Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PEQUI APÓS DIFERENTES TEMPOS DE FRITURA

STUDY OF OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL FROM PEQUI OIL AFTER DIFFERENT FRYING TIMES

Carlos de Jesus de Oliveira [1]
Michael Feroldi [2]
Paulo André Cremonez [3]
Joel Gustavo Teleken [4]

Resumo: O biodiesel apresenta alta biodegradabilidade, baixa emissão de poluentes e seu uso não exige modificações nos motores de injeção por compressão já existentes. No entanto, a manutenção da qualidade do biodiesel esbarra em sua maior suscetibilidade aos processos oxidativos durante longos tempo de estocagem. Inúmeras pesquisas vêm estudando a influência das características físico-químicas e presença de antioxidantes na matéria-prima, na qualidade e estabilidade do biodiesel aos processos oxidativos. Dessa forma, o presente trabalho objetivou avaliar a influência da qualidade do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*.) submetido a diferentes processos termoquímicos na estabilidade oxidativa do biodiesel. Notou-se que o aumento gradativo do período de exposição do óleo ao processo de cocção, coincidiu linearmente com perda da qualidade das misturas de ésteres para as variáveis analisadas (teor de éster, estabilidade oxidativa, índice de peróxido, densidade e cor e aspecto). A melhor qualidade entre as amostras analisadas foi a proveniente do óleo de pequi in natura. Resultado esse, caracteriza o óleo de pequi in natura como uma alternativa de matéria-prima para a produção de biodiesel no território brasileiro.

Palavras-chaves: Óleo residual de pequi, biodiesel, estabilidade oxidativa.

Abstract: *Biodiesel has high biodegradability, low emission of pollutants and its use does not require modifications to existing compression injection engines. However, maintaining the quality of biodiesel is at its most susceptible to oxidative processes during long storage times. Numerous researches have been studying the influence of physicochemical characteristics and the presence of antioxidants in the raw material, in the quality and stability of biodiesel to oxidative processes. Thus, the present study aimed to evaluate the influence of pequi oil quality (Caryocar brasiliense Camb.) submitted to different thermochemical processes in the oxidative stability of biodiesel. It was noted that the gradual increase of the period of exposure of the oil to the cooking process, coincided linearly with loss of quality of the mixture of esters for the variables analyzed (content of ester, oxidative stability, peroxide index, density and color and aspect). The best quality among the samples analyzed was that of the in natura pequi oil. This result characterizes the oil of pequi in natura as an alternative raw material for the production of biodiesel in the Brazilian territory.*

Keywords*: Residual oil of pequi, biodiesel, oxidative stability.*

Universidade Federal do Paraná
[1]carlosdo96@gmail.com, [2]michaelferoldi@gmail.com, [3]pa.cremonez@gmail.com, [4] joel.teleken@ufpr.br

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

1 Introdução

As mudanças climáticas, bem como o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis constituem as forças motrizes que impulsionam as pesquisas e uso de energias renováveis alternativas, especialmente no setor de transporte (NASTERLACK; BLOTTNITZ; WYNBERG, 2014). Em vista disto, várias tecnologias foram desenvolvidas, da mesma forma que inúmeras outras técnicas vêm sendo aperfeiçoadas visando atender as necessidades futuras de combustível para geração de energia (BERGTHORSON; THOMSON, 2015). Dentre inúmeras fontes de combustíveis alternativos extensivamente pesquisadas nas últimas décadas, podemos citar o biodiesel.

O biodiesel é um biocombustível resultante da interação química entre triglicerídeos (presentes nos óleos vegetais e gorduras animais) e um álcool de cadeia curta na presença ou ausência de uma molécula catalisadora. O biodiesel também é descrito como uma mistura de éster metílicos ou etílicos (em função do tipo de álcool metanol ou etanol utilizados em sua síntese). Os principais benefícios desse biocombustível são: (I) alta biodegradabilidade; (II) não toxicidade; (III) baixa emissão de poluentes quando comparado ao diesel derivado do petróleo; e (IV) não exige modificações nos motores de injeção por compressão diesel.

No entanto, a maior suscetibilidade aos processos autoxidativos quando comparado ao diesel petroquímico é um dos principais entraves tecnológicos para um avanço da representatividade do biodiesel na matriz energética mundial.

Segundo Boulifi et al. (2013), a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel tornou-se ao longo do tempo um grande obstáculo para a indústria desse biocombustível. Visando vencer esse obstáculo, o biodiesel á nível industrial vem sendo produzido através de blendas (combinações planejadas de biodiesel de diferentes matérias-primas). Outro procedimento bastante utilizado na síntese de biodiesel é a adição de aditivos químicos com características antioxidantes. No entanto, essas práticas proporcionam um aumento no custo final de produção.

Aproximadamente 70% do custo de produção do biodiesel está relacionado com as matérias-primas utilizadas na síntese.

De acordo Ferrari e Souza (2009), a manutenção da qualidade do biodiesel, necessária para difundir seu uso como combustível alternativo é totalmente dependente do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação.

Dessa forma, a utilização de óleos e gorduras residuais, ou até mesmo matéria-prima lipídica com características antioxidantes naturais pode ser uma alternativa visando a diminuição do custo final da produção e maior eficiência no retardo de processos oxidativos. Visto que, as características físico-químicas do biodiesel são diretamente correlacionadas com as propriedades físico-químicas da matéria-prima utilizada na síntese.

Em vista disto, oleaginosas com elevados percentuais de compostos com características antioxidantes e menor preço de aquisição, podem ser uma alternativa na redução do custo final do biodiesel pois diminuiria o uso de antioxidantes químicos em sua maioria derivados do petróleo. Dentre as inúmeras fontes lipídicas que apresentam compostos antioxidantes e que podem ser utilizadas como matéria-prima na síntese de biodiesel podemos citar o óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*), por apresentar como propriedades físico-químicas um elevado teor lipídico (45% em suas sementes), baixa acidez e elevadas concentração de agentes antioxidantes naturais (CAMARGO et al., 2014; SILVA et al., 2014).

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo, estudar a produção de biodiesel a partir do óleo de pequi avaliando influência da exposição térmica (processo de cocção de batatas) na qualidade das misturas de ésteres metílicos sintetizadas.

2 Materiais e Métodos

2.1 Preparo dos Tubérculos

Para o processo de cocção (fritura) utilizou-se a batata inglesa (*Solanum tuberosum L. cv. Monalisa*) por ser uma das hortaliças com maior valor socioeconômico mundial devido a seu valor nutricional (fonte de carboidratos, sais minerais, vitaminas e antioxidantes) destacado (VITTI et al., 2019).

Os tubérculos foram descascados e cortados em tiras de 5 a 10 centímetro (cm) de comprimento e 1 cm largura. Dimensões essas, geralmente empregadas no processo de cocção de batata em escala industrial.

2.1.1 Processo de Fritura

Para realização dos ensaios de fritura, colocou-se 1 litro do óleo de pequi adquirido de um pequeno produtor de agricultura familiar do estado de Minas Gerais - Brasil em uma frigideira de alumínio em temperatura entre 180 e 200 °C. Durante o processo de fritura retirou-se alíquotas de 60 mL do óleo em diferentes períodos de exposição térmica 0 (material lipídico sem passar pelo processo de fritura), 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas (metodologia adaptada de Feroldi et al., (2017)).

2.2 Transesterificação

Para a síntese da mistura de ésteres, utilizou-se o processo de transesterificação alcalina homogênea, usando 1% v/v da solução catalisadora de metóxido de sódio (de acordo com a massa do material lipídico inicial de 50 gramas). O tempo de reação foi de 60 minutos, sob agitação constante e temperatura 55 ± 1°C, razão molar álcool / óleo de 6:1 (CREMONEZ et al., 2016).

Vale ressaltar que para síntese da solução catalisadora, utilizou hidróxido de sódio P.A -ACS e metanol 99,9% P.A -ACS.

2.2.1 Purificação das misturas de ésteres produzidas

Posteriormente ao processo reacional de transesterificação, separou-se a fase éster da fase glicerínica por decantação. As misturas de ésteres remanescentes foram lavadas com água destilada a uma temperatura de 50 °C durante 15 minutos em agitação constante e posteriormente centrifugadas a 3000 rpm /10 min. Para remoção da umidade e moléculas de álcool ainda presentes, as misturas de ésteres filtradas foram acondicionadas em uma estufa digital com temperatura fixa de 105 ± 5 °C /10 min (CREMONEZ et al., 2016).

3 Caracterização da mistura de ésteres metílicos

3.1 Teor de Éster

Para determinação do teor de ésteres alquílicos das misturas produzidas, utilizou-se um cromatógrafo a gás Perkin Elmer (Clarus 680), equipado com um detector de ionização de

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

chama e coluna capilar (Perkin Elmer - Elite Wax, 30 m x 0,25 mm x 0,5 μm). A temperatura do forno foi fixada entre 160 - 230 °C, a uma taxa aquecimento de 5 °C/min durante 6 minutos. O volume de injeção da amostra foi de 2 μL, no modo split 1:50. A vazão do gás de arraste de 1,5 mL/min de acordo com a norma EN 14103, usando o padrão interno de heptadecanoato de metila (OLIVEIRA; TELEKEN; ALVES, 2020).

O teor de éster foi calculado com o auxílio da Equação 1 segundo a metodologia adaptada de Oliveira, Teleken e Alves (2020).

$$C = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \; x \; VEI}{m} \times 100\% \qquad (1)$$

Onde:
ΣA: soma das áreas de todos os picos;
AEI: área da norma (C17);
CEI: concentração da solução em mg / mL;
VEI: volume da solução em mL;
m: massa da amostra em mg.

3.2 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa das misturas de ésteres sintetizadas foi avaliada utilizando o equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm® - Herisau / Suíça). A análise teve como parâmetro fixo, 3,0 g de amostra, em exposição a temperatura constante de 110 °C com vazão de oxigênio de 10 l / h, de acordo com a norma oficial EN 14112 (CREMONEZ et al., 2016; FEROLDI et al., 2017).

3.3 Índice de Peróxido

Para realização do índice de peróxido das misturas de ésteres produzidas, utilizou-se a metodologia da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1997), com o auxílio da Equação 2 (CREMONEZ et al., 2016).

$$\mathrm{IP} = \frac{(\mathrm{V_1} - \mathrm{V_2}) \times \mathrm{M} \times 1000}{\mathrm{m}} \qquad (2)$$

IP = Índice de Peróxido (meq $1000g^{-1}$);
V_1 = volume de tiossulfato de sódio 0,01 mol / l gasto na titulação da amostra;
V_2 = volume de tiossulfato de sódio 0,01 mol / l gasto na titulação do branco;
M = molaridade da solução de tiossulfato de sódio;
m = peso do óleo ou da gordura em gramas, 1000 = conversão para miliequivalente.

3.4 Densidade

Para determinar a densidade das amostras de ésteres sintetizadas, utilizou-se um densímetro digital (Toledo Mettler, modelo 30PX) com faixa de medição de 0 á 2 kg/m^3 e precisão +/- 0,001 de acordo com o método NBR 14065.

3.5 Cor e Aspecto Visual

As análises foram realizadas através do método visual segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) Resolução Nº 764, de 20 de dezembro de 2018 (ABNT) (2018). Para realização da análise, acondicionou-se 30 mL da mistura de ésteres em uma proveta de vidro e observando cuidadosamente quanto a coloração e limpidez.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

3.6 Análise Estatística

Os resultados obtidos foram analisados utilizando uma regressão linear para análise de variância (ANOVA) com o auxílio do software estatístico ASSISTAT® 7.7 beta.

Vale ressaltar que todos os procedimentos experimentais foram realizados em triplicatas e as análises das variáveis foram realizadas em duplicata. Sendo assim os dados resposta obtidos são as médias aritméticas de 6 dados amostrais.

4 Resultados e discussões

A Tabela 1 evidencia os resultados da caracterização das misturas de ésteres sintetizadas a partir do óleo de pequi in natura, bem como os óleos residuais resultantes do processo de fritura de batatas em diferentes períodos.

Tabela 1. Respostas das variáveis avaliadas nos diferentes períodos de exposição térmica

Tempo de Fritura (h)	**Teor de éster (%)**	**Índice de Peróxido (meq / Kg)**	**Período de Indução (h)**	**Massa específica (Kg/m^3)**
0	97,13	1,78	6,19	874,55
1	89,47	1,83	5,57	873,35
2	89,03	2,30	5,05	874,45
3	89,20	2,40	4,37	875,40
4	87,99	2,60	3,42	875,85
5	86,04	2,91	3,06	878,85
6	89,07	3,10	2,90	879,40

Fonte: Autoria própria (2020).

4.1 Teor de Éster

De acordo com a Tabela 1, percebe-se que o teor de éster das misturas proveniente dos materiais lipídicos após a exposição térmica durante o processo de fritura, variaram de 97,13 - 86,04%. Tais resultados demostram que o estado degradativo da matéria-prima está diretamente correlacionado a conversão dos triglicerídeos em ésteres.

Segundo os resultados apresentado na Tabela 1, a mistura de ésteres a partir do óleo de pequi in natura evidenciou o maior teor de éster em sua composição (97,13%). Resultado esse, superior ao limite mínimo de 96,5% estabelecido entre as maiores normatizações reguladoras da qualidade do biodiesel mundiais, entre elas: a do Brasil, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, da Europa, Comitê Europeu de Normalização - EN, e dos EUA, American Society for Testing and Materials - ASTM (BARABÁS; TODORUȚ, 2011).

Esse maior teor de éster evidenciado na mistura a partir do óleo de pequi in natura foi possível em decorrência de: (I) menor presença de ácidos graxos livres (em função de uma menor degradação termoxidativa); (II) maior presença de agente antioxidantes tais como os carotenoides na matéria-prima (ASCARI; TAKAHASHI, BOAVENTURA 2013).

Uma vez que, a cadeia dos ésteres metílicos “herdam” as características físico-químicas da matéria-prima utilizada na síntese, quanto menor a presença de ácido graxos

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

livres (um dos parâmetros que sinaliza a degradação lipídica) na matéria-prima, maior a possibilidade de conversão dos triglicerídeos em ésteres. A redução no teor de éster (86,04 - 89,47 %) a qual foi evidenciada nas misturas produzidas tendo como matéria-prima os óleos de pequi residuais após a exposição ao processo de fritura nos diferentes períodos estudados. Teores de ésteres esses inferiores ao percentual mínimo de conversão (96,5%) exigido pelos órgãos de fiscalização, sendo assim, não alcançando o padrão das normatizações para ser considerado biodiesel, denominando-as como misturas de ésteres.

De acordo com Borjes et al., (2014), os triglicerídeos presentes nos óleos são suscetíveis a inúmeras reações durante o processo de fritura, causando deterioração e promovendo um aumento no número de ácidos graxos livres no óleo.

Os menores teores de ésteres evidenciados nas misturas usando os óleos de pequi residuais em comparação ao teor obtido usando o óleo de pequi in natura, pode ser justificado em decorrência a degradação do material lipídico devido ao estresse térmico durante o processo de cocção das batatas que são constituídas por aproximadamente 79% de água (SUINAGA; PEREIRA, 2015). Umidade qual quando exposta a elevada temperatura favorecem o processo de oxidação e consequentemente degradação do material lipídico.

Segundo Freire; Mancini-filho e Ferreira (2013), as mudanças químicas que ocorrem no óleo durante o processo de fritura podem ser resumidas em dois tipos de reações: (I) hidrólise ou reações hidrolíticas as quais são catalisadas pela ação do calor e umidade, formando ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol; e (II) auto-oxidação lipídica associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas, triacilglicerol dimérico, polimérico, epóxidos e compostos voláteis e não voláteis. Compostos indesejáveis (ácido graxos livres, sabão) os quais, dificultam o processo de separação do biodiesel da glicerina, favorecendo a redução da eficiência do processo na conversão dos triglicerídeos em ésteres (BANKOVIC-ILIĆ et al., 2012). A permanência desses compostos indesejáveis no biodiesel aumenta sua suscetibilidade a processo degradativo, favorecendo alterações nas características físico-químicas e consequentemente diminuindo a qualidade e eficiência no processo de combustão do biodiesel.

4.2 Densidade

Na Tabela 1, observou-se que os resultados referentes as análises da densidade das misturas de ésteres produzidas (873,85 - 879,25 kg/m^3) ficaram dentro do limite (850 - 900 kg/m^3) estabelecido pelos órgãos fiscalizadores ANP, ASTM e EN.

Quando comparada a densidade das misturas de ésteres produzidas no referido trabalho com a densidade das principais fontes lipídicas (Tabela 2) citado por BARABÁS; TODORUȚ, (2011), percebeu-se: (I) Uma densidade inferior aos ésteres metílicos proveniente do óleo de algas; (II) Densidade mais próxima ao diesel petroquímico em comparação com o óleo de soja (principal matéria-prima atualmente utilizada na síntese de biodiesel a nível industrial). Característica essa evidenciada no biodiesel a partir do pequi de extrema importância, uma vez que a densidade do biodiesel é uma das propriedades que está diretamente relacionada com a injeção de combustível na câmara de combustão.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

Tabela 2. Densidade de alguns ésteres metílicos a partir de diferentes fontes lipídicas

Fonte lipídica	Densidade (kg/m^3)
Algas	879
Canola	883 - 888
Milho	884
Algodão	874 - 884
Óleo de peixe	850
Óleo de Pinhão manso	870 - 880
Óleo de palma	864 - 870
Óleo de Colza	880
Óleo de açafrão	880
Girassol	878 - 884
Soja	885
Sebo	876 - 887
Óleo residual de cozinha	920

Na Tabela 1 nota-se uma diminuição na densidade nas mistura de ésteres proveniente do óleo de pequi sem passar pelo estresse térmico (tempo zero), quando comparado com a mistura de ésteres tendo como matéria-prima o mesmo material graxo residual após uma hora de fritura (874,55; 873,35 kg/m^3 respectivamente). Tal fato teoricamente aconteceu em decorrência da volatilização de compostos carotenóides presentes na matéria-prima. Uma vez que os carotenóides são mais voláteis que os triglicerídeos (FRATIANNI et al., 2010). Em contra partida, a densidade das misturas de ésteres provenientes dos óleos residuais de pequi referentes aos tempos de fritura de 2, 3, 4, 5 e 6 horas apresentaram um aumento linear (874,45; 875,40; 875,85; 878,85; 879,40 kg/m^3 respectivamente). Resultado esse em decorrência do avanço do estado degradativo do material lipídico o qual contribui para a formação de compostos não voláteis bem como produtos secundários resultantes do processo de degradação termoxidativa, os quais normalmente permanecem no óleo, e contribuem para o aumento do peso molecular do material lipídico e consequentemente da sua respectiva mistura de ésteres (CORSINI et al., 2008). A Figura 1 evidencia graficamente a evolução da densidade das misturas de ésteres sintetizadas em relação ao aumento no tempo de exposição da matéria-prima ao processo de fritura das batatas.

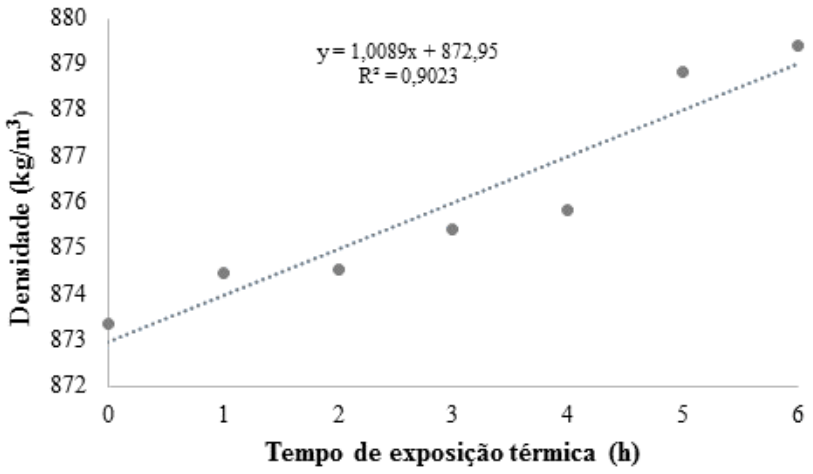

Figura 1. Evolução da densidade das misturas de ésteres sintetizadas em relação ao tempo de exposição da matéria-prima ao processo de fritura

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

De acordo com a Figura 1, nota-se que o aumento da densidade das misturas de ésteres produzidas no referido estudo foi diretamente proporcional ao período de exposição térmica da matéria-prima lipídica durante o processo de fritura. Resultado esse comprova que a densidade do biodiesel está diretamente correlacionada com o peso molecular das estruturas que a compõem a qual é dependente da característica físico-química e estado degradativo do material lipídico utilizado como matéria-prima.

4.3 Índice de Peróxido

O índice de peróxido não é um dos parâmetros presentes nas normas atuais dos principais órgãos de normatização e controle de qualidade do biodiesel no cenário mundial (American Society for Testing and Materials - ASTM, na Europa, Normas Europeias - EN e *Agência Nacional do Petróleo*, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP no Brasil). No entanto, essa técnica fornece indícios do estado degradativo do material lipídico e consequentemente seus respectivos ésteres sintetizados. Uma vez que, o aparecimento dos compostos peróxidos estão correlacionados ao estado degradativo dos triglicerídeos. Dessa forma, quanto maior o índice de peróxido maior a degradação da mistura de ésteres.

Nota-se na Tabela 1 que as misturas de ésteres sintetizadas apresentaram um aumento gradativo no índice de peróxido (1,78 - 3,10 meq/ kg) nos intervalos de tempo analisados. Fato esse que correlacionou-se com o aumento da exposição ao estresse térmico em função do processo de fritura. Nesse contexto, a Figura 2 evidencia o resultado médio da evolução do índice de peróxido nas misturas de ésteres em função do tempo de exposição térmica da matéria-prima durante o processo de fritura.

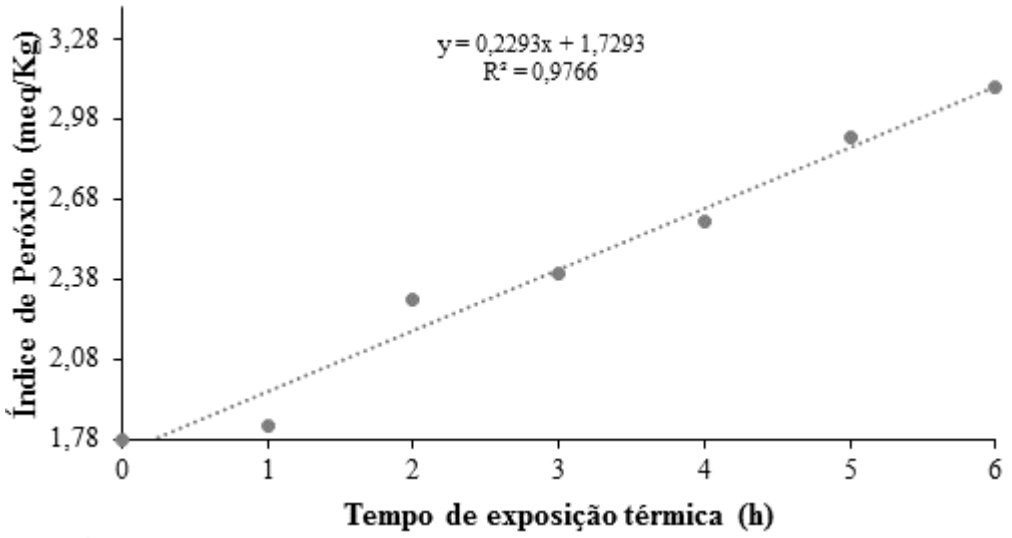

Figura 2. Índice de peróxido em relação nas misturas de ésteres em função do tempo de exposição térmica

De acordo com a Figura 2, a mistura de ésteres proveniente do óleo de pequi in natura apresentou o menor índice de peróxido, resultado esse possivelmente devido ao menor estado degradativo e maior presença de agentes oxidantes na matéria-prima.

O processo de exposição a elevadas temperaturas, reduz a qualidade do material lipídico em função da evolução do processo degradativo e consequentemente aparecimento de compostos poliméricos os quais posteriormente oxidam a peróxidos. Os peróxidos quando degradados levam a formação aldeídos, cetonas dentre outros compostos de baixa massa molecular que são “herdado” ao biodiesel produzido.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

Visto que, o biodiesel herda as características físico-químicas do material lipídico utilizado na sua síntese os ácidos graxos livres, dieno e trieno conjugado (compostos primários), que são oxidados para formar o hidroperóxidos (compostos químicos secundários transitórios), refletem-se temporariamente no valor de peróxido da amostra (CASAL et al., 2010). Assim, a formação de hidroperóxido pode estar relacionada com a suscetibilidade à oxidação de ácidos graxos, bem como os níveis de antioxidantes e estado degradativo do material lipídico utilizado como matéria-prima. De acordo com Sorate; Bhale (2015), biodiesel com baixa estabilidade é mais suscetível a um possível aumento no índice de peróxido, viscosidade, índice de iodo, acidez, bem como formação de goma durante o período de estocagem nos tanques. Sendo assim, a oxidação das cadeias dos ésteres é a principal causa da degradação de biodiesel devido à formação de hidroperóxido que são mais tarde decompostas em uma variedade de subprodutos tais como aldeídos, cetonas, ácido carboxílico, oligômeros, gomas, sedimentos, etc.

Assim, o índice de peróxido pode ser considerado uma alternativa indireta de avaliação do nível de oxidação de óleos, gorduras e derivados (FATTAH et al., 2014; JAIN; SHARMA, 2010). Visto que, as especificações de controle de qualidade do biodiesel não estabelecem um limite para o índice de peróxido, assim, sua análise é executada para fins de maiores dados referente a qualidade do biodiesel produzido.

4.4 Período de Indução

As misturas de ésteres sintetizadas no referido trabalho, não alcançaram o padrão de qualidade mínimo do período de indução (que caracteriza a estabilidade ao processo oxidativo de 8 horas) estabelecido pela norma europeia EN 14112, atual referência para essa análise em território brasileiro. Resultado esse esperado, uma vez que no cenário brasileiro atual de produção do biodiesel, dificilmente o biodiesel produzido nas plantas industriais alcança estabilidade de 8 horas aos processos oxidativos. Devido a isso, as indústrias de produção de biodiesel utilizam agentes antioxidantes em sua maioria sintéticos e derivados do petróleo (butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), no intuito de aumentar a estabilidade ao processo oxidegradativo aeróbico e alcançar a norma padrão de qualidade estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.

Observou-se na Tabela 1, que o maior período de indução, foi evidenciado na misturas de ésteres sintetizada a partir do óleo de pequi in natura (6,19 h) possivelmente em decorrência: (I) maior presença de agentes antioxidantes naturais tais como os grupos fenólicos doadores de oxigênio β-carotenos; (II) menor estado degradativo (termoxidativo) do material lipídico e consequentemente menor concentração de ácidos graxos presentes na matéria-prima. Uma vez que tal material lipídico não passou pelo processo degradação térmica durante o procedimento de fritura desencadeando uma relação inversamente proporcional entre o período de indução e tempo de exposição térmica.

Quanto maior o tempo de exposição ao processo térmico (0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas de frituras), menor o período de indução das misturas de ésteres produzidas (6,19; 5,57; 5,05; 4,37; 3,42; 3,06 e 2,9 h) respectivamente. Esse resultado é devido a aceleração do processo de oxidação e degradação do material lipídico, bem como formação de compostos, promovido pelo aquecimento elevado. A Figura 3 demostra a relação entre o tempo de fritura e o período de indução (PI) em horas, obtidos a partir da mistura de ésteres de óleo de pequi.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

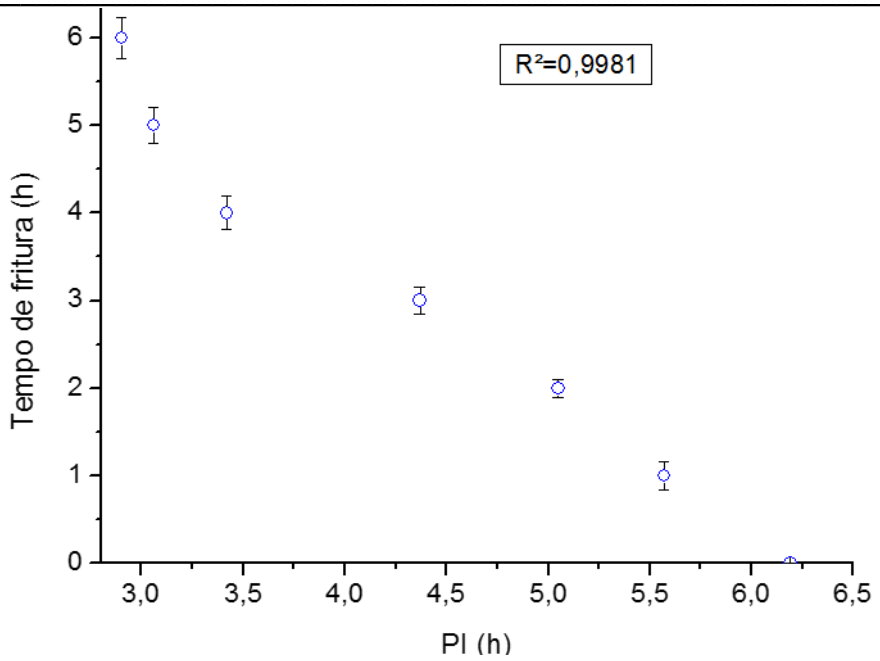

Figura 3. Relação do tempo de fritura com período de indução nos tratamentos estudados

A partir da Figura 3, nota-se uma relação de proporcionalidade entre o tempo de degradação térmica da matéria-prima e a instabilidade a processos oxidativos de seus respectivos biodieseis. De acordo com Achir et al. (2010), a exposição de materiais lipídicos à altas temperaturas proporciona primeiramente a diminuição dos compostos carotenoides e antioxidantes naturais presentes através da volatilização devido a sua instabilidade a elevadas temperaturas. Perda a qual, geralmente caracterizada pela mudança na coloração do material lipídico e consequentemente seus respectivos biodieseis.

Vale ressaltar que a mudança na coloração (mudando de uma cor laranja-avermelhada para uma tonalidade ligeiramente amarela) do material lipídico e biodiesel em decorrência a exposição durante o processo de fritura foi visualmente evidenciada (Figura 4).

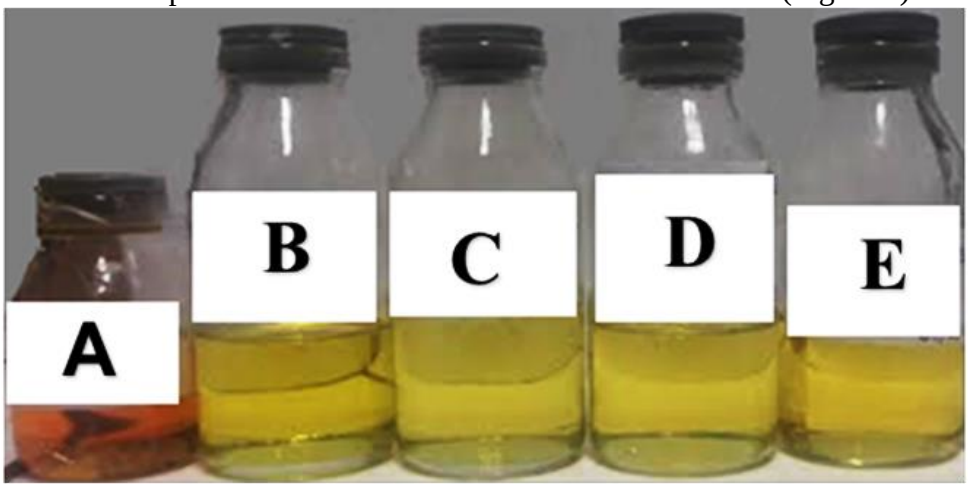

Figura 4. Perda de compostos antioxidantes em decorrência a exposição térmica durante o processo de fritura

A) Mistura de éster a partir do óleo de pequi in natura; B) Mistura de éster de óleo de pequi com 1h de exposição ao processo de fritura; C) Mistura de éster proveniente do óleo de pequi com 2h de exposição ao processo de fritura; D) Mistura de éster tendo como matéria-prima o óleo de pequi após 3h de exposição ao processo de fritura; E) Mistura de éster proveniente do óleo de pequi após 4h de exposição ao processo de fritura.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

Uma mudança na coloração do óleo de pequi após o processo de fritura também foi verificada por Rodrigues et al. (2013). A mudança na pigmentação é proveniente da diminuição e/ou degradação dos carotenóides responsáveis pela sua coloração característica.

De acordo com Borjes et al. (2014), compostos voláteis podem ser formados e removidos através de vaporização durante a degradação lipídica devido a maior suscetibilidade a decomposição devido aos processos de termoxidação e fotoxidação quando comparados aos triglicerídeos. Por outro lado, quando comparamos os períodos de induções das misturas de ésteres sintetizadas no referido trabalho com algumas oleaginosas citadas na literatura, notou-se que o éster proveniente do óleo de pequi in natura foi superior ao biodiesel de pequi, algodão, colza, pinhão manso, mamona e girassol e soja convencional encontrado na literatura (Tabela 3). Resultado significativo uma vez que a principal matéria-prima para a síntese de biodiesel no Brasil ainda é o óleo de soja (65%) (MME, 2018).

Tabela 3. Comparativo do período indução de biodieseis de algumas matérias-primas brasileiras

Matéria-prima	**Tempo de indução (h)**	**Autor**
Pequi in natura	4,50	Silva et al. (2014)
Soja convencional	1,0 – 4,0	Santos et al. (2013)
Algodão	4,90	Fernandes et al. (2012)
Colza	2,0	Santos et al. (2013)
Pinhão - Manso	3,23	Santos et al. (2013)
Mamona	6,0	Santos et al. (2013)
Girassol	1,73	Santos et al. (2013)

Ao compararmos o índice de peróxido com o período de indução, notou-se resultados inversamente proporcionais.

Na Figura 5 evidencia graficamente uma correlação inversamente proporcional de tendência linear entre o índice de peróxido e o período de indução para os biodieseis a partir do óleo de pequi sintetizados em função do tempo de aquecimento. Esse resultado reforça que o estado degradativo bem como, a presença de compostos de característica antioxidante na matéria-prima utilizada na transesterificação metílica alcalina, influencia diretamente na estabilidade e resistência aos processos oxidativos aeróbicos da mistura de ésteres sintetizada.

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

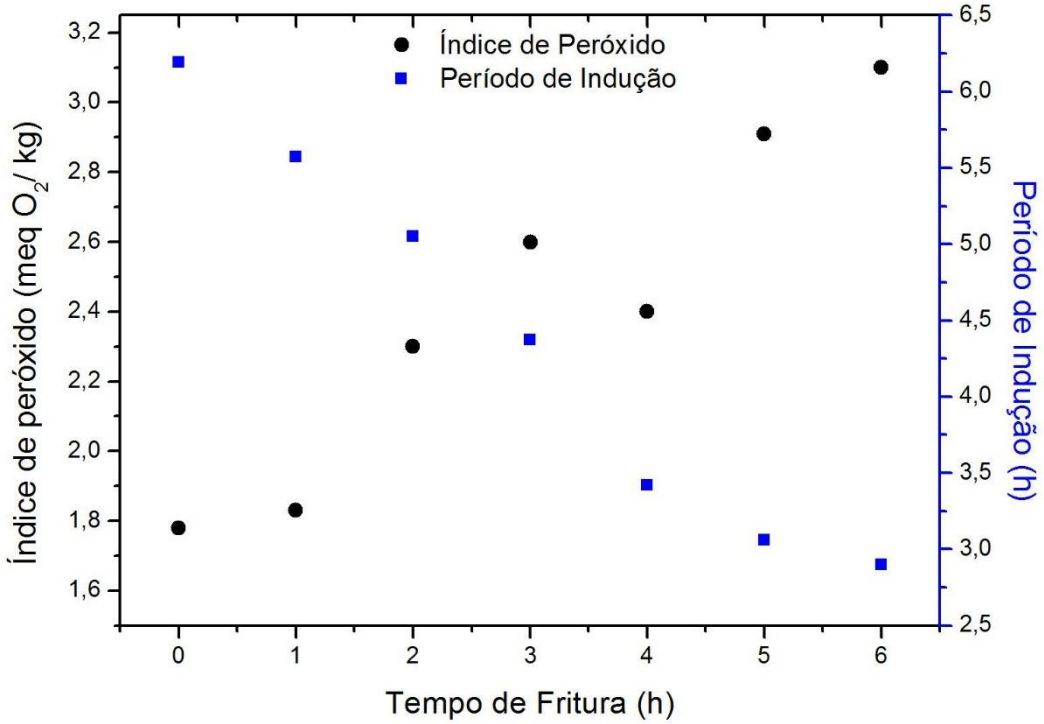

Figura 5. Relação entre o índice de peróxido e o período de indução, em função do tempo de aquecimento de óleo de pequi

5 Conclusão

Conclui-se com o referido trabalho que o óleo de pequi in natura nas variáveis analisadas demostrou-se uma alternativa em potencial para a síntese de mistura de éster via transesterificação metílica alcalina uma vez que alcançaram as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP, Comitê Europeu de Normalização – EN, American Society for Testing and Materials - ASTM de controle de qualidade.

O biodiesel a partir do óleo de pequi in natura apresentou um teor de éster de 97% resultado superior ao teor de éster (96,5%) estabelecido pelos órgãos de controle de qualidade.

Conclui-se também que a estabilidade oxidativa do biodiesel de pequi foi superior a estabilidade dos biodieseis das principais matérias-primas pesquisada no Brasil.

Constatou-se uma correlação gradual linear diretamente proporcional entre o tempo de exposição térmica do óleo de pequi durante o processo de cocção de batatas com diminuição da qualidade dos biodieseis sintetizados para as análises estudadas.

Deste modo, trabalhos futuros estudarão a utilização blendas do biodiesel a partir do óleo de pequi in natura com o biodiesel de óleo de soja no intuito de melhorar a estabilidade oxidativa durante o armazenamento das misturas ésteres remanescente sem adição de com composto químicos antioxidantes, diminuindo assim o custo final de produção e aumentando o percentual de representatividade do biodiesel na matriz energética brasileira.

Referências

ACHIR, N.; RANDRIANATOANDRO, V. A.; BOHUON, P.; LAFFARGUE, A.; AVALLONE, S. Kinetic study of -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**. 112, 349-361 p. 2010. https://doi.org/10.1002/ejlt.200900165

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

AOAC – Association of Official Analitical Chemists. **Official methods of analysis**, fifteen 1997; ed. Editorial Board, Washington.

ASCARI, J.; TAKAHASHI, J. A.; BOAVENTURA, M. A. D. The phytochemistry and biological aspects of Caryocaraceae family. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 5, n. 2, p.293-308, 2013. https://doi.org/10.1590/S1516-05722013000200019

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **Resolução N° 764**: Especificações dos combustíveis de referência utilizados nos ensaios de avaliação de consumo de combustível e de emissões veiculares para a homologação de veículos automotores novos. 245 ed. 2018. 10 p. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56416199/do1-2018-12-21-resolucao-n-764-de-20-de-dezembro-de-2018-56416135. Acesso em: 15 mar. 2020.

BANKOVIC-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. BIODIESEL production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.**16, p. 3621-3647, 2012. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002

BARABÁS, I.; TODORUȚ, I. Biodiesel Quality, Standards and Properties, Biodiesel. In: MONTERO, G.; STOYTCHEVA, M. **Quality, Emissions and By-Products.** România: Intechopen, 2011. p. 28. Disponível em: https://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products/biodiesel-quality-standards-and-properties. Acesso em: 16 mar. 2020.

BERGTHORSON, J. M.; THOMSON, M. J. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. **Renewableand Sustainable Energy Reviews**. v. 42, p.1393-1417, 2015. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.034

BORJES, L. C.; CECON, G.; SILVA, A. P. B. Análise da degradação do óleo de fritura de restaurantes comerciais do centro de Chapecó-SC. **Demetra,** v. 9, n. 3, p.833-848, 28 set. 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.12957/demetra.2014.8516

BOULIFI, N. E.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. **Renewable Energy**. v.53, p.141-147, 2013. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.11.005

CAMARGO, M. P.; ESTEVAM, A.; FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A. A cultura do pequi (*Caryocar brasiliense Camb.)* na recuperação de áreas degradas e como alternativa para a produção de biodiesel no Brasil. **Journal of Agronomic Sciences. v.**3, n. Especial. p.180-192, 2014.

CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. Food and Chemical Toxicology. v. 48, p.2972-2979, 2010. https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.036

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. Quím. Nova. v.31, p.956-961, 2008. https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500003

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; OLIVEIRA, C. J.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. W.; DIETER, J.; SAMPAIO, S. C.; BORSATTO, D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. **Industrial Crops And Products**. v. 89, p.135-140, out. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.004

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

OLIVEIRA, C. J; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J. Catalytic efficiency of the eggshell calcined and enriched with glycerin in the synthesis of biodiesel from frying residual oil. **Environmental Science And Pollution Research**. 11 mar. 2020. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08272-8

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstock's. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.30, p.356-370, 2014. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.026

FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MUNOZ, R. A. A.; TERRONES, M. G. H. Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p.658-661, jul. 2012. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.067

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A.; OLIVEIRA, C. J.; ESTEVAM, A.; MEIER, T. W.; TELEKEN, J. G. Oxidative stability of biodiesel blends derived from waste frying oils. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 39, n. 3, p.375-378, 6 jul. 2017. http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v39i3.29406.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p.106-111, 2009. http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100020

FRATIANNI, A.; CINQUANTA, L.; PANFILI, G. Degradation of carotenoids in orange juice during microwave heating. **LWT - Food Science and Technology,** v. 43, p.867-871, Jul. 2010. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.011

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, n. 3, p.353-358, jun. 2013. https://doi.org/10.1590/S1415-52732013000300010

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14, p.667-678, 2010. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.011

MME, Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional 2018 | ano base 2017.** Brasília – DF: 2018. 294p. http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-419/BEN2018__Int.pdf

NASTERLACK, T. BLOTTNITZ, V. H.; WYNBERG, R. Are biofuel concerns globally relevant? Prospects for a proposed pioneer bioethanol project in South Africa. **Energy for Sustainable Development**. v.23, p.1-14, 2014. https://doi.org/10.1016/j.esd.2014.06.005

RODRIGUES, M. L.; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R.; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética da degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**. v.43, p.1509-1515, 2013. https://doi.org/10.1590/S0103-84782013000800027

SANTOS, E. M.; PIOVESAN, N.; BARROS, E. G.; MOREIRA, M. A. Low linolenic soybeans for biodiesel: Characteristics, performance and advantages. **Fuel**. v.104, p.861-864, 2013. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.014

SILVA, T. A.; ASSUNÇÃO, M. N.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; BATISTA, A. C. F. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense Camb.*): Production and

Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá - ISSN 1517-8048
DOI: 10.4025/revtecnol.v29i2.52445

thermogravimetric studies. **Fuel**. v.136, p10-18, 2014. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.035

SORATE, K. A, BHALE, P. V, Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.41, p.777-798, 2015. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.079

SUINAGA, F. A.; PEREIRA, A. S. **Sistema de Produção da Batata.** 2. ed.: Cnptia Embrapa, 2015. 252 p. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/132923/1/Sistema-de-Producao-da-Batata.pdf. Acesso em: 18 mar. 2020.

VITTI, M. C. D.; PRECZENHAK, A. P.; CALABONI, C.; KLUGE, R. A. Atividade enzimática e conteúdo fenólico em batatas minimamente processadas influenciados pela aplicação de antioxidantes. **Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha**, Postcosecha, S.C., México, p.102-115, 2019.