, onde passou de 10 para 12%. A resolução nº 03, de 20 de março de 2023, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) definiu que a cada ano esse percentual aumente 1%, a meta é que em 2026 o percentual seja de 15%, dependendo da oferta e demanda esse percentual pode ser antecipado. O governo estima que haja um aumento da produção atual de 6,3 bilhões de litros anuais para mais de 10 bilhões em 2026, acarretando assim uma diminuição na importação de óleo diesel de 1 bilhão de litros em 2023 e 4 bilhões de litros em 2026.

Ainda referente a regulamentação para o uso do Biodiesel, a resolução da ANP nº 798 de 2019 especifica a obrigatoriedade de aditivação do biocombustível independente da matéria prima utilizada na fabricação do mesmo, passando agora a estabelecer um novo limite mínimo de estabilidade oxidativa de 12 horas, o que antes eram 6 horas.

4.3 Antioxidantes e sua classificação quanto ao mecanismo de proteção.

Os antioxidantes são substâncias que atuam inibindo ou retardando a formação de radicais livres. Estes são responsáveis pela formação de peróxidos e hidroperóxidos que são produtos primários da oxidação. Isso ocorre devido aos aditivos estabilizarem o radical livre por efeito de ressonância no anel aromático, impedindo assim a propagação de reações radicalares oxidativas no meio (LITWINIENKO *et al.*, 1999). O mecanismo de atuação desses radicais é descrito na Figura 04 a seguir:

Figura 04 – Mecanismo da Reação Radicalar



Fonte: A autora (2023)

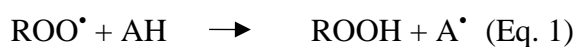
Os antioxidantes podem ser sintéticos, como por exemplo, butil-hidróxi-tolueno (BHT), butilhidróxi-anisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) ou naturais. Os antioxidantes sintéticos são os mais utilizados na indústria do biodiesel em decorrência do seu baixo custo, entretanto, estudos apontam que esses podem causar alterações hepáticas, proliferação do retículo endoplasmático, além de apresentarem potencial carcinogênico (VIANA E ARENARI, 2019).

Apesar do uso em larga escala dos aditivos sintéticos há uma remodelação em curso em razão da crescente preocupação com o meio ambiente e com a sustentabilidade que pressionaram as empresas e governos para o desenvolvimento de estratégias que visem tanto a preservação quanto o bem estar social e o fortalecimento das práticas de governança e responsabilidade corporativa, esses termos foram unificados dando origem a sigla ASG que significa Ambiental, Social e Governança. Diante da nova conjuntura mundial e a procura por soluções sustentáveis os produtos naturais e biodegradáveis vêm sendo uma linha de enfoque e desenvolvimento tecnológico frente aos produtos sintéticos poluentes. Os antioxidantes naturais e biodegradáveis vêm ganhando visibilidade.

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de ação como primários ou secundários. Os antioxidantes primários são, por exemplo, compostos fenólicos, que atuam interrompendo a cadeia da reação através da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres, como mostrado na equação 1, convertendo-

os em produtos termodinamicamente estáveis ou reagem com radicais livres, formando o complexo lipídico antioxidante que, por sua vez, pode reagir com outro radical livre. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é sequestrado pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical relativamente estável (A^\bullet) procedente do antioxidante (LUZIA, *et al.*, 2009).

As equações a seguir mostram como acontece a estabilização do radical livre e do radical peróxido:



Onde: ROO^\bullet e R^\bullet são radicais livres; AH é o antioxidante que possui um átomo de hidrogênio ativo e A^\bullet é um radical inerte.

Já os antioxidantes secundários retardam a reação de autooxidação por diferentes mecanismos, que incluem complexação com metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete. (LUZIA, *et al.*, 2009). Normalmente os antioxidantes secundários só apresentam atividade antioxidante quando um segundo componente menor está presente. Isso pode ser observado no caso de agentes sequestrantes, como o ácido cítrico, que são eficazes apenas na presença de íons metálicos, e no caso de agentes redutores, como o ácido ascórbico, que são eficazes na presença de tocoferóis ou outros antioxidantes primários.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

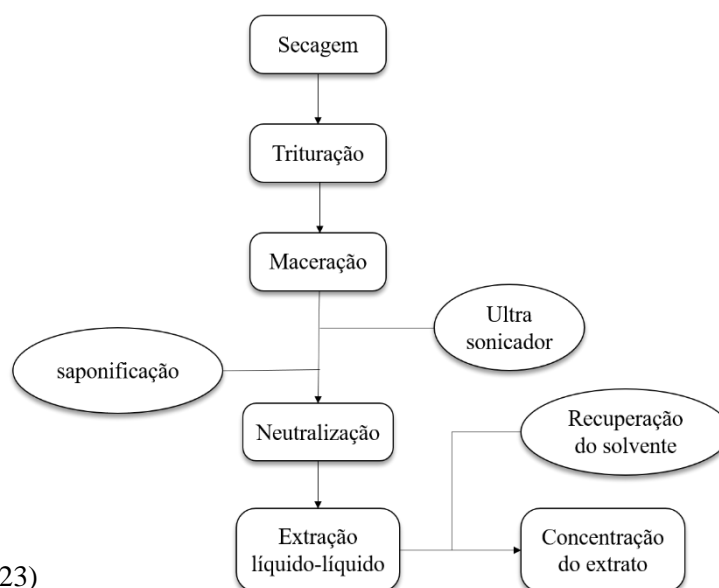
5.1 Coleta e preparo da matéria prima

O material estudado foi o Camarão (*Litopenaeus vannamei*). Obtido de um estabelecimento comercial de peixes e frutos do mar localizada na região metropolitana de Fortaleza, Caucaia-CE. Inicialmente foram separados as cascas do abdômen juntamente com o cefalotórax das demais partes do Camarão e foram colocadas em estufa por 24h sob uma temperatura de 50 °C.

5.2 Obtenção do Extrato Hexânico da Casca do Camarão (EHCC)

A metodologia utilizada foi adaptada de Jinxia Hu (2018), o material pós secagem foi triturado e colocado em contato com o solvente, no caso o álcool etílico, na proporção 1:3 de extrato - solvente, e deixados por um período de 24h de maceração. Então a mistura foi colocada em ultrassonicador por 15 min e o pH foi ajustado para 10 com solução etanólica de KOH 10%. A mistura foi levada ao refrigerador onde passou 72h e o pH foi ajustado para 7 novamente com solução de ácido clorídrico (HCl) 1M e então foi filtrada. Após esses processos realizou-se uma extração por solvente com o hexano, à mistura foi adicionada uma quantidade de água para que a separação ficasse mais nítida. A parte hexânica foi isolada e levada ao rotaevaporador para ser concentrado, a temperatura foi configurada para 50 °C sob vácuo.

Figura 05 – Fluxograma do esquema de extração.



Fonte: A autora (2023)

Figura 06 – Cascas e Cefalotórax de camarão seco Figura 07 – Extrato pós neutralização



Fonte: A autora (2023)

5.3 Preparo do Biodiesel por catálise homogênea

Para a síntese do Biodiesel foi utilizado o óleo de gergelim. Este foi extraído em prensa hidráulica, da marca Tecnal, modelo TE – 098, localizada no Laboratório de Química Geral do IFCE Campus de Caucaia.

A transesterificação foi realizada utilizando-se a massa de óleo como padrão e a partir dela foi pesada 1% de base, no caso a utilizada foi o hidróxido de sódio, e 30% de metanol. Iniciada pela diluição da base no álcool para a geração do metóxido e logo após o óleo foi adicionado, a reação aconteceu sob aquecimento controlado de 60 °C durante 40 minutos. Então o biodiesel foi separado da glicerina e seguiu-se a lavagem até a neutralização. O biodiesel foi levado a estufa para secagem, onde passou 1h a uma temperatura de 105 °C.

5.4 Preparação das diluições do EHCC em biocombustível

A adição de EHCC ao Biodiesel foi realizada de forma direta na proporção de 1, 3 e 5% em relação a massa de biodiesel. As misturas foram preparadas pela adição de EHCC ao biodiesel após pesagem em balança analítica e a mistura homogeneizada por agitação manual.

Figura 08 – Diluições do EHCC em Biodiesel



Fonte: A autora (2023)

5.5 Índice de acidez (IA)

Segundo Arruda (2014) o índice de acidez é definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio utilizado para neutralizar ácidos graxos livres em 1g de amostra de óleo ou gordura. A análise foi realizada da seguinte forma: foi pesada cerca de 2g de amostra de biodiesel em Erlenmeyer e foi solubilizado em 25 mL de solução de éter-álcool etílico (2:1), após foi adicionado 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e titulada com solução de hidróxido de potássio 0,1M até o aparecimento da cor rósea. Para o cálculo, foi utilizada a seguinte equação:

$$IA \text{ (mg KOH/g óleo)} = \frac{V \times M \times 56,1}{m} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: V = volume do titulante gasto; M = molaridade do titulante; 56,1 = massa molar do hidróxido de potássio; m = massa da amostra.

5.6 Viscosidade cinemática e dinâmica

A capacidade que um líquido tem de resistir ao escoamento dá-se o nome de viscosidade. Segundo Hauke (2008) é uma propriedade relevante que é responsável por criar atrito entre as camadas do fluido em consequência do movimento relativo entre as partículas. A viscosidade dinâmica e cinemática foram medidas com o viscosímetro Anton Paar em três temperaturas que foram 20, 40 e 100 °C e além de viscosidade o equipamento também fez a medida da massa específica nas mesmas variações de temperatura.

5.7 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual os combustíveis liberam vapores em quantidade suficiente para dar ignição na presença de uma fonte de chama externa. Segundo a Nota Técnica da ANP (2021) esse parâmetro é utilizado como informação de segurança no transporte e manuseio de combustíveis. O equipamento utilizado para essa medição foi ponto de fulgor de vaso aberto da Laborloc da via Test, modelo VA 312.

5.8 Espectroscopia de infravermelho – IV

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em equipamento do departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Foi utilizado o espectrofotômetro Perkin Elmer[®], modelo FTIR Spectrum 1000 e pastilhas de KBr para análise das amostras a temperatura ambiente. Os espectros foram expressos pela relação número de onda (cm^{-1}) por transmitância (%), sendo a amostra analisada na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.9 Análise Termogravimétrica – TGA

As análises foram realizadas na UFC, em Analisador Termogravimétrico pertencente ao Departamento de Física, da marca Shimadzu modelo DTG-60H. A análise foi realizada em três taxas de aquecimento, sendo 10, 20 e 30 °C por minuto. Desta forma torna-se possível identificar quantos eventos térmicos estão ocorrendo, através dos parâmetros cinéticos seguindo o método de Flynn-Wall-Ozawa com aproximação Doyle. O tratamento dos dados foi realizado parte no programa Origin 8 e parte no Excel. Seguindo a equação a seguir:

$$\text{Log}\beta = \text{Log} \frac{AE_{\alpha}}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde, analogamente comparada a uma equação do 1° grau [Y = aX + b]

$$\text{Log}\beta = Y; a = - 0,4567 \cdot E_{\alpha} / R; X = 1 / T$$

Sendo: Logβ = Taxa de aquecimento; Eα = Energia de ativação; R = constante Universal dos gases (8,314 J); T = temperatura em Kelvin.

Os resultados foram plotados em Excel de acordo com o decaimento, para que as Energias de Ativação fossem calculadas.

5.10 Análise da estabilidade oxidativa

Esta análise foi realizada na Universidade Federal do Ceará (UFC), no laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL), utilizando o equipamento Rancimat da marca metrohm, modelo 873 biodiesel rancimat. Seguindo o método de referência padronizado pela norma europeia EN 14112, foram analisados 3 gramas de cada amostra de biodiesel com e sem o extrato, nas proporções de 1, 3 e 5% e deixadas sob temperatura de 110 °C com fluxo constante de ar (10L/h) em uma célula de medição contendo água ultrapurificada.

5.11 Determinação de antioxidante primário ou secundário

Esta análise foi realizada no IFCE Campus Caucaia, no Laboratório de Instrumentação Analítica, utilizando o equipamento UV-VIS da Thermo Scientific, modelo genesys 6. Seguindo o método de referência descrito por ROMOLA *et al.* (2021). Onde foram separadas 4 alíquotas, uma contendo somente biodiesel, outras com as diluições 1, 3 e 5% do extrato.

A leitura no equipamento foi realizada coletando-se uma alíquota de 10µL da amostra e adicionando-se 4 mL de clorofórmio P.A. Foram utilizados dois comprimentos de onda para cada leitura, 232 e 270 nm e o caminho óptico da cubeta foi de 1 cm. Segundo Barboza *et al.*(2020). Nessa faixa do ultravioleta a análise pode fornecer indicações sobre a existência de produtos de oxidação de óleos e gorduras. O resultado é expresso em coeficiente de extinção, absorção específica (ϵ) ou ainda coeficiente de absorvidade. Quando determinado a 232 nm está ligado a oxidação primária enquanto a 270 nm demonstra a formação de composto de oxidação secundária, como aldeídos e cetonas. Essa diferenciação é interessante, pois permite verificar os estágios de evolução da oxidação (RODEGHIERO, 2016). As amostras foram lidas 4 vezes em intervalos de tempo de 30 dias entre cada análise.

O cálculo, considerando que a Lei de Lambert Beer (Eq. 6) pode ser comparada a uma equação do primeiro grau (Eq. 7), é feito plotando os resultados de absorbância *versus* concentração em Excel e o valor do coeficiente de extinção é dado pelo coeficiente angular dividido pelo valor do caminho óptico e sua unidade pode ser expressa como L/(mol x cm), neste caso em específico torna-se irrelevante visto que o que interessa na verdade é a sua variação.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{Eq. 6}$$

Onde ϵ = Coeficiente de extinção; L = Caminho óptico; C = concentração

$$Y = Bx + A \quad \text{Eq. 7}$$

Associando as duas equações é possível definir que o Y na equação 7 é o valor da absorbância; B é o $\epsilon \cdot L$ e C é o x. Ainda levando em consideração que L é 1 cm e este valor não altera o produto da multiplicação, é possível afirmar que $B = \epsilon$, por fim o A na Eq. 7 é o coeficiente linear do qual resulta do cálculo de regressão linear.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Obteve-se 9,87g de um extrato viscoso, com rendimento de 9,49% em relação a massa seca. O índice de acidez, a viscosidade, o ponto de fulgor e a massa específica foram analisados com a finalidade de comparação dos valores com a literatura para notar alteração dessas características com a adição do extrato nas proporções já explicitadas. Os resultados estão dispostos na Tabela 02 e na Figura 09 a seguir:

Tabela 02 – Parâmetros do Biodiesel e das diluições

Amostra	IA (mg KOH/g amostra)	Viscosidade (cSt)	Ponto de Fulgor (°C)
Biodiesel (ANP)	0,5	3 a 6	Acima de 100
Biodiesel + 1%	0,02	7,35	183
Biodiesel + 3%	0,04	7,63	182
Biodiesel + 5%	0,05	7,97	180

Fonte: A Autora (2023)

Figura 09 – Resultados de viscosidade dinâmica e massa específica

Amostra	T = 20 °C		T = 40 °C		T = 100 °C	
	μ (mPa.s)	ρ (g/cm ³)	μ (mPa.s)	ρ (g/cm ³)	μ (mPa.s)	ρ (g/cm ³)
Biodiesel	6,33	0,88	3,87	0,87	1,44	0,82
Bio + 1%	6,48	0,88	3,91	0,87	1,44	0,82
Bio + 3%	6,75	0,88	4,10	0,87	1,48	0,83
Bio + 5%	7,05	0,89	4,25	0,87	1,51	0,83

Fonte: A Autora (2023)

Onde: μ é a viscosidade dinâmica e ρ é a massa específica.

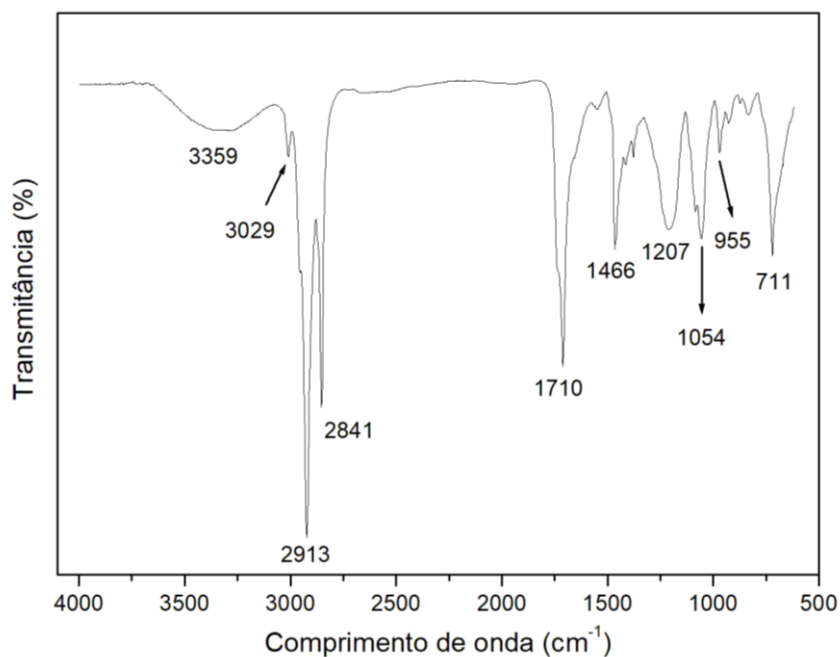
É observado um singelo aumento da viscosidade à medida que é aumentada as concentrações, evidenciando a influência do aditivo e a massa específica também sofre pouca variação.

Para identificação das bandas espectrais observadas na análise de Infravermelho do extrato hexânico do camarão, o presente estudo baseou-se nas regiões citadas em Lopes e Fascio (2004).

No espectro Infravermelho, apresentado na Figura 10, é possível observar algumas bandas espectrais importantes. A primeira banda espectral é observada na região entre 3500 cm^{-1} até 3070 cm^{-1} , essas absorções podem ser características da presença de grupos hidroxila. Em, aproximadamente, 2913 cm^{-1} é observado um pico intenso de absorção característico de estiramento de grupos alcanos, sendo atribuída à presença de ligações de carbono do tipo sp^3 , pois segundo Lopes e Fascio (2004), em geral, a presença significativa de deformação (C-H) de grupos alcanos caracteriza-se por uma acentuada absorção, estendendo-se até 2840 cm^{-1} .

As absorções localizadas na região de 1820 cm^{-1} até 1630 cm^{-1} são características do estiramento de grupos carbonila (C=O), podendo ser confirmada devido a um pico intenso em 1710 cm^{-1} . Na banda espectral entre 3100 e 3000 cm^{-1} observa-se a banda de absorção características do estiramento da ligação C=C de intensidade fraca para média de grupos aromáticos, e um pico próximo a faixa 710 e 690 que representa por sua vez um anel aromático monossustituído.

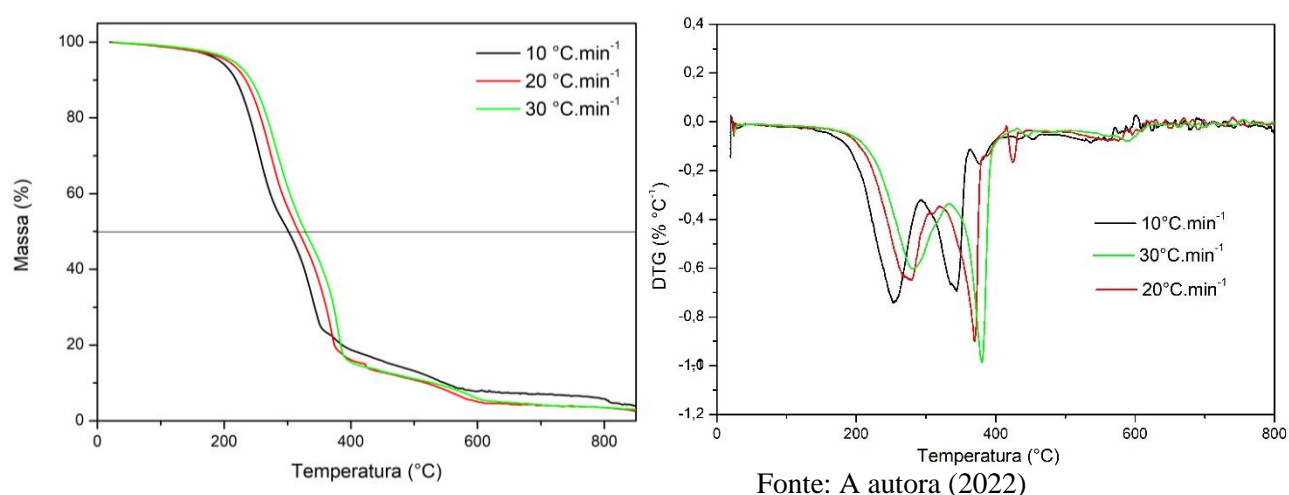
Figura 10 - Espectro de infravermelho para EHCC



Fonte: A autora (2023)

A Análise Termogravimétrica para o extrato foi realizada em três taxas de aquecimento (10 °C/min; 20 °C/min e 30 °C/min) apresentando uma degradação ou pirólise do composto. A temperatura do primeiro evento é bem superior a 100 °C e descarta a possibilidade de perda de água ou outro solvente que poderia estar presente na amostra. As etapas de perda de massa estão associadas a volatilização, degradação ou pirólise da amostra. As curvas obtidas da análise térmica estão representadas pelas figuras 11.

Figura 11 – Curva termogravimétrica e sua derivada em 3 taxas de aquecimento para EHCC



De acordo com as curvas, os valores da temperatura inicial e final do primeiro evento térmico para cada taxa de aumento são:

Tabela 03 – Valores de $T_{on\ Set}$ e $T_{burn\ Out}$ do extrato

Aumento (°C/ min)	$T_{on\ set}$ (°C)	$T_{burn\ out}$ (°C)
10	205,86	359,43
20	224,78	378,67
30	230,41	393,81

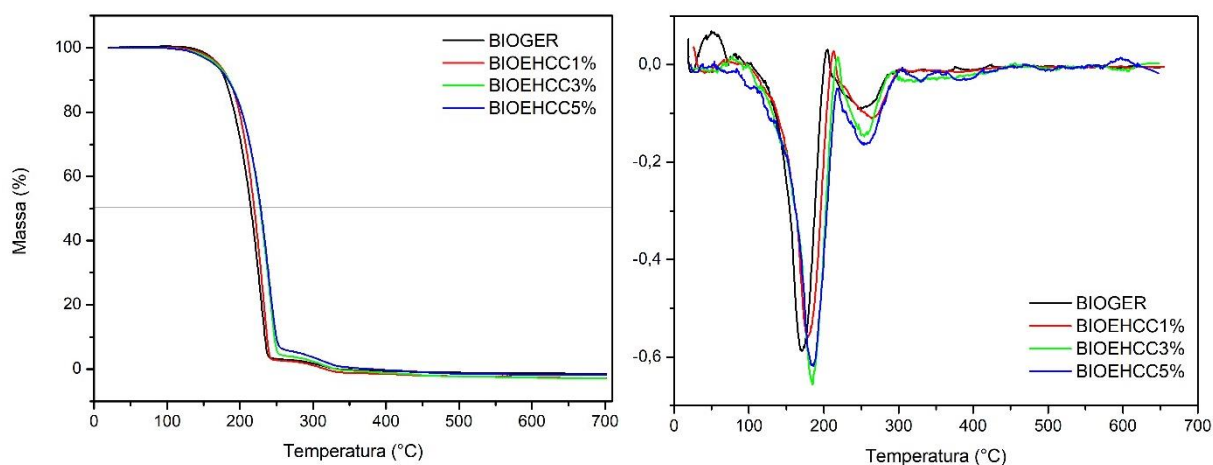
Fonte: A autora (2022)

Com dois eventos bem destacados, tendo o primeiro pico variando entre 274 °C e 281 °C nos três aumentos e no segundo evento variando entre 356,90 °C e 380 °C. Na figura 11, é possível observar que a perda de 50% de massa nas três taxas de aquecimento empregadas se mantêm numa faixa entre 301 °C e 328 °C. Em comparação a outros extratos, como por exemplo o extrato aquoso de *Morinda citrifolia* L, estudado

por (LIMA, 2020), este tem sua perda de 50% em 350 °C. Quando comparado ao biodiesel puro que tem uma perda de 50% em 210 °C a 280 °C, o extrato possui estabilidade térmica como aditivo.

A análise termogravimétrica para o biodiesel isento e com o aditivo apresentou as seguintes curvas descritas na Figura 12.

Figura 12 – Curvas TG e sua derivada para o Biodiesel e para o Biodiesel aditivado nas 3 concentrações.



Fonte: A autora (2022)

Onde BIOGER significa Biodiesel isento; BIOEHCC1% é o biodiesel com 1% de extrato; BIOEHCC3% é o biodiesel aditivado com 3% e BIOEHCC5% é o Biodiesel com 5% de extrato.

A análise TG do biodiesel foi realizado em uma única taxa de aquecimento e o resultado deu semelhante ao descrito por Arruda (2014), para a amostra isenta. O aditivado nas três concentrações apresentou aumento singelo da temperatura quando o decaimento está em 50% da massa. A tabela 04 mostra os resultados dos eventos térmicos observados.

Tabela 04 – Valores de $T_{on\ Set}$ e $T_{burn\ Out}$ do Biodiesel e do Biodiesel com extrato.

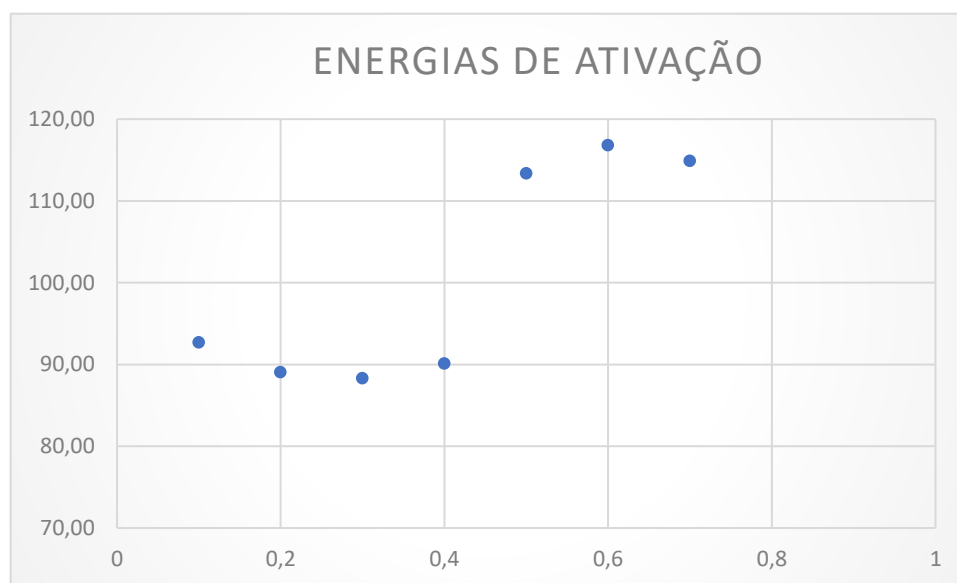
Amostra	$T_{on\ set}$ (°C)	$T_{burn\ out}$ (°C)	Temp. do Decaimento em 50% (°C)
Biodiesel	178,09	324,99	214,67
Biodiesel + 1%	182,17	314,51	219
Biodiesel + 3%	188,74	324,99	227,44

Biodiesel + 5%	184,48	323,04	228,41
----------------	--------	--------	--------

Fonte: A autora (2023)

A análise também mostrou que as amostras tanto do biodiesel isento quanto do biodiesel aditivado sofrem a degradação em uma única etapa que pode ser associada a combustão ou a pirólise dos ésteres obtidos. A adição apresentou resultado positivo uma vez que não influenciou na característica térmica do biodiesel. O estudo cinético do extrato mostrou as seguintes energias de ativação:

Figura 13 – Energias de ativação



Fonte: A Autora (2023)

A média da energia de ativação é 51,74 kJ.

Os resultados obtidos referentes ao Período de Indução (P.I.) das amostras de biodieseis isentas de aditivo e com EHCC como aditivo antioxidante nas proporções de 1, 3 e 5%. Foram dispostos na Tabela 05.

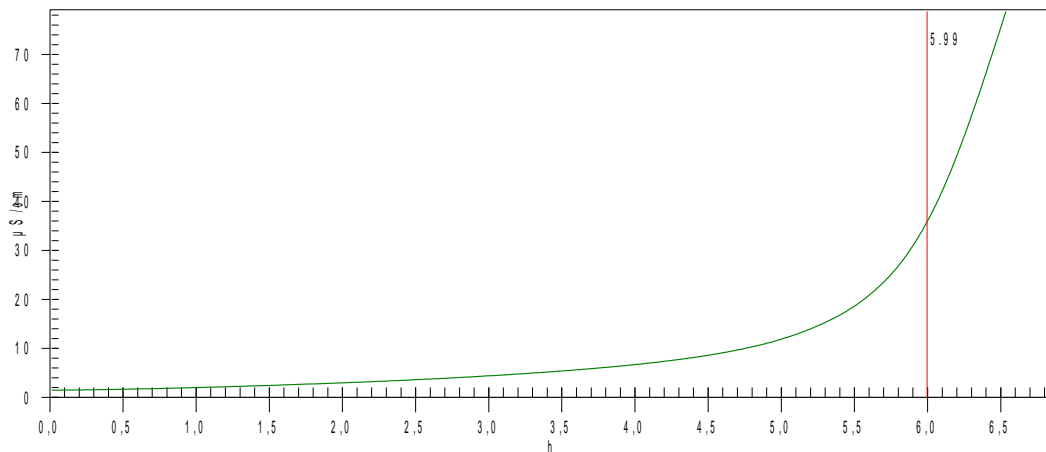
Tabela 05 – Resultado do período de indução das amostras.

Amostra	Concentração (%)	P.I. (h)
Biodiesel	0	5,99
Biodiesel + Aditivo	1	9,57
Biodiesel + Aditivo	3	8,11
Biodiesel + Aditivo	5	7,00

Fonte: A autora (2023)

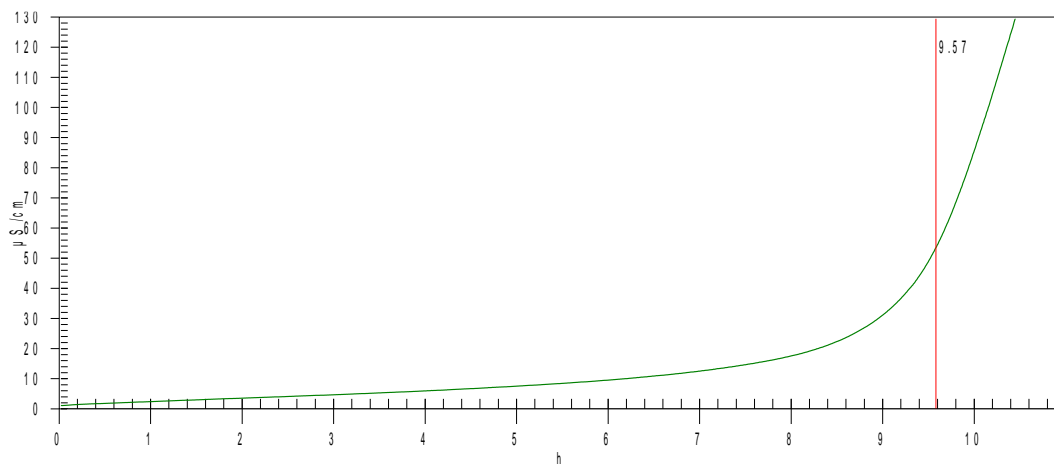
As curvas a seguir mostram o comportamento das amostras durante o período de indução.

Figura 14 - Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel isenta de aditivo



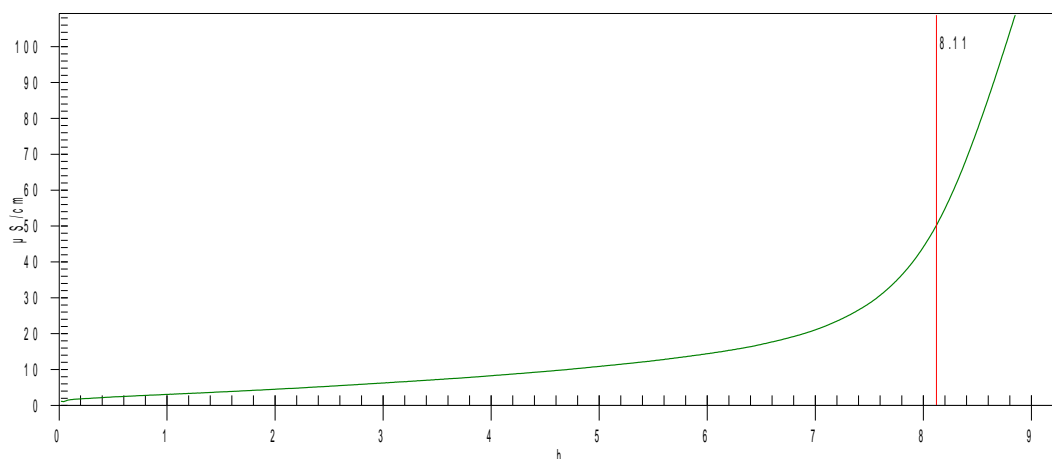
Fonte: A autora (2023)

Figura 15 - Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 1%.



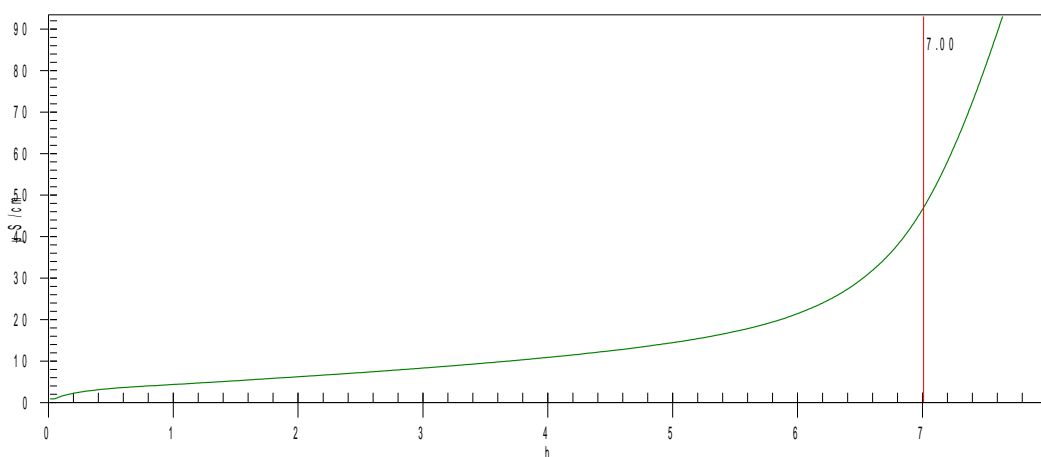
Fonte: A autora (2023)

Figura 16 - Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 3%.



Fonte: A autora (2023)

Figura 17 - Curva da estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel com aditivo na proporção de 5%.



Fonte: A autora (2023)

Uma notável característica dos antioxidantes é que eles têm uma concentração limite, ou seja, acima dessa concentração ocorre o fenômeno inverso ao esperado, ao invés de atribuir proteção antioxidante o composto passa a ser pró-oxidante, colaborando na oxidação indesejada da amostra. Foi o que aconteceu com o aumento da porcentagem de extrato ao biocombustível, apresentado nas figuras 14 e 15. Nas amostras de 3 e 5%, houve uma diminuição da atividade antioxidante com relação a amostra de 1%, o que pode caracterizar comportamento pró-oxidante proporcional à concentração. Muito similar ao que foi descrito por DUARTE-ALMEIDA *et al.* em 2006 quando analisou o comportamento pró-oxidante do ácido ascórbico, ocorrido devido a doação de dois hidrogênios redutores, formando um composto que é agente oxidante, neste caso o radical ascorbila.

A Tabela 06 apresenta a variação do coeficiente de extinção obtido através da plotagem dos dados em Excel para a definição do valor do coeficiente por regressão linear. Em cada análise houve a variação da concentração entre os valores já definidos de 1, 3 e 5%. O cálculo do coeficiente em um só ponto de concentração pode trazer um resultado não tão preciso quanto os das três concentrações. O valor da absorvância do Biodiesel puro foi separado da plotagem das amostras com aditivos, devido a avaliação variar em torno da concentração de aditivo. Desta forma o coeficiente de correlação aumentou e é possível observar que há um aumento dos produtos de oxidação tanto primária quanto secundária. Entretanto quando comparado ao Biodiesel isento de aditivo é possível notar que há uma redução acentuada nos produtos de oxidação tanto primária quanto secundária.

Tabela 06 – Valores do coeficiente de Extinção

Amostras	ϵ (232nm)	ϵ (270nm)
Dia Zero	ND	0,001*
Dia 30	0,0007	0,0008
Dia 60	0,0018	0,0015
Dia 90	ND	0,0015
Biodiesel	0,0035	0,0023

ND = não detectado ; * = Baixo coeficiente de correlação

Fonte : A autora (2023)

7. CONCLUSÃO

A obtenção do extrato hexânico foi possível através do processo explicitado a partir das cascas do Camarão da espécie *Litopenaues vannamei* adquiridas em mercado local de frutos do mar. A partir da transesterificação do biodiesel produzido do óleo de gergelim (*Sesamum indicum*) foi possível realizar as diluições de 1%, 3% e 5%, caracterizar e comparar o resultado do biodiesel isento com os das diluições. A análise de índice de acidez mostrou que os biodieseis com o aumento da concentração também aumentam o índice, porém ainda se mantem dentro do que é estabelecido em legislação. A viscosidade apresentou um simples aumento que é próximo ao que está descrito por Arruda (2014), porém acima do limite da legislação e o ponto de fulgor também não expressou muita diferença entre as diluições e atingiu o que está especificado em norma.

A caracterização química por infravermelho permitiu identificar alguns grupos funcionais característicos da Astaxantina, como a carbonila (C=O) e ligações do tipo sp³. Contudo por ser uma análise do extrato bruto, sem nenhum tipo de tratamento para o isolamento do composto que tem características antioxidantes, também foi observado a presença de grupos nitrogenados como a amida e a presença de anel aromático monossustituído.

A análise de TG demonstrou que a capacidade térmica do extrato é eficiente quando comparada a análise térmica do biocombustível e bastante similar à do extrato hidroalcolico descrito por LIMA (2020). Além disso quando a análise é feita com o biodiesel e as diluições estudadas ocorre um aumento da temperatura quando o decaimento atinge 50% da massa, isto se deve ao fato de o extrato conferir a amostra uma estabilidade térmica.

A avaliação da estabilidade oxidativa do extrato fortaleceu o que as análises anteriores haviam identificado, sendo a presença de substâncias que tenham potencial antioxidante. É interessante destacar que com o aumento da concentração houve uma redução significativa no PI, o fenômeno também é observado em alguns antioxidantes sintéticos, onde o aumento da concentração faz o efeito inverso do esperado e acaba degradando a amostra, entretanto o EHCC, nas concentrações utilizadas, não houve degradação, apenas o retardo diminuiu.

Partindo do que foi identificado na análise de caracterização como antioxidante primário ou secundário pelo UV-Vis é possível afirmar que o extrato teve comportamento misto, nas duas leituras (230 e 270nm) houve redução da absorção quando comparado ao biodiesel puro. O composto, desse modo, apresenta características de antioxidante primário e secundário.

A partir dos resultados obtidos podemos sugerir que o extrato hexânico das cascas do camarão pode ser utilizado como aditivo em biocombustíveis apesar do retardo no tempo de oxidação não atingir o valor estabelecido em legislação, ficou evidenciado que o extrato possui qualidade retardante no processo oxidativo.

8. TRABALHOS FUTUROS

- Isolar compostos do extrato;
- Caracterizar os grupos responsáveis pelo aumento no período de indução;
- Analisar o comportamento do extrato e do isolado em biolubrificantes;
- Verificar a otimização da inserção do composto nos biocombustíveis.
- Aplicar o extrato como protetor corrosivo para ligas metálicas.

9. REFERÊNCIAS

ACHOURI, A.; NAIL, V.; BOYE, J. I. **Sesame protein isolate: Fractionation, secondary structure and functional properties.** Food Res. Int., v. 46, p. 360-369, 2012.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014. **Resolução ANP N°45**

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016. **Resolução ANP N°30**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Nota técnica, n 10** . Brasília, 13 set. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/arquivos/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2023

AKRAM, Fatima; UL HAQ, Ikram; IBADAT RAJA, Saleha; SHAHZAD MIR, Azak; SAJID QURESHI, Sumbal; AQEEL, Amna; IFTIKHAR SHAH, Fatima. **Current trends in biodiesel production technologies and future progressions: A possible displacement of the petro-diesel.** Journal of Cleaner Production, [s. l.], v. Volume 370, ed. 133479, 10 set. 2022.

ARRUDA, Tathilene Bezerra Mota Gomes. **Obtenção e caracterização de bioprodutos de interesse comercial a partir de gergelim – Sesamum indicum.** 2014. 71 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ASTM - American Society for Testing Materials, 1999. **ASTM G1-90 (1999):** Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, Philadelphia, USA, 1999.

BARBOZA, Lucas da Silva *et al.* **AVALIAÇÃO DE ÓLEO DE COCO COMERCIALIZADO EM PELOTAS.** Congresso de iniciação científica, Pelotas - RS, ano 2020, v. 6, p. 1-11, 23 nov. 2020. DOI não tem. Disponível em: https://cti.ufpel.edu.br/siepe/arquivos/2020/CA_01591.pdf. Acesso em: 2 set. 2022.

DA COSTA, Gilsandro Alves; MERCADANTE, Adriana Z. Bioacessibilidade in vitro de carotenoides livres e esterificados em bebidas congeladas à base de polpa de cajá. **Journal of Food Composition and Analysis**, 68 (2018), pp. 53 - 59, DOI:10.1016/j.jfca.2017.02.012.

CAHÚ, Thiago Barbosa. **Novo método para obtenção de proteínas, cálcio, quitina, carotenóides e glicosaminoglicanos de cabeças de camarão.** 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Bioquímica e Fisiologia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

DATTA, A., MANDAL, B. K. **A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 57, p.799-821, 2019.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO – **Altera a Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018, que dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, e dá outras providências.** Disponível em: DESPACHO DO PRESIDENTE DA REPÚBLICA - DESPACHO DO PRESIDENTE DA REPÚBLICA - DOU - Imprensa Nacional (in.gov.br). Acesso em 17/06/2023.

DONG, S., HUANG, Y., ZHANG, R., WANG, S., LIU, Y., 2014. **Four different methods comparison for extraction of astaxanthin from green alga Haematococcus pluvialis.** *Sci. World J.* 2014

DUARTE-ALMEIDA, Joaquim Maurício et al. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH. **Food science and tecnologia**, Internet, p. 446-452, 28 abr. 2006. DOI <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000200031>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/X3SxxkjCGxfHGfj6hkJvVgM/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 15 set. 2022.

FERREIRA, S. R. S.; VALCAREGGI, S. A. A.; HENSE, H. **Subprodutos com importância tecnológica provenientes do resíduo de crustáceos e suas aplicações.** *Tecnologias para Competitividade Industrial*, v. 9, n. 2, p. 117-136, 2016.

GUILLAUME, J. G. *Nutrition et Alimentation des poissons et crustacés.* **INRA ed., Brest, France**, p. 25-39, 1999.

HAUKE, G. **An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena.** Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. (Fluid Mechanics and Its Applications). v. 86. Ebook. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8537-6>

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, Homa; NIZAMI, Abdul-Sattar; A.KALOGIROU, Soteris; KUMAR GUPTA, Vijai; PARK, Young-Kwon; FALLAHI, Alireza; SULAIMAN, Alawi; RANJBARI, Meisam; RAHNAMA, Hassan; AGHBASHLO, Mortaza; PENG, Wanxi; TABATABAEI, Meisam. **Environmental life cycle assessment of biodiesel production from waste cooking oil: A systematic review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. Volume 161, ed. 112411, 1 jun. 2022.

HU, J., LU, W., LV, M., WANG Y., DING R., WANG L. Extraction and purification of astaxanthin from shrimp shells and the effects of different treatments on its content. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, internet, ano 2019, v. 29, ed. 1, p. 24-29, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2018.11.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0102695X1830499X>. Acesso em: 14 mar. 2022.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE - Pesquisa da Pecuária Municipal - PPM 2020. Disponível em:

https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2020_v48_br_informativo.pdf. Acesso em 28/04/2022.

KOZLOWSKI, Leylane da Silva; MACEDO, Kércia Sabino de; MOURÃO BORBA, Deysedy Thayna; SOARES, Ronielly Barbosa; ALVES, Romildo Nicolau; TURCATEL ALVES, Guilherme José. **AÇÃO ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS DOS FRUTOS DE PALMEIRAS DA REGIÃO AMAZÔNICA NO BIODIESEL. REMI – Revista de Empreendedorismo & Inovação do IFRR**, [s. l.], 27 dez. 2019.

LIMA, Aline Santos. **Avaliação do extrato de morinda citrifolia l. Como inibidor de corrosão do aço carbono astm a178 em meios ácido**. 2020. 82 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, 2020.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. **DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols**. *Thermochimica Acta*, v. 331(1): p. 79-86, 1999.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. **ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. Química Nova**, internet, v. 27, ed. 4, 27 maio 2004. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/qn/a/btRKspWLW7Fh84r7NBDjgKD/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 9 nov. 2022.

LIU, Lihong; SHAO, Zhiyong; ZHANG, Min; WANG, Qiaomei. Regulation of carotenoid metabolism in tomato *Molecular Plant*, 8 (1) (2015), pp. 28-39, DOI: 10.1016/j.molp.2014.11.006

LUZIA, Débora Maria Moreno; JORGE, Neuza. **Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada**. *Quim. Nova*, [s. l.], v. Vol. 32, 26 jan. 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – **Biodiesel, the new fuel from Brazil**. 2003. National Biodiesel Production and Use Program. Disponível em:
Http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.htm
1 Acesso em 30/03/2022.

RAMOS, Luiz P. et al. **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis**. *Rev. Virtual Quim.*, 9 (1), 317-369, 2017.

RAZI PARJIKOLAEI, B., ERRICO, M., BAHIJ EL-HOURI, R., MANTELL, C. et al. **Process design and economic evaluation of green extraction methods for recovery of astaxanthin from shrimp waste**. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, p. 73-82, 2017.

RODEGHIERO, J.M.DE. **Caracterização físico-química e atividade antioxidante de azeites de oliva produzidos no Rio Grande do Sul**. 2016. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas. 2016.

RODRIGUES, Jailson Silva. **PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DOS ÓLEOS DE MAMONA (*Ricinus communis*) E DE VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, Fortaleza, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/22595>. Acesso em: 24 abr. 2023.

ROMOLA, C. V. J.; MEGANAHARSHINI, M.; MOORTHY, I. G.; KUMAR, R. S.; KARTHIKUMAR, S. **A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 111109, 2021.

SILVA, Bárbara Fernanda Tomé. **Revisão sobre o uso de macroalgas na nutrição do camarão branco *Litopenaeus vannamei***. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Aquicultura) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2022. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/46600/4/Revis%C3%A3oMacroalgasNutri%C3%A7%C3%A3o_Silva_2022%20.pdf. Acesso em: 25 set. 2023.

SINGLETON, V.L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R.M. (1999): **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent**. Methods Enzymol. v.299, 152-178.

VIANA, Mariana Vieira; ARENARI, Vivian Silva. **Antioxidantes sintéticos utilizados em indústrias alimentícias e a possível substituição por antioxidantes naturais**. Revista de Trabalhos Acadêmicos Universo Campos dos Goytacazes, v. 1, n. 12, 2019.

XU, Y., BAJAJ, M., SCHNEIDER, R., GRAGE, S. L., ULRICH, A. S., WINTER, J. GALLERT, Claudia. **Transformation of the matrix structure of shrimp shells during bacterial deproteination and demineralization**. Microbial Cell Factories, [s.l.], v. 12, n. 1, p.90, 2013. Springer Science and Business Media LLC.

ZULUAGA, M., GUEGUEN, V., LETOURNEUR, D., PAVONDJAVID, G., 2018. **Astaxanthin antioxidant impact on excessive Reactive Oxygen Species generation induced by ischemia and reperfusion injury**. Chem.-Biol. Interact. 279, 145–158.