



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**EMANUELLE FERNANDES BRAGA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE  
CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius L.*) UTILIZANDO ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS  
E NATURAIS**

**FORTALEZA**

**2023**

EMANUELLE FERNANDES BRAGA

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE  
CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius L.*) UTILIZANDO ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E  
NATURAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B793a Braga, Emanuelle Fernandes.  
Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) utilizando antioxidantes sintéticos e naturais / Emanuelle Fernandes Braga. – 2023.  
83 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Maria Alexandra Rios.

1. Biodiesel. 2. Óleo de cártamo. 3. Estabilidade oxidativa. I. Título.

CDD 620.1

---

EMANUELLE FERNANDES BRAGA

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE  
CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius L.*) UTILIZANDO ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E  
NATURAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 27/06/2023

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Luciana Medeiros Bertini  
Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN)

A Deus.

Aos meus pais Magno e Kátia.

## **AGRADECIMENTOS**

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

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra Rios, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna e Prof<sup>a</sup>. Dr. Luciana Medeiros Bertini pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Às minhas colegas de laboratório, pelas contribuições na parte experimental e pela parceria: Jessica Porfirio e Luana Damasceno.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas, em especial ao Helson Neres, que me acompanha desde a graduação.

À minha família, por todo apoio e suporte durante todos os meus anos de estudo.

Ao João Pedro, pela parceria.

À Deus.

“A questão não é se somos capazes de mudar,  
mas se estamos mudando rápido o bastante.”  
(ANGELA MERKEL).

## RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável e não tóxico, resultado da reação de transesterificação, a partir de óleos vegetais. Em 2019, 68% do biodiesel oferecido no Brasil foi produzido a partir do óleo de soja, no entanto, problemas como irregularidade das chuvas e das temperaturas, comuns no Brasil, impactam as lavouras de soja, sendo responsáveis por baixos rendimentos, abalando diretamente a economia. Nesse contexto, o óleo de cártamo vem sendo desenvolvido no semiárido nordestino, devido às sua característica de resistência às adversidades climáticas, especialmente estiagens, visto que suas raízes são profundas e se adaptam a temperaturas elevadas. No entanto, como a desvantagem do biodiesel de cártamo é a sua baixa estabilidade oxidativa, é necessário a utilização de antioxidantes, possibilitando o seu armazenamento a longo prazo. Dessa forma, objetivo desse trabalho foi estudar o processo de produção do biodiesel a partir do óleo de cártamo em escala laboratorial, caracterizá-lo por meio dos parâmetros físico-químicos (índice de acidez, densidade e viscosidade), do RMN  $^1\text{H}$ , teor de ésteres obtido por cromatografia gasosa, e em especial, avaliar a sua estabilidade oxidativa quando adicionado os antioxidante sintéticos: BHT e DMP-30 e os antioxidantes naturais produzidos a partir da casca da castanha de caju: LCC natural e LCC técnico. Para a obtenção do biodiesel, foi realizada uma reação de transesterificação em duas etapas, e em seguida, as amostras foram dopadas com os possíveis potenciais antioxidantes, para verificar a estabilidade oxidativa das amostras por meio do método Rancimat e da técnica UV-Vis. Dessa forma, conclui-se que o biodiesel de cártamo apesar de atender aos requisitos de densidade, viscosidade e índice de acidez, ainda precisa da adição de antioxidantes para ficar dentro do limite de estabilidade oxidativa estabelecido pela ANP. Na caracterização estrutural, a ressonância magnética nuclear apontou uma conversão de 95,5%, enquanto a cromatografia gasosa constatou uma conversão de 97,78%. O DMP-30 foi o antioxidante que obteve uma maior melhora na estabilidade oxidativa, superando o antioxidante de uso comercial, BHT. Já os antioxidantes naturais não apresentaram mudanças significativas nas concentrações estudadas. Também foi mostrado que com a utilização da técnica do UV-Vis foi possível distinguir as bandas de oxidação das amostras oxidadas da não-oxidada, pois quanto maior a estabilidade oxidativa pelo método Rancimat, menor é o pico de absorbância. Portanto, a técnica de absorção UV-Vis pode ser aplicada para monitorar quantitativamente a degradação oxidativa do biodiesel de forma rápida e prática.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Óleo de Cártamo. Estabilidade Oxidativa

## ABSTRACT

Biodiesel is a renewable and non-toxic fuel, resulting from the transesterification reaction from vegetable oils. In 2019, 68% of the biodiesel offered in Brazil was produced from soy oil, however, problems such as irregular rainfall and temperatures, common in Brazil, impact soy crops, being responsible for low yields, directly affecting the economy. In this context, safflower oil has been developed in the northeastern semi-arid region, due to its characteristic of resistance to climatic adversities, especially droughts, since its roots are deep and adapt to high temperatures. However, as the disadvantage of safflower biodiesel is its low oxidative stability, it is necessary to use antioxidants, allowing its long-term storage. Thus, the objective of this work was to study the biodiesel production process from safflower oil on a laboratory scale, to characterize it by means of physical-chemical parameters (acidity index, density and viscosity),  $^1\text{H}$  NMR, esters content by gas chromatography, and in particular, to evaluate their oxidative stability when added the synthetic antioxidants: BHT and DMP-30 and the natural antioxidants produced from the cashew nut shell: natural CNSL, technical CNSL. To obtain biodiesel, a two-step transesterification reaction was carried out, and then the samples were doped with possible antioxidant potentials, to verify the oxidative stability of the samples using the Rancimat method and the UV-Vis technique. Thus, it is concluded that safflower biodiesel, despite meeting the requirements for density, viscosity and acidity index, still needs the addition of antioxidants to stay within the limit of oxidative stability established by the ANP. In the structural characterization, nuclear magnetic resonance showed a conversion of 95.5%, while gas chromatography showed a conversion of 97.78%. DMP-30 was the antioxidant that achieved the greatest improvement in oxidative stability, surpassing the commercially available antioxidant, BHT. The natural antioxidants, however, did not present significant changes in the concentrations studied. It was also shown that with the use of the UV-Vis technique it was possible to distinguish the oxidation bands of the oxidized samples from the non-oxidized one, since the greater the oxidative stability by the Rancimat method, the smaller the absorbance peak. Therefore, the UV-Vis absorption technique can be applied to quantitatively monitor the oxidative degradation of biodiesel in a fast and practical way.

**Keywords:** *Biodiesel. Safflower Oil. Oxidative Stability*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Matriz energética brasileira 2022.....	18
Figura 2	– Evolução do marco legal do biodiesel.....	21
Figura 3	– Imagens das plantas de cártamo e suas sementes.....	24
Figura 4	– Cromatograma padrão de biodiesel, obtido por CG.....	33
Figura 5	– Possíveis transições eletrônicas durante a excitação de uma molécula.....	35
Figura 6	– Atribuição dos hidrogênios no espectro do RMN <sup>1</sup> H do óleo de linhaça.....	36
Figura 7	– Mecanismo de ação de antioxidantes primários.....	41
Figura 8	– Estrutura molecular do BHT.....	42
Figura 9	– Estrutura molecular do DMP-30.....	43
Figura 10	– Estrutura química do ácido anacárdico (esquerda) e do cardanol (direita).....	45
Figura 11	– Esquema básico de funcionamento do Rancimat.....	47
Figura 12	– Separação do biodiesel de cártamo e da glicerina.....	53
Figura 13	– Lavagem do biodiesel de cártamo.....	53
Figura 14	– Resumo da metodologia para a produção do biodiesel de cártamo.....	54
Figura 15	– Esquema do sistema de oxidação.....	59
Figura 16	– Montagem do sistema de oxidação.....	59
Figura 17	– Equipamento UV-Vis utilizado para as análises.....	60
Figura 18	– Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de cártamo.....	63
Figura 19	– Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel de cártamo.....	64
Figura 20	– Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel de cártamo 50%.....	65
Figura 21	– Espectro de RMN <sup>1</sup> H de biodiesel de cártamo 80%.....	66

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Produção regional de biodiesel em 2020.....	22
Gráfico 2	– Participação de matérias-primas para a produção de biodiesel em 2020.....	23
Gráfico 3	– Curva Rancimat para o biodiesel puro e suas formulações com BHT, DMP-30, LCC Técnico e LCC Natural, 1000 mg/kg cada.....	69
Gráfico 4	– Absorbância por comprimento de onda. Comparação entre os picos de oxidação do biodiesel.....	72
Gráfico 5	– Espectros de absorvância de WSO e WSB para diferentes tempos de aquecimento a 100 °C.....	73
Gráfico 6	– Absorbância por comprimento de onda, comparação entre as amostras em estudo.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades físico-químicas do óleo de cártamo.....	25
Tabela 2	– Composição do óleo de cártamo.....	26
Tabela 3	– Parâmetros das especificações do biodiesel prevista pela Resolução ANP nº 920 de 04/04/2023.....	28
Tabela 4	– Análise RMN <sup>1</sup> H do óleo de linhaça.....	36
Tabela 5	– Lista de reagentes.....	49
Tabela 6	– Lista de equipamentos.....	50
Tabela 7	– Propriedades físico-químicas do óleo de cártamo e do biodiesel produzido.....	61
Tabela 8	– Parâmetros para o cálculo da conversão do biodiesel de cártamo pelo espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	65
Tabela 9	– Parâmetros para o cálculo da conversão do biodiesel de cártamo 50% pelo espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	66
Tabela 10	– Parâmetros para o cálculo da conversão de biodiesel de cártamo 80% pelo espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	67
Tabela 11	– Comparação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais diversos.....	68
Tabela 12	– Comparação entre os períodos de indução (PI) das amostras analisadas no Rancimat.....	70
Tabela 13	– Comparação entre os resultados do Rancimat e do UV-Vis para identificar a eficiência dos antioxidantes analisados.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOGAS	Associação Brasileira do Biogás
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BEN	Balanco Energético Nacional
CG	Cromatografia Gasosa
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	Norma Europeia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
MME	Ministério de Minas e Energias
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
PIB	Produto Interno Bruto
RANP	Resolução ANP
REN	Redes Energéticas Nacionais
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UV-vis	Espectroscopia UV/visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	16
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3.1</b>	<b>Energias renováveis</b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>Biodiesel</b> .....	19
<b>3.3</b>	<b>Panorama do biodiesel no Brasil e no mundo</b> .....	20
<b>3.4</b>	<b>Óleo de cártamo</b> .....	24
<b>3.5</b>	<b>Parâmetros da qualidade do biodiesel</b> .....	28
<b>3.5.1</b>	<i>Densidade</i> .....	29
<b>3.5.2</b>	<i>Viscosidade Cinemática</i> .....	30
<b>3.5.3</b>	<i>Índice de Saponificação</i> .....	31
<b>3.5.4</b>	<i>Índice de Acidez</i> .....	31
<b>3.6</b>	<b>Métodos de caracterização estrutural do óleo e do biodiesel</b> .....	32
<b>3.6.1</b>	<i>Cromatografia a gás</i> .....	32
<b>3.6.2</b>	<i>Espectroscopia ultravioleta visível</i> .....	34
<b>3.6.3</b>	<i>Ressonância magnética nuclear</i> .....	35
<b>3.7</b>	<b>Estabilidade oxidativa</b> .....	37
<b>3.8</b>	<b>Antioxidantes</b> .....	39
<b>3.8.1</b>	<i>Mecanismos de oxidação</i> .....	41
<b>3.8.2</b>	<i>BHT</i> .....	42
<b>3.8.3</b>	<i>DMP-30</i> .....	42
<b>3.8.4</b>	<i>Líquido da casca da castanha de caju (LCC)</i> .....	43
<b>3.9</b>	<b>Rancimat</b> .....	46
<b>3.10</b>	<b>Teste de oxidação acelerada</b> .....	47
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	49
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	49
<b>4.2</b>	<b>Equipamentos</b> .....	50
<b>4.3</b>	<b>Produção do biodiesel de cártamo</b> .....	50
<b>4.4</b>	<b>Caracterização físico-química do óleo vegetal e do biodiesel de cártamo</b> .....	54

4.4.1	<i>Índice de acidez</i> .....	54
4.4.2	<i>Índice de saponificação</i> .....	55
4.4.3	<i>Massa específica e viscosidade cinemática</i> .....	55
4.4.4	<i>RMN</i> .....	56
4.4.5	<i>Teor de ésteres (Cromatografia a gás)</i> .....	57
4.5	<b>Estabilidade oxidativa (Rancimat)</b> .....	57
4.6	<b>Sistema de oxidação acelerada</b> .....	58
4.7	<b>UV-Vis</b> .....	60
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	61
5.1	<b>Caracterização físico-química do óleo de cártamo e do seu biodiesel</b> .....	61
5.2	<b>RMN do óleo de cártamo e do seu biodiesel</b> .....	63
5.3	<b>Cromatografia gasosa do biodiesel de cártamo</b> .....	67
5.4	<b>Análise da estabilidade oxidativa</b> .....	68
5.5	<b>Análise da oxidação pelo UV-Vis</b> .....	72
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	76
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de Biodiesel é uma área que vem crescendo a cada dia, devido às questões políticas e econômicas relacionadas ao preço do petróleo e à necessidade de descarbonizar a matriz energética brasileira. Quimicamente, esse combustível é uma mistura de ésteres alquílicos, normalmente produzido pela reação de transesterificação, que consiste na reação entre o triglicerídeo (óleo ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol), utilizando como catalisador um ácido ou base forte (PARENTE, 2008).

Desde que foi instituído o uso obrigatório do biodiesel na mistura com o diesel fóssil, através da Lei nº 11.097/2005 (BRASIL, 2005), observou-se uma rápida evolução para a adição do biocombustível em maiores teores. O valor inicial foi fixado em 2% em volume, em 2008, alcançando 5% já em 2010, quando o previsto ocorreria somente em 2013. Nos anos subsequentes, houve a elevação gradual dos percentuais mínimos obrigatórios no diesel B10, chegando a 12% em março de 2020 (EPE, 2020).

Dada a trajetória apresentada ao longo dos últimos anos, a tendência é que a soja permaneça por um longo período em destaque entre os insumos usados na produção do biodiesel, embora já se observe outras matérias-primas emergindo neste mercado. Em face da necessidade de atendimento aos aumentos previstos de mandatórios, verifica-se a necessidade de diversificação do mix de insumos (EPE, 2020b). Nesse cenário, o óleo de cártamo é uma matéria prima potencial para a produção de biodiesel, pois possui um reduzido período de cultivo, suporta temperaturas elevadas e longos períodos de estiagem. Assim, ele consegue se adaptar às condições semiáridas do nordeste, alcançando uma produção de 3000 kg/ha, o que é consideravelmente superior ao da soja (YESILYURT, 2020).

No entanto, o biodiesel produzido a partir desse óleo tem a característica de ter uma baixa estabilidade oxidativa, que é uma propriedade de extrema importância para a comercialização desse biocombustível, pois ela impacta diretamente no manuseio e armazenamento do biodiesel. Um baixo valor dessa propriedade indica alterações em suas propriedades físico-químicas, podendo gerar depósitos e problemas no funcionamento do motor diesel (KUMAR, 2017).

Essa propriedade é avaliada convencionalmente pela análise Rancimat® que fornece o tempo de indução típico relacionado a uma determinada amostra submetida a oxidação. No entanto, abordagens como o UV-Vis foram recentemente relatadas como métodos alternativos para avaliar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais e biodieseis (CONCEIÇÃO, 2018).

Para reduzir essa limitação, antioxidantes sintéticos ou extratos naturais são adicionados ao biodiesel para retardar as reações de degradação e aumentar a estabilidade oxidativa. Os antioxidantes sintéticos atuam inibindo a reação de oxidação devido à presença de compostos fenólicos, como o hidroxitolueno butilado (BHT), que já é comumente utilizado pela indústria de biodiesel. Os compostos aminados como o 2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30) também têm uma boa ação antioxidante. No entanto, devido à preocupação com o caráter não renovável dos antioxidantes sintéticos, motivou-se a busca por antioxidantes que tivessem bom desempenho e pudessem ser obtidos de fontes naturais e renováveis, como o cardanol e o ácido anacárdico, compostos presentes no Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC). Os extratos naturais com propriedades antioxidantes, mesmo em baixas concentrações, atuam impedindo a reação de oxidação do biodiesel por meio da inativação dos radicais livres (CLEMENTE, 2023).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo em escala laboratorial, caracterizá-lo e em especial, avaliar a estabilidade oxidativa quando adicionado o antioxidante comercial BHT, o DMP-30, o LCC natural e o LCC técnico.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel a partir do óleo de cártamo;
- Realizar a caracterização físico-química do óleo de cártamo e de seu biodiesel, por meio do índice de acidez, índice de saponificação, massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C;
- Avaliar a conversão do biodiesel por RMN <sup>1</sup>H e cromatografia gasosa;
- Aditivar o biodiesel de cártamo com os antioxidantes sintéticos (BHT e DMP-30) e naturais (LCC natural e LCC técnico) na concentração de 1000 mg/kg;
- Realizar a aceleração da oxidação do biodiesel com e sem antioxidante;
- Avaliar o biodiesel com e sem aditivo após o ensaio de oxidação acelerada por espectroscopia UV-vis;
- Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel com e sem aditivo no Rancimat.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão abordados as principais informações teóricas relacionados ao presente trabalho, iniciando-se com um panorama geral das energias renováveis e do biodiesel no Brasil e no mundo. Em seguida, será apresentada uma abordagem geral sobre o óleo de cártamo, a matéria-prima para a produção do biodiesel estudado nesse trabalho. Além disso, será mostrado como esse biodiesel será produzido e as condições que influenciam nesse processo. Por fim, será discutido sobre a oxidação do biodiesel, a importância dos antioxidantes para retardar esse processo, e os métodos que serão utilizados para medir a oxidação do biocombustível em estudo.

#### **3.1 Energias renováveis**

O consumo de energia é crucial para o crescimento econômico, desenvolvimento socioeconômico e sustentabilidade ambiental. Durante muitas décadas, o consumo de energia fóssil (carvão, gás e petróleo) foi predominante, sendo responsável por cerca de 80 a 95% da emissão de CO<sub>2</sub> global (MOHSIN, 2021). Atualmente, considera-se os impactos a longo prazo do consumo dessa matriz energética no ecossistema, atraindo a atenção global para fontes de energia mais adequadas e modernas (RAHMAN, 2021).

Diversas medidas para mitigar as mudanças climáticas e reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> foram adotadas de acordo com as diretrizes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC), com os regulamentos do Protocolo de Quioto e com o Acordo de Paris (LEMOS, 2020).

Dessa forma, os executivos de hoje estão lidando com uma mistura complexa e sem precedentes de tendências sociais, ambientais, de mercado e tecnológicas. Estes requerem uma gestão sofisticada e baseada na sustentabilidade. Esforços de sustentabilidade incorporados claramente resultam em um impacto positivo no desempenho dos negócios (WHELAN, 2016). Cada vez mais empresas em todo o mundo estão voluntariamente e ativamente adquirindo ou investindo em autogeração de energia renovável. Impulsionadas pela redução sem precedentes da última década no custo das energias renováveis em combinação com uma crescente demanda por sustentabilidade corporativa entre investidores e consumidores, as energias renováveis tornaram-se uma fonte atraente de energia (IRENA, 2018).

As energias renováveis são responsáveis por 14% do fornecimento geral de energia primária em todo o mundo e deve representar 63% dele até 2050 (GIELEN, 2019).

É importante salientar que a matriz energética do Brasil é muito diferente da mundial. Por aqui, apesar do consumo de energia de fontes não renováveis ser maior do que o de renováveis, usamos mais fontes renováveis que no resto do mundo. Somando lenha e carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana e outras renováveis, nossas renováveis totalizam 48,3%, quase metade da nossa matriz energética (EPE, 2021).

Dessa forma, a evolução da matriz energética brasileira tem demonstrado uma mudança bem-sucedida de importador de petróleo para líder mundial em energia renovável, como mostra a Figura 1 (GRANCO, 2019).

Figura 1 - Matriz energética brasileira 2022



Fonte: BEN (2022).

### 3.2 Biodiesel

O biodiesel é derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

A produção de biodiesel é uma área muito moderna e tecnológica para os pesquisadores devido à relevância que vem ganhando a cada dia, devido ao aumento do preço do petróleo e às vantagens ambientais. Uma das vantagens deste combustível é que como são provenientes de vegetais ou gordura animal, tornam-se biodegradáveis e não tóxicos (MARCHETTI, 2005). Assim, as emissões de gases de escape são de melhor qualidade, não contribuindo para o aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera e conseqüentemente para o efeito estufa (SRIVASTAVA, 1999). O biodiesel é o biocombustível do ciclo diesel com o melhor custo-benefício para a sociedade. É significativamente mais barato do que os outros biocombustíveis para a substituição do diesel mineral e, portanto, tem o menor custo de redução das emissões de  $\text{CO}_2$  (ABIOGAS, 2021).

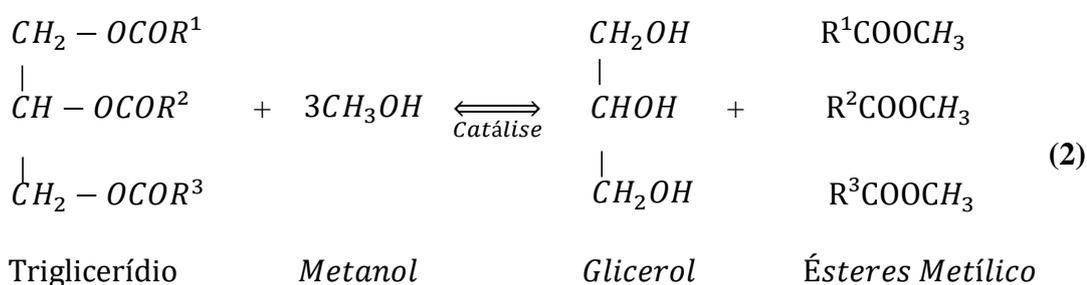
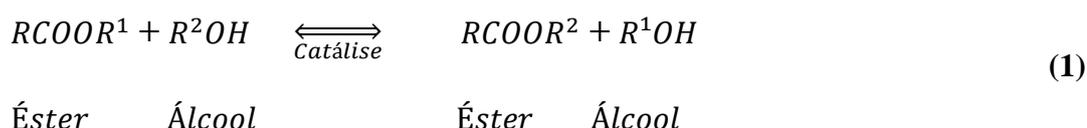
Os benefícios do biodiesel para a sociedade são: Geração de PIB regional pela agregação de valor às matérias-primas; Externalidades ambientais - a melhoria da qualidade do ar e a redução das emissões de Gases de Efeito Estufa; Geração de empregos, a integração com a agricultura familiar e sua capacitação pela prestação de Assistência Técnica e Extensão Rural por meio do Selo Biocombustível Social; Segurança energética e a redução das importações de diesel mineral (ABIOGAS, 2021).

O biodiesel pode ser reconhecido por suas propriedades, independentemente de processo produtivo, podendo ser tanto o éster originado após o processo de transesterificação dos óleos vegetais e outros materiais graxos, bem como o hidrocarboneto renovável oriundo de processos produtivos distintos (EPE, 2020).

Quimicamente, o biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa derivado de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. É produzido por transesterificação em que, óleo ou gordura reage com um álcool monohídrico na presença de um catalisador, como podemos ver nas equações 1 e 2 (MEHER, 2004). A transesterificação ou alcoólise é o deslocamento do álcool de um éster por outro em um processo semelhante à hidrólise, exceto que o álcool é usado no lugar da água (SRIVASTAVA, 1999). Este processo tem sido amplamente utilizado para reduzir a alta viscosidade dos triglicerídeos. A transesterificação é uma das reações reversíveis e ocorre essencialmente pela mistura dos

reagentes. No entanto, a presença de um catalisador (um ácido ou base forte) acelera a conversão. O processo de transesterificação é afetado pelo modo de condição de reação, razão molar de álcool para óleo, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisadores, tempo e temperatura de reação e pureza dos reagentes (MEHER, 2004).

O catalisador pode ser básico, ácido ou enzimático e a escolha depende das propriedades das matérias-primas e das condições de reação (temperatura, razão molar, tipo de óleo) (NYE, 1984).



### 3.3 Panorama do biodiesel no Brasil e no mundo

Vários países utilizam biodiesel misturado ao diesel mineral fóssil. A Argentina usa B10, enquanto o mercado europeu B7. Os Estados Unidos possuem legislações próprias dependendo do Estado, podendo chegar a 20%. A Malásia implementou o B20 em 2021. Cabe salientar que a limitação existente na Europa não é técnica, mas deve-se à indisponibilidade de matéria-prima para produzir biodiesel. A Europa administra escassez de oferta, o oposto do Brasil, que produz em abundância as matérias-primas através da agroindústria (ABIOVE, 2021).

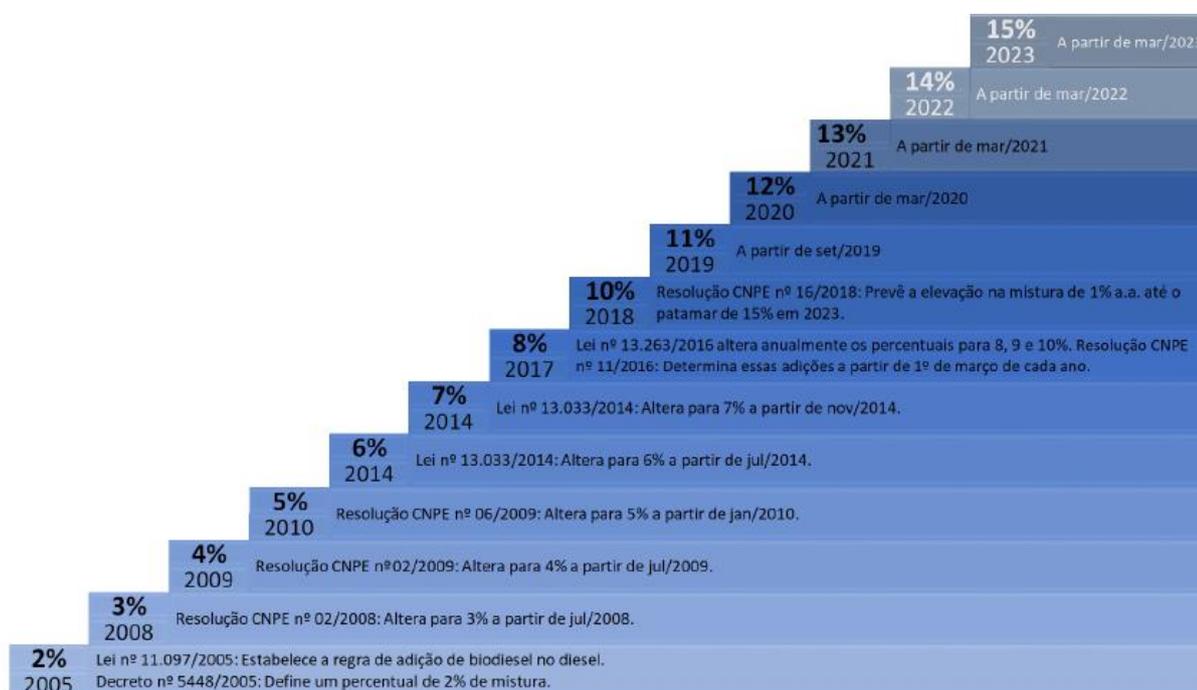
Em 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representa um aumento de cerca de 10% em relação a 2019. O percentual de adição obrigatória do biodiesel à mistura com o diesel fóssil foi elevado de 11 para 12% em março de 2020, conforme previsto na Resolução CNPE nº16/2018 (CNPE, 2018b). Desde o início do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2005, já foram produzidos, até dezembro de 2020, mais de 47 bilhões de litros deste biocombustível. Comparativamente, o Brasil continua entre

os três maiores produtores e consumidores de biodiesel no ranking internacional, após Indonésia e EUA (USDA, 2019a). O setor nacional de biodiesel registrou um total de 49 usinas produtoras em dezembro de 2020, mantendo a concentração nas regiões Centro-Oeste e Sul do país (ANP, 2021c).

A Lei nº 13.263/2016 autorizou o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar o percentual de biodiesel na mistura até o patamar de 15%, desde que obedecidas as condicionantes de aprovação de testes nos motores para esse teor (BRASIL, 2016). Nesse contexto, a Resolução CNPE nº 16/2018 propôs um cronograma de aumento do percentual de biodiesel na mistura com o diesel de 1% ao ano, atingindo 15%, em 2023 (CNPE, 2018b).

A evolução dos teores de adição obrigatória de biodiesel ao diesel fóssil está detalhada na Figura 2.

Figura 2 - Evolução do marco legal do biodiesel

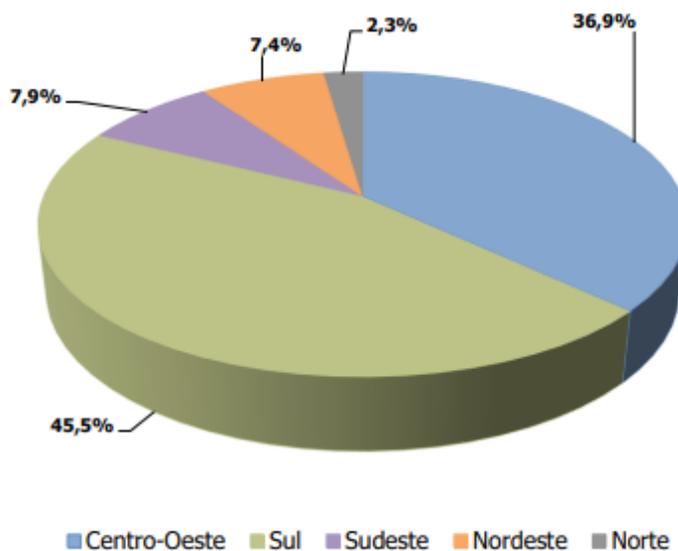


Fonte: EPE (2020 a).

A produção de biodiesel nas regiões Sul e Centro-Oeste, sempre se destacou em função da abundante disponibilidade das principais matérias-primas (soja e sebo), embora o maior volume de vendas/consumo se concentre na Região Sudeste. O Gráfico 1 apresenta a produção

regionalizada de biodiesel em 2020, com maior concentração da produção nas regiões Sul (45,5%) e Centro-Oeste (36,9%) do país (EPE, 2021).

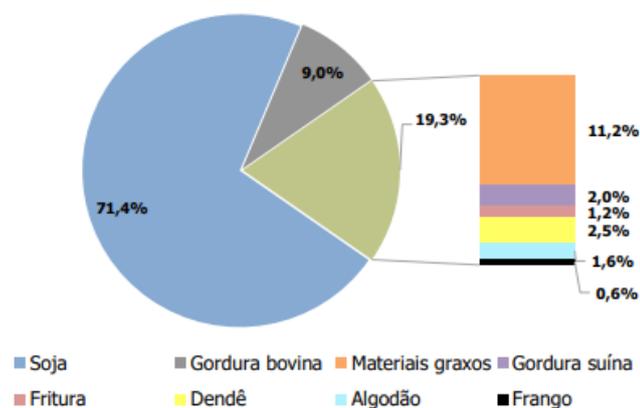
Gráfico 1 - Produção regional de biodiesel em 2020



Fonte: EPE (2021).

De todo o biodiesel consumido em 2020, 4,6 bilhões de litros foram produzidos a partir do óleo de soja, o que equivale a um crescimento de 14,5%, comparado a 2019 (ANP, 2021c). Conforme pode ser visto pelo Gráfico 2, o óleo de soja figurou como o insumo mais importante para a produção de biodiesel no ano 2020 (71,4%), seguido diretamente pelo sebo bovino, como segunda matéria prima isolada, com 9% do total, e insumos variados representando 19,3%, dentre esses destacando-se os materiais graxos (11,2%) (EPE, 2021).

Gráfico 2 - Participação de matérias-primas para a produção de biodiesel em 2020



Fonte: EPE (2021).

No entanto, problemas como irregularidade das chuvas e das temperaturas, comuns no Brasil, podem impactar as lavouras de soja, sendo responsáveis por baixos rendimentos abalando diretamente a economia (EMBRAPA, 2016).

Em face da necessidade de atendimento aos aumentos previstos de mandatórios, verifica-se a necessidade de diversificação do mix de insumos (ANP, 2021c) (EPE, 2020b). A safra recorde de soja em grãos no Brasil foi de 128,0 milhões de toneladas (120,8 milhões em 2019), representando um acréscimo de 6% comparado ao ano anterior. Já a produção de óleo de soja foi de 9,6 milhões de toneladas, expressando um aumento de 9,1%. O processamento doméstico cresceu 7,6% em comparação a 2019. A capacidade de processamento de soja é de 63,3 milhões de toneladas anuais, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2021). Pelo fato da legislação em vigor privilegiar a exportação do grão, essa indústria opera com ociosidade (EPE, 2021).

Os reflexos da pandemia de Covid 19 afetaram o mercado de energia mundial, inclusive na produção e consumo global de biocombustíveis. Houve redução na produção mundial de etanol combustível de 115 bilhões em 2019 para 105 bilhões de litros em 2020 (8% inferior). Ainda assim, os dois principais atores de mercado, Brasil e Estados Unidos, continuaram com alta participação, com 84% da produção e comercialização (REN, 2021). Em 2020, o Brasil apresentou uma alta nos volumes exportados, atingindo 2,7 bilhões de litros, 0,7 bilhão superior a 2019 (ME, 2021b), mesmo com a redução da oferta total de etanol. Parte deste aumento nas exportações brasileiras pode ser creditada à retração do mercado estadunidense, o qual apresentou queda nos volumes de produção e exportação líquida em 2020. Adicionalmente,

houve uma maior procura pelo etanol como antisséptico em diversos países (EPE, 2021).

### 3.4 Óleo de cártamo

O cártamo, que é um membro da família Compositae /Asteraceae é uma planta natural do centro genético da Ásia Central. Também conhecido como pseudo-açafrão, é uma importante planta industrial altamente resistente às condições áridas e que pode crescer entre 110 e 160 dias. Possui flores amarelas, vermelhas, laranja e creme e formas espinhosas e íngremes. (YESILYURT, 2020). As fotos das plantas de cártamo e suas sementes foram mostradas na Figura 3. A posição sistemática de *Carthamus tinctorius* L. é apresentada na Tabela 1.

Figura 3 - Imagens das plantas de cártamo e suas sementes



Fonte: Yesilyurt (2020).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do óleo de cártamo

	<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
<b>1</b>	Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	26,8 a 34,21
<b>2</b>	Viscosidade cinemática a 70°C	mm <sup>2</sup> /s	13,907
<b>3</b>	Viscosidade cinemática a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	7,706
<b>4</b>	Índice de viscosidade	-	223,478
<b>5</b>	Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	897,92 a 950
<b>6</b>	Densidade a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	921
<b>7</b>	Poder calorífero	MJ/kg	39,00 a 40,64
<b>8</b>	Ponto de fulgor	°C	170 a 229
<b>9</b>	Ponto de combustão	°C	240
<b>10</b>	Teor de água	mg/kg	417,69 a 478,17
<b>11</b>	Ponto de turvação	°C	-12 a -6
<b>12</b>	Ponto de fluidez	°C	-22 a -6
<b>13</b>	Ponto de entupimento do filtro frio	°C	13
<b>14</b>	Ponto de congelamento	°C	-16
<b>15</b>	Cor	-	2,0 a 2,3
<b>16</b>	Corrosão em lâmina de cobre	Grau de corrosão	1a
<b>17</b>	pH	-	4,578 a 4,8
<b>18</b>	Índice de cetano	-	45,27 a 47,055
<b>19</b>	Índice de acidez	mg KOH/g de óleo	0,505
<b>20</b>	Índice de iodo	g de iodo/100 g	97,40 a 117,9

Fonte: Adaptado de Yesilyurt (2020).

Na visão de Yesilyurt (2020), o cártamo tem sido uma planta oleaginosa negligenciada, já que tem áreas de uso bastante diferentes com seu caule, folhas, sementes e flores. Todas as partes da planta são vendidas na Índia e no Paquistão para serem utilizadas no tratamento de diferentes doenças (DAJUE, 1996). Suas flores têm sido avaliadas nas indústrias alimentícia, cosmética, de tinturas e farmacêutica. Chá feito de folhas de cártamo tem sido consumido por mulheres no Afeganistão e na Índia para prevenir a infertilidade e o aborto espontâneo (WEISS, 1983).

Sua extensão inclui áreas remotas como Cazaquistão, Índia, Etiópia, Estados Unidos, Argentina ou Espanha. Possui alto rendimento de sementes (24- 37 g por planta) e proporção de óleo nas sementes variando de 30 a 50% (YESILYURT, 2020). Seu uso para biodiesel pode ser uma forma adequada de promover o desenvolvimento econômico e sustentável crescimento de países em desenvolvimento ou áreas pobres, mostrando um rendimento potencial de biodiesel de 80-85 galões por acre (NOGALES-DELGADO, 2020).

Uma das características mais óbvias do óleo de cártamo é que a proporção de ácidos graxos saturados é baixa, enquanto os ácidos graxos insaturados são altos. Há pouco ou nenhum ácido linolênico na composição do ácido graxo. Foi determinado que o óleo de cártamo tem propriedades antioxidantes, anticoagulantes e anti-hipertensivas nos estudos farmacológico (YESILYURT, 2020).

Galavi et al. (2012) afirmaram que os ácidos graxos insaturados do óleo de semente de cártamo podem chegar a 90%. Acredita-se que o óleo de cártamo seja um dos óleos vegetais da mais alta qualidade, contendo ácido oleico e ácido linoleico (KHAN, 2008).

Existem dois tipos de cártamo que produzem diferentes tipos de óleo: uma com altos teores de ácido oleico (C18:1) e outra com altos teores em ácido linoléico (C18:2), como pode ser constatado na tabela 2, adaptada de Knothe (2005).

Tabela 2 – Composição do óleo de cártamo

<b>Variedade</b>	<b>C16:0</b>	<b>C18:0</b>	<b>C18:1</b>	<b>C18:2</b>	<b>Outros</b>
<b>Cártamo Oleico</b>	4 ~ 8	2,3 ~ 8	73,6 ~ 79	11 ~ 19	0,8 ~ 1,9
<b>Cártamo Linoléico</b>	5,3 ~ 8	1,9 ~ 2,9	8,4 ~ 23,1	67,8 ~ 83,2	1,2 ~ 2,4

Fonte: Adaptado de Knothe, 2005.

No Brasil, ele é utilizado como fins medicinais, flor de corte, ração animal e agora cotado para produção de biodiesel. O óleo de cártamo vem sendo desenvolvido no semiárido nordestino, devido a esse vegetal possuir resistência às adversidades climáticas, especialmente estiagens, visto que suas raízes são profundas e se adaptam a temperaturas elevadas. Além disso, esse cultivo tem uma relevância social, pois incentiva a agricultura familiar e o desenvolvimento da região do semiárido, inserindo famílias na produção do óleo de cártamo.

As vantagens para a utilização dessa matéria prima são: possui um reduzido período de cultivo, suporta temperaturas elevadas e longos períodos de estiagem, diante dessas características apresenta uma boa produção e adaptação ao clima brasileiro, especialmente na região nordeste (VIEIRA, 2019).

A colheita é mecanizada e semelhante ao de culturas outras culturas, como soja e milho. O potencial de produção do cártamo pode chegar a 3000 kg/ha, o que é consideravelmente superior ao da soja (VIEIRA, 2019). O cártamo pode ser cultivado em áreas alternativas e pode entrar em alternância. Não representa um risco significativo para questões como paisagens em pousio e áreas de cereais em declínio e ameaça à segurança alimentar. É uma planta muito vantajosa considerando o custo de produção agrícola devido ao fato de possuir propriedades gênicas altamente resistentes a doenças e pragas (YESILYURT, 2019).

O cártamo é tolerante à seca, ao frio e à salinidade em comparação com outras plantas oleaginosas. São plantas alternativas que apresentam potencial significativo na produção de biodiesel e no fechamento de lacunas de óleo vegetal e ração animal, entrando em alternância em áreas agrícolas irrigadas e secas (YESILYURT, 2019). No entanto, o biodiesel produzido a partir desse óleo não possui uma estabilidade oxidativa alta o suficiente, tornando o uso de alternativas necessárias (NOGALES-DELGADO, 2020).

Portanto, o óleo de *C. tinctorius* é uma matéria-prima importante e econômica para a aquisição de biodiesel em nosso país. É provável que o interesse por essas oleaginosas por parte das autoridades aumente nos próximos anos e se apresentem como uma nova matéria-prima tanto para o setor alimentício quanto para a indústria do biodiesel com o fomento dessa cultura (YESILYURT, 2019).

### 3.5 Parâmetros da qualidade do biodiesel

Como o biodiesel é produzido em plantas de escala bastante diferente a partir de óleos vegetais de origem e qualidade variadas, foi necessário instalar uma padronização da qualidade do combustível para garantir o desempenho do motor (MEHER, 2004). Dessa forma, os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contém parâmetros gerais, que também são usados para combustível à base de óleo mineral, e o outro grupo descreve especialmente a composição química e a pureza do ácido graxo ésteres alquílicos (MITTELBAACH, 1996). A Tabela 3 contém os parâmetros gerais das especificações do biodiesel pela ANP.

Tabela 3 - Parâmetros das especificações do biodiesel prevista pela Resolução ANP nº 920 de 04/04/2023

	<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
<b>1</b>	Aspecto	-	Homogêneo, límpido e isento de impurezas
<b>2</b>	Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
<b>3</b>	Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 5,0
<b>4</b>	Teor de água, máx.	mg/kg	200
<b>5</b>	Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
<b>6</b>	Ponto de fulgor, mín	°C	100
<b>7</b>	Teor de éster, mín.	% massa	96,5
<b>8</b>	Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
<b>9</b>	Enxofre total, máx.	mg/kg	10
<b>10</b>	Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	2,5
<b>11</b>	Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	2,5
<b>12</b>	Fósforo, máx.	mg/kg	3,0
<b>13</b>	Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
<b>14</b>	Número de Cetano	-	Anotar
<b>15</b>	Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	5 (inverno) e 14 (verão)
<b>16</b>	Índice de acidez, máx.	0,5	KOH/g
<b>17</b>	Glicerol livre, máx	% massa	0,02
<b>18</b>	Glicerol total, máx.	% massa	0,25
<b>19</b>	Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7

20	Diacilglicerol e triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
21	Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
22	Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	13

Fonte: Adaptado de ANP, 2023.

### 3.5.1 Densidade

A densidade do biodiesel é uma característica que participa como fator de qualidade na combustão por estar associada à qualidade de pulverização na injeção do combustível. A densidade do biodiesel deve ser mantida dentro da faixa estabelecida pela Resolução N° 7 de março de 2008, uma vez que exerce influência sobre a viscosidade cinemática do combustível (MORAIS, 2012).

A medida de densidade, também conhecida como massa específica, é uma propriedade importante e tem o objetivo de restringir a utilização de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel (MORAIS, 2012). A densidade e outras características como a volatilidade e a viscosidade são geralmente interdependentes e exercem uma grande influência em processos como injeção de combustível e a preparação deste para a autoignição (MENEZES, 2006). O estabelecimento de um valor mínimo para densidade deve-se a necessidade de obter uma potência máxima para o motor, que se usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Além disso, este valor estabelecido previne a formação de fumaça quando opera com potência máxima (MORAIS, 2012).

A densidade é uma propriedade importante do combustível, pois o sistema de injeção (bomba e injetores) é ajustado para fornecer um volume pré-determinado de combustível, uma vez que na câmara de combustão o parâmetro determinante é a razão mássica ar/combustível. O estabelecimento de um valor mínimo para a densidade é justificado pela necessidade de se obter a máxima potência para o motor que utiliza a bomba injetora com controle de fluxo baseado no volume de combustível. Por outro lado, o estabelecimento de um valor máximo para a densidade, previne a formação de fumaça quando operado à plena carga, que poderia resultar em um aumento da razão combustível/ar na câmara de combustão. Cabe salientar, que os principais parâmetros que afetam a densidade do combustível (no caso do óleo diesel) são: as características do óleo cru original e a escolha das frações resultantes dos processos de craqueamento térmico e catalítico. No Brasil, a densidade do óleo diesel varia na faixa de 820 a 880 kg/m<sup>3</sup>, enquanto em outros países, a densidade varia entre 811 e 857 kg/m<sup>3</sup> (MENEZES, 2006).

### 3.5.2 Viscosidade Cinemática

Dentre os parâmetros gerais para o biodiesel, a viscosidade controla as características da injeção do injetor diesel. A viscosidade dos ésteres metílicos de ácidos graxos pode atingir níveis muito altos e, portanto, é importante controlá-la dentro de um nível aceitável para evitar impactos negativos no desempenho do sistema injetor de combustível. Portanto, as especificações de viscosidade propostas são quase as mesmas do óleo diesel (MEHER,2004).

É a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, por influenciar na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. A viscosidade (a 40 °C) torna o parâmetro necessário para os padrões do biodiesel e petrodiesel. Ela é principalmente utilizada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante a armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (MENEZES, 2006).

A viscosidade é a medida da resistência oferecida pelo combustível ao escoamento. Esta propriedade exerce efeito direto sobre a operação do motor e sobre o processo de combustão, cuja eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. Seu controle visa permitir boa atomização do combustível e preservar suas características lubrificantes. Alterações na viscosidade podem levar ao desgaste excessivo das partes auto lubrificadas do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão, danos ao êmbolo, entre outros. No Brasil, a viscosidade do óleo diesel (na temperatura de 40 °C) é especificada com valores na faixa de 2,5 a 5,5 mm<sup>2</sup>/s (MENEZES, 2006).

A redução na viscosidade é a maior razão pelo qual os ésteres alquílicos são usados como combustível e não os óleos puros. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral, porém é consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem. (MORAIS, 2012)

Segundo Moretto e Fett (1998), a viscosidade aumenta como comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Em geral, as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade (ALVARADO, 2001).

### ***3.5.3 Índice de Saponificação***

É definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar os ácidos graxos livres contidos em uma grama de amostra (DANTAS, 2007). Este ensaio é importante a fim de garantir a qualidade do biodiesel quanto ao seu poder de combustão. A Resolução ANP N° 7 de março de 2008 não estabelece um valor máximo ou mínimo para o índice de saponificação do biodiesel. Este parâmetro foi determinado de acordo com o método recomendado pela Cd 3c – 91 (American Oil Chemical Society) (MORAIS, 2012).

Conforme Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar as possíveis fraudes e adulterações.

### ***3.5.4 Índice de Acidez***

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra, conforme Norma NBR 14448. A determinação da acidez do combustível é um ensaio de extrema importância a fim de evitar a corrosão, garantindo a vida útil do motor, este dado pode indicar a conservação do óleo, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e luz. O índice de acidez serve também como parâmetro para saber qual catalisador e em que quantidade deve ser utilizada (MORAIS, 2012).

Ribeiro e Seravalli (2004) revelam que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria prima, grau de pureza do óleo, processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a acidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO & FETT, 1998). O índice de acidez deve ser mantido abaixo do limite estabelecido (0,5 mg KOH/g), pois está relacionando à compatibilidade ao uso do combustível, o que diz respeito à longevidade do motor e de seus entorno, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última definida principalmente pela acidez do combustível (MORAIS, 2012).

### 3.6 Métodos de caracterização estrutural do óleo e do biodiesel

As técnicas de análises cromatográficas e espectroscópicas são utilizadas para identificar, caracterizar e quantificar os analitos presentes nas amostras de óleos vegetais. As técnicas utilizadas no presente trabalho foram a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID) e técnicas espectroscópicas como: espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ )

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (FERREIRA, 2009).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comitê Européen de Normalisation - CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (FERREIRA, 2009).

#### 3.6.1 Cromatografia a gás

Os principais procedimentos analíticos utilizados para monitorar e quantificar as concentrações dos compostos presentes durante a reação de transesterificação são os métodos cromatográficos, porque oferecem alta precisão na quantificação de componentes menores.

A cromatografia gasosa (CG) é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação. Do mesmo modo, à medida que aumenta o caráter iônico do composto e, portanto, diminui a sua volatilidade, também é reduzida a possibilidade de separação via CG (SANTOS, 2015).

Na CG é necessário que a amostra seja suficientemente volátil, a fim de que possa passar pela coluna na forma de vapor, e estável termicamente para não se decompor nas condições de

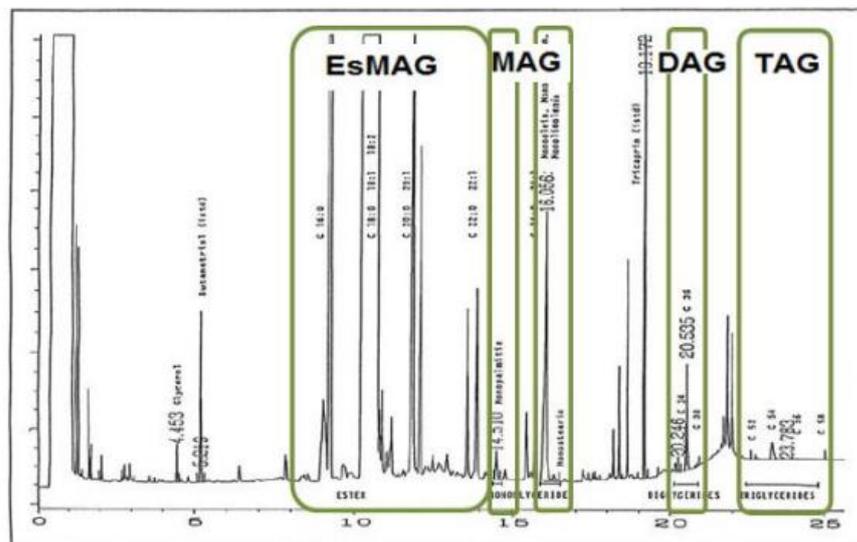
separação. Os métodos de detecção utilizados em CG são mais rápidos e sensíveis, a aparelhagem mais fácil de ser manipulada e em geral mais barata (SANTOS, 2015).

No entanto, o produto final da reação de transesterificação pode conter traços de TAG, os quais podem prejudicar alguns componentes do equipamento de CG, como, por exemplo, o injetor e a coluna. Para evitar este problema, é importante assegurar a completa conversão da reação de transesterificação do óleo vegetal (SANTOS, 2015).

O éster metílico do ácido linolênico, que é uma das propriedades determinadas pelo dispositivo de cromatografia gasosa, é determinado tomando a solução de heptadecanoato de metila como padrão. Altos níveis de ácido linolênico no éster aumentam o risco de polimerização no óleo do motor. Isso pode levar a depósitos ou deterioração da propriedade de lubrificação. Os ésteres metílicos poliinsaturados aumentam o risco de polimerização em óleos de motor. O éster metílico do ácido linolênico e os ésteres metílicos poliinsaturados do combustível biodiesel não são excedidos na ordem de 12% (m/m) e 1% (m/m) de acordo com a norma (YESILYURT, 2020).

A Figura 4 ilustra o cromatograma padrão de uma amostra de biodiesel, obtido por CG, contido na Norma ASTM D6584 (2013) e utilizado como referência para a quantificação do teor de MAG, DAG e TAG. São destacadas no cromatograma as principais classes constituintes do biodiesel (SANTOS, 2015).

Figura 4 - Cromatograma padrão de biodiesel, obtido por CG



Fonte: Norma ASTM D6584 (2013).

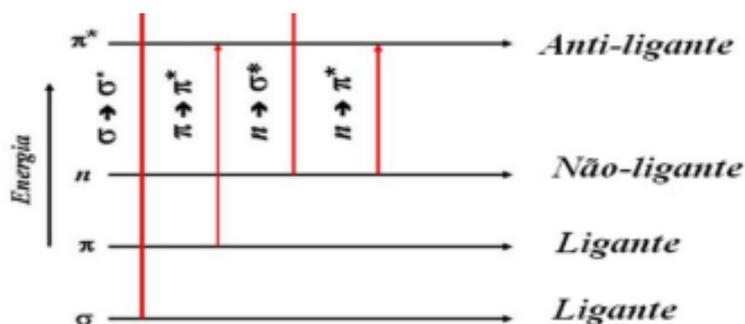
### 3.6.2 Espectroscopia ultravioleta visível

Os métodos de análise de espectroscopia ultravioleta-visível são rápidos, o que os tornam técnicas laboriosas para fornecer dados analíticos sobre a degradação do biodiesel. Essa espectroscopia de absorção utiliza radiações eletromagnéticas entre 190 nm a 800 nm e é dividida nas regiões ultravioleta (UV, 190-400 nm) e visível (visível, 400-800 nm). A técnica estuda as mudanças nos níveis de energia eletrônica dentro da molécula decorrentes da transferência de elétrons de orbitais  $\pi$  ou não ligantes. Ele comumente fornece o conhecimento sobre sistemas de elétrons  $\pi$ , insaturações conjugadas, compostos aromáticos e sistemas de elétrons não ligantes conjugados, etc. Portanto, os dienos conjugados presentes no biodiesel oxidado podem ser monitorados por espectroscopia UV-visível (SOUZA, 2011).

A técnica espectroscópica de absorção na região do UV-Vis envolve transições eletrônicas relacionadas à absorção de radiação eletromagnética. Está compreendida no intervalo de 200 a 800 nm compreende a região do ultravioleta e de 400- 800 nm a região do visível). Nesta região espectral, os fótons (a luz) possuem energia suficiente para promover transições eletrônicas, possibilitando a técnica ser utilizada para identificação e determinação de espécies inorgânicas e orgânicas. Desta forma, a absorção na região do UV-Vis é usada também para determinar quantitativamente a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação. Em geral quando as moléculas absorvem radiação, esta acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental (SCHERER, 2011).

Na Figura 5 está representada a posição relativa dos níveis de energia e os prováveis tipos de transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas. Sendo que as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  podem ocorrer com maiores frequências, pois necessitam de menor quantidade de energia para sua ocorrência (SCHERER, 2011).

Figura 5 - Possíveis transições eletrônicas durante a excitação de uma molécula



Fonte: Scherer (2011).

Transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  apresentam uma menor probabilidade de ocorrência de acordo com as regras de seleção, e podem ocorrer em moléculas com ligações insaturadas com oxigênio ou enxofre, através da radiação na região do ultravioleta. Já as transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  podem ocorrer cerca de 100 vezes mais que as do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , devido ao maior entrelaçamento dos orbitais. Esta transição se apresenta em compostos aromáticos, e em qualquer molécula com ligações  $\pi$  (SCHERER, 2011).

A lei de Lambert-Beer, diz que a fração de radiação absorvida pela amostra depende da radiação incidente, onde é estabelecido que a quantidade de radiação absorvida pela amostra é diretamente proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras presentes na amostra em baixas concentrações (SCHERER, 2011).

Para ser observável uma determinada amostra precisa ter estruturas moleculares com ligações insaturadas, ligações  $\pi$  (duplas ou triplas). Quando essa amostra é observável e sofre algum tipo de radiação, a parcela de radiação absorvida em um determinado comprimento de onda deixará de ser observada pelo detector, indicando a frequência de absorção de radiação específica para esta amostra (SCHERER, 2011).

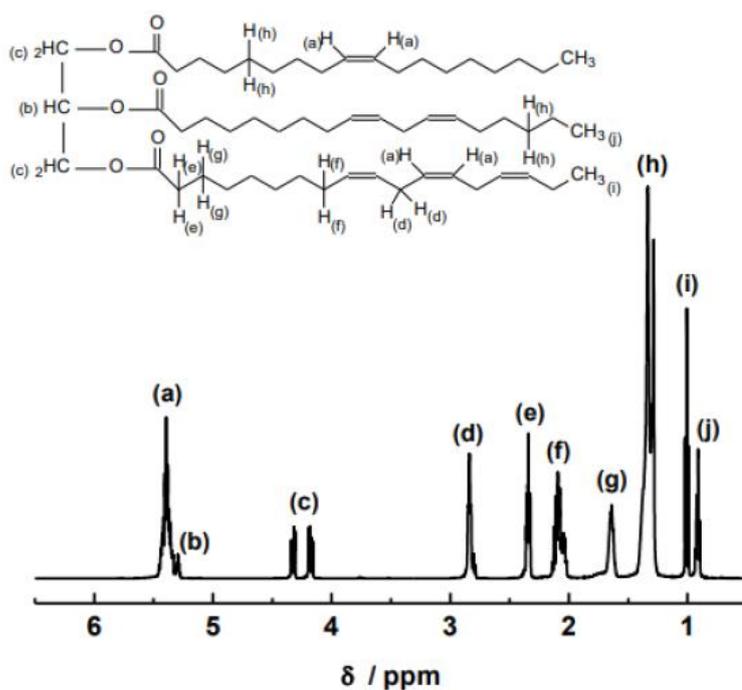
### 3.6.3 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) tornou-se ao longo de seu desenvolvimento o principal instrumento de avaliação dos óleos (AZEREDO, 2003), desempenhando um papel crescente no estudo das propriedades dos óleos de origem vegetal. Essa técnica espectroscópica é uma das principais técnicas analíticas e vem sendo utilizada para análise de quantidade e qualidade de óleo em sementes. Segundo Leal (1981), o método de RMN, além de ser não-

destrutivo, provou ser rápido e útil para determinação de tipos de óleo de diferentes sementes (MORAIS, 2012).

Para a análise da ressonância, tem-se como referência o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de óleo de linhaça, pois nele estão presentes os dez diferentes tipos de hidrogênio possíveis de serem observados em uma molécula de TAG, o qual pode ser observado na Figura 6 (MARTINI, 2010). A correspondência entre os sinais e os respectivos compostos, encontram-se na Tabela 4.

Figura 6 - Atribuição dos hidrogênios no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , exemplificada a partir de um espectro de RMN  $^1\text{H}$  de óleo de linhaça



Fonte: Martini (2010).

Tabela 4 - Análise RMN  $^1\text{H}$  do óleo de linhaça

H	$\delta/\text{ppm}$	Descrição
(a)	5,40	Hidrogênios oleofínicos
(b)	5,26	Hidrogênio metínico H-2 do glicerol
(c)	4,30 e 4,15	Hidrogênios metilênicos H-1 e H-3 do glicerol
(d)	2,80	Hidrogênios alílicos internos
(e)	2,31	Hidrogênios $\alpha$ -carboxílicos
(f)	2,00	Hidrogênios alílicos externos

(g)	1,61	Hidrogênios $\beta$ -carboxílicos
(h)	1,30	Hidrogênios metilênicos das cadeias lineares dos ésteres
(i)	0,99	Hidrogênios metílicos da cadeia linolênica
(j)	0,88	Hidrogênios metílicos dos demais ésteres

Fonte: Adaptado de Shimamoto (2017).

### 3.7 Estabilidade oxidativa

O biodiesel é suscetível à oxidação porque é uma mistura de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados. Os subprodutos da oxidação do biodiesel resultam em: Aumento da acidez total e do risco de corrosão; Formação de materiais de alto peso molecular, que podem levar bloqueio de filtro, falha de injeção e formação de depósitos. A oxidação do biodiesel pode afetar o seu armazenamento a longo prazo, dessa forma, o combustível pode ser degradado antes de ser usado e os subprodutos do biodiesel oxidado podem ser prejudiciais para as máquinas.

Um dos principais critérios para a qualidade do biodiesel é a estabilidade de armazenamento. Derivados de óleos vegetais, especialmente, tendem a se deteriorar devido a reações hidrolíticas e oxidativas. Seu grau de insaturação os torna suscetíveis a intempéries térmicas e/ou oxidativas. polimerização, o que pode levar à formação de produtos insolúveis que causam problemas no sistema de combustível, principalmente na bomba injetora (MEHER,2004).

Devido ao seu teor de insaturações, presença de oxigênio, metais e temperatura, ocorrem processos oxidativos durante o processo de armazenamento do biodiesel. Algumas espécies químicas com considerável atividade antioxidante têm sido extensivamente pesquisadas a fim de conter ou retardar processos oxidativos no biodiesel a fim de fornecer um produto de qualidade ao mercado consumidor (RIAL, 2019).

No entanto, o biodiesel é vulnerável a reações de oxidação porque é composto por ésteres alquílicos e contém pequenas quantidades de tri, di e monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres, glicerina e outras substâncias que podem estar presentes como contaminantes. A oxidação está diretamente ligada às insaturações de seus constituintes, que se desenvolvem em diferentes velocidades, de acordo com o número e posição das duplas ligações. A oxidação pode ocorrer por meio de reações hidrolíticas, enzimáticas, fotooxidativas e autooxidativa. A

presença de ar, luz, calor ou mesmo a presença de metais favorecem a sua oxidação (RIAL, 2020).

Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter em sua composição quantidades variadas de ésteres insaturados, o que o torna mais suscetível a reações de oxidação. Com isso o desenvolvimento de metodologias eficientes em combater a degradação do biodiesel é um desafio para os pesquisadores, os quais utilização de misturas de biodiesel ou mais comumente o uso de antioxidantes para garantir a estabilidade oxidativa ao biodiesel, associado aos cuidados com o armazenamento (MACIEL, 2019).

A estabilidade oxidativa do biodiesel depende notadamente das diferentes proporções de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados, são mais estáveis que os insaturados; a presença de insaturações favorecem processos oxidativos (KNOTHE, 2007).

A estabilidade à oxidação do biodiesel é função da composição de ácidos graxos, e diminui com maiores teores de ácidos linoleico e linolênico. Nos ácidos linoleicos, as cadeias de ácidos graxos poli-insaturados contêm duas ligações duplas (C18:2), enquanto os ácidos linolênicos contêm três ligações duplas (C18:3). Como resultado, produtos indesejáveis como gomas, ácidos orgânicos e aldeídos, formados como resultado da degradação, podem causar bloqueios de injetores e filtros, resultando em problemas no motor (SOUZA, 2011).

Devido ao fato de muitos óleos vegetais conterem uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações, a estabilidade oxidativa é uma preocupação, especialmente ao armazenar biodiesel por um longo período de tempo. A oxidação do biodiesel segue um mecanismo de radicais livres que começa com a abstração de um átomo de hidrogênio. O grupo entre duas ligações duplas (-CH = CH-CH = CH-) é particularmente propenso a perder um hidrogênio. A forma radicalar (R·) reage rapidamente com o oxigênio para formar um radical peroxi através de uma reação em cadeia de radicais livres e o radical peroxi (ROO·) pode ganhar um átomo de hidrogênio para formar um hidroperóxido (ROOH) (SOUZA, 2011).

Quase imediatamente após a formação dos peróxidos, as duplas ligações não conjugadas presentes no biodiesel são convertidas em ligações duplas conjugadas. Essas ligações duplas absorvem fortemente em 232 nm, portanto, os autores usaram espectroscopia UV e valor de peróxido (PV) para avaliar a degradação oxidativa do biodiesel de girassol (SOUZA, 2011).

### 3.8 Antioxidantes

Para motores que trabalham com biodiesel, vários aditivos estão sendo usados para aumentar o desempenho do motor e reduzir as emissões de gases de escape, modificando as propriedades e características de combustão do biodiesel, como álcoois, éteres, melhoradores de cetano, antioxidantes, nanopartículas e aditivos surfactantes (MOHAMMED, 2023).

A suscetibilidade do biodiesel a reações de oxidação afeta sua qualidade, principalmente durante o armazenamento, pois a presença de ar, luz, calor ou mesmo a existência de metais favorecem sua oxidação (RIAL, 2019). Quando o biodiesel é armazenado por um longo período, problemas de oxidação acontecem e formam-se cristais gelatinosos. A degradação do biodiesel é quatro vezes mais rápida do que o óleo diesel (MOHAMMED, 2023).

De acordo com vários relatórios de pesquisa, a mistura de biodiesel com diesel aumenta a formação de emissões de NO<sub>x</sub> devido ao oxigênio inerente ao biodiesel. O aditivo antioxidante no biodiesel pode absorver o excesso de oxigênio durante a combustão e reduz a formação de emissão de NO<sub>x</sub>. A oxidação do biodiesel não pode ser completamente evitada por aditivos antioxidantes, mas diminui a taxa de deterioração do biodiesel durante o período de armazenamento (MOHAMMED, 2023).

Dessa forma, os antioxidantes são espécies químicas capazes de retardar ou inibir reações de oxidação. Atuam na fase inicial de autooxidação, removendo os radicais livres do meio, e fotooxidação, evitando a formação de hidroperóxidos. Normalmente, os antioxidantes são derivados fenólicos nos quais é possível estabilizar o radical livre através do efeito de ressonância, uma deslocalização eletrônica que ocorre pelo anel aromático, evitando assim a propagação das reações oxidativas do meio (RIAL, 2019).

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com seu modo de ação em vários grupos como eliminadores de radicais livres, quelantes de íons metálicos que catalisam a oxidação de lipídeos ou absorvedores de oxigênio (BUOSI, 2016).

O potencial do antioxidante para proporcionar melhor estabilidade oxidativa depende do peso molecular do mesmo. Por comparação, antioxidantes com baixo peso molecular exibem uma boa propriedade antioxidante. Os antioxidantes de baixo peso molecular têm a capacidade de migrar livremente por toda a massa de biodiesel. Isso ajuda o antioxidante a atingir um maior número de locais de iniciação e evitar a formação de radicais. Embora o antioxidante de baixo peso molecular proporcione melhor estabilidade oxidativa, é propenso à evaporação e é volátil.

Portanto, pode não ser adequado para o armazenamento de biodiesel a longo prazo. Embora os antioxidantes de alto peso molecular tenham menos chances de se mobilizar livremente em todo o biodiesel, uma vez que a perda por evaporação é muito menor quando comparado aos antioxidantes de baixo peso molecular (ROMOLA, 2021).

Os antioxidantes ideais para o biodiesel devem atender a alguns requisitos, como: não ser tóxico; ter baixa volatilidade; ter efetividade em concentrações menores que 1000 mg/kg; ter alta estabilidade térmica; ter alta solubilidade no biodiesel; ter longo período de validade; e, por fim, ser viável economicamente (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados são os polifenóis, tais como 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxitolueno (BHT) e *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ). O BHT é adicionado em alimentos, medicamentos, combustíveis, dentre eles o biodiesel, reagindo na estabilização de radicais livres devido à presença dos grupos ativadores do anel aromático nas posições orto e para, o que contribui para a deslocalização de elétrons, retardando a oxidação. (RIAL, 2019). De acordo com o peso molecular, os antioxidantes sintéticos mais utilizados são classificados como: PG < TBHQ < PY < BHT < BHA. Um maior número de doadores e aceptores de ligações de hidrogênio em uma estrutura fornece padrões de ligações de hidrogênio intramoleculares mais fortes, oferecendo assim maior estabilidade (ROMOLA, 2021).

Devido à preocupação com o caráter não renovável dos antioxidantes sintéticos, motivou-se a busca por antioxidantes que tivessem bom desempenho e pudessem ser obtidos de fontes naturais e renováveis. Inúmeras pesquisas têm sido encontradas na literatura relatando a presença de antioxidantes em extratos vegetais, bem como estudos sobre o isolamento, purificação e elucidação química de espécies que desempenham um papel significativo na atividade antioxidante, como vitaminas, compostos nitrogenados (alcalóides, aminoácidos, peptídeos) e compostos fenólicos. Substâncias fenólicas, derivadas do metabolismo secundário das plantas, são o grupo mais importante e abundante, ocorrendo nas plantas, contribuindo para as propriedades antioxidantes e sensoriais de frutas, mel e vegetais. Em geral, os antioxidantes fenólicos demonstram como mecanismo de ação uma afinidade preferencial com o radical peroxila, pois possui menor energia que os demais radicais e é mais resistente à etapa de oxidação, favorecendo a abstração de seu hidrogênio (RIAL, 2019).

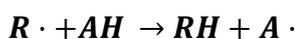
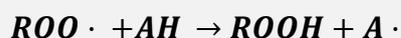
### 3.8.1 Mecanismos de Oxidação

Existem dois tipos de antioxidantes: quebra de cadeia ou antioxidantes primários e decompositores de hidroperóxidos ou antioxidantes secundários.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O mecanismo deste tipo de antioxidante está representado na Figura 7. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R e ROO com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. Dessa forma, os antioxidantes primários são considerados eliminadores de radicais livres que reagem com os radicais lipídicos para formar produtos termodinamicamente mais estáveis (ROMOLA, 2021). Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxitolueno (BHT), *terc*-butil-hidroquinona e propil galato (PG), que são sintéticos, e os tocoferóis, que são naturais (MESSIAS, 2009).

Figura 7 - Mecanismo de ação de antioxidantes primários

#### Reações



Onde: ROO• e R• – radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio e A• – radical livre

Fonte: adaptado de Messias (2009).

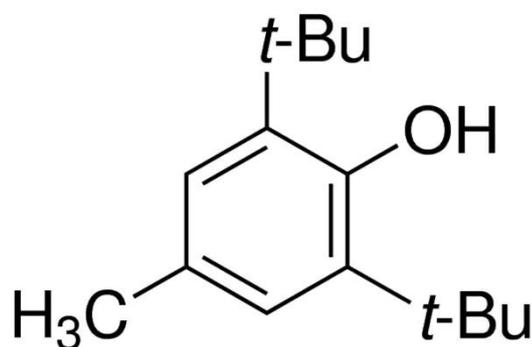
Já os antioxidantes secundários decompõem os hidroperóxidos ou reabastecem o hidrogênio em antioxidantes que quebram a cadeia ou eliminam oxigênio singleto, íons metálicos e enzimas pró-oxidativas. Nos últimos anos, os antioxidantes híbridos ou bifuncionais, como aminofenóis, hidroxihidroquinolinas e hidroxilabenzimidazóis, têm se tornado cada vez mais populares devido à sua eficácia na eliminação de radicais livres. Eles contêm grupos OH e NH em sua estrutura molecular e podem doar mais hidrogênio aos radicais peroxil (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

### 3.8.2 BHT

O BHT é um sólido cristalino branco, é apropriado para tratamento térmico, mas não é tão estável quanto o BHA. O BHT tem um baixo peso molecular e é um antioxidante de fenol impedido, como mostra a Figura 8. Os fenóis impedidos encontram uma ampla variedade de aplicações, incluindo inibidores de reações em cadeia de radicais livres (YEHYE, 2015).

Ainda segundo Yehye (2015), esse produto tem sido amplamente utilizado na fabricação de plásticos e indústrias de processamento, fermentação e bioquímica industrial. O BHT é reconhecido como seguro para uso em alimentos e é um dos antioxidantes mais comumente usados em alimentos contendo gorduras derivados de petróleo e borracha.

Figura 8 - Estrutura molecular do BHT



Fonte: Sigma-Aldrich (2022 a).

### 3.8.3 DMP-30

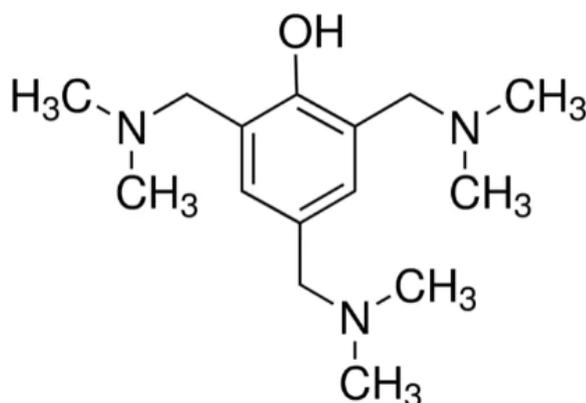
Os ésteres de ácido ftálico (PAEs) são uma classe de produtos químicos onipresentes no meio ambiente, amplamente utilizados como plastificantes para plásticos em muitos produtos domésticos e industriais. O dimetilftalato de baixo peso molecular (DMP) é um dos PAEs mais comuns e amplamente utilizados em diversos tipos de produtos, como perfumes, tintas, ceras, produtos farmacêuticos, materiais inseticidas, adesivos, tintas de impressão, revestimentos e cosméticos (CONG, 2020).

O 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30) é um catalisador de base de Lewis que pode ser usado tanto como agente de cura quanto como ativador para outros agentes de cura em aplicações de selantes e adesivos de concreto. É um catalisador e agente de co-cura para cura à temperatura ambiente de epóxidos (ZHAO, 2021).

Segundo o site de um fabricante, o DMP-30 pode ser usado em síntese orgânica. Pode ser utilizado como acelerador para agentes de cura como poliamida, amina alifática modificada, politiol e amina alicíclica e selantes de piso, neutralizadores de ácido e catalisadores para poliuretanos (ou seja, catalisadores de trimerização). Também pode ser usado em combinação com o agente de cura de resina epóxi para acelerar a velocidade de cura da resina epóxi e melhorar a resistência do produto curado

O DMP-30 possui habilidades antioxidantes, pois em sua estrutura possui aminas aromáticas secundárias, como mostra a Figura 9, formando nitróxidos e benzoquinonas. (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Figura 9 - Estrutura molecular do DMP-30



Fonte: Sigma-Aldrich (2022 b).

#### ***3.8.4 Líquido da casca da castanha de caju (LCC)***

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), um subproduto da produção da castanha de caju, é um líquido cáustico, viscoso, escuro, e é uma fonte natural de cadeia longa saturada e insaturada de fenóis (ácidos anacárdicos, cardanol e cardóis). Ele é uma mistura de meta-alkilfenóis com anéis de benzeno variavelmente insaturados (ANDRADE, 2011). Este líquido é uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural (MAZZETTO, 2009).

O LCC é obtido por extração com solvente ou mecânica é composto por quatro compostos fenólicos, a saber: ácido anacárdico, cardol, cardanol e traços de metil cardol, como pode ser visualizado na Figura 10. A estrutura dos compostos fenólicos do LCC permite uma série de reações químicas como hidrogenação, nitração, sulfonação, esterificação, epoxidação e eterificação, que podem resultar em diversos produtos industriais (NAMBELA, 2022).

O líquido da casca da castanha de caju é atrativo como recurso renovável, pois não é fonte de alimento ao contrário de muitos óleos de sementes, e é composto por uma pequena família de alquil/alquenilfenóis (ácido anacárdico, cardol, cardanol e 2-metilcardol). Além disso, é um subproduto da indústria da castanha de caju, onde a amêndoa de caju é de interesse primário e a casca é tecnicamente um material agro-resíduo. Um bom rendimento de LCC (cerca de 35%) pode ser obtido a partir das cascas de resíduos (EKE, 2022).

Vários estudos têm relatado que os compostos fenólicos possuem excelente atividade antioxidante, atuando como doadores de hidrogênio, agentes redutores e sequestrantes de radicais. Os compostos fenólicos impedidos (ArOH) representam a maior família de antioxidantes naturais e sintéticos (ANDRADE, 2010).

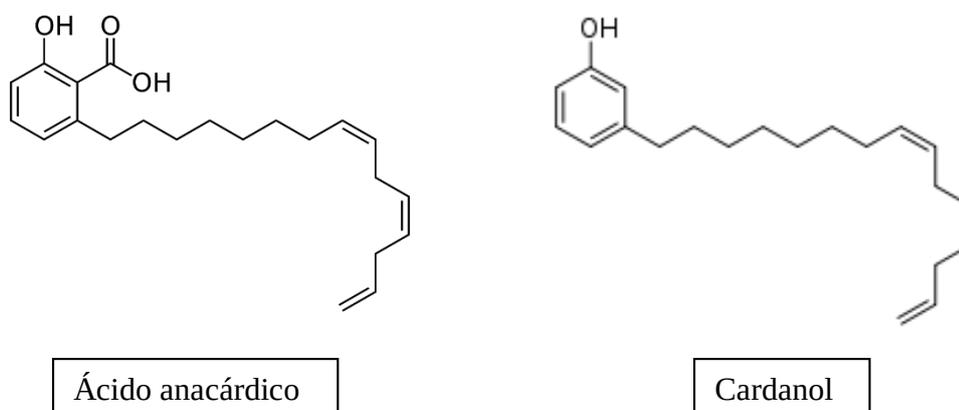
O LCC pode ser identificado como técnico ou natural, de acordo com a sua composição. Enquanto o LCC natural contém uma grande quantidade de ácido anacárdico e não apresenta material polimérico em sua composição, no LCC técnico há a presença de material polimérico, apresentando também, um elevado percentual de cardanol, decorrente ao seu tratamento térmico sofrido durante seu processo de extração. Quando submetido a altas temperaturas (180°C), o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol, produzindo o denominado LCC técnico (MAZZETTO, 2009).

O Cardanol é um monofenol que apresenta uma cadeia lateral com 15 átomos de carbono que possuem em média três ligações duplas na cadeia lateral. Obtido do líquido da casca da castanha de caju, ele está presente, majoritariamente, no LCC técnico, obtido a partir do processo de aquecimento, onde as castanhas são submetidas a altas temperaturas, induzindo o rompimento da casca externa havendo a liberação do óleo. O ácido anacárdico abundante na castanha sofre descarboxilação, dando origem aos cardanois onde a cadeia alquílica tem diferentes graus de insaturação. Por ser uma molécula versátil, do ponto de vista químico, pode ser utilizado para a síntese de várias moléculas. É principalmente usado na manufatura de filmes, vernizes isolantes, óleos e resinas solúveis em álcool, além de resinas formaldeído-fenol em

tintas e vernizes. Outras aplicações dos derivados do Cardanol que vem crescendo bastante nos últimos anos são os antioxidantes, compostos orgânicos que aos serem adicionados ao material orgânico oxidável inibem a autooxidação e, em geral, prolongam a vida útil dos substratos. São utilizados para estabilizar principalmente, combustíveis, lubrificantes e polímeros (CARNEIRO, 2005).

Os ácidos anacárdicos são compostos fenólicos derivados do ácido salicílico, apresentam caráter lipídico, consequência da sua cadeia lateral alifática (SEONG, 2014). Quimicamente, o ácido anacárdico é uma mistura de vários compostos orgânicos diretamente relacionados. Os compostos de cadeias longas contendo 15 carbonos, podem ter uma, duas, três (mono, di e trieno) instaurações, ou nenhuma (saturado) (TREVISAN, 2006). O ácido anacárdico vem se tornando um fitoquímico de muito interesse por causa das suas atividades biológicas, que são atividades microbicidas, inseticidas e moluscicidas, dando ênfase as propriedades bactericidas do ácido anacárdico, que são mais efetivas contra bactérias Gram-positivas (SOUZA, 2017). Este composto também apresenta grande poder antioxidante, Trevisan (2006) mediu sua capacidade antioxidante e capacidade de inibir a xantina oxidase em comparação com outros antioxidantes conhecidos. Uma mistura de ácidos anacárdicos apresentou maior capacidade antioxidante em relação aos cardóis e cardanóis. Essa capacidade antioxidante do ácido anacárdico-1 está mais relacionada à inibição da geração de superóxido e xantina oxidase do que à eliminação de radicais hidroxila.

Figura 10 – Estrutura química do ácido anacárdico (esquerda) e do cardanol (direita)



Fonte: Adaptado de Mazzetto (2009).

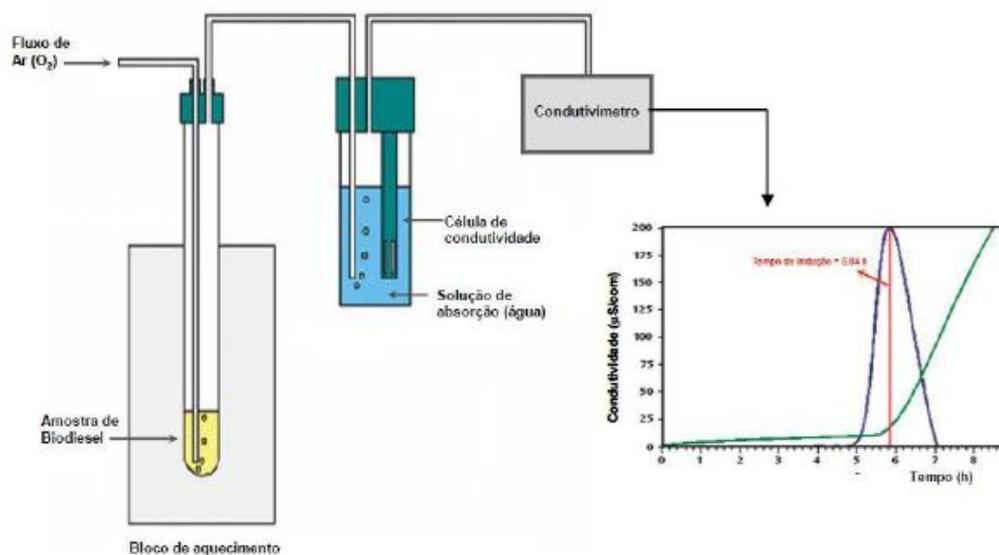
### 3.9 Rancimat

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais, o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na metodologia da Norma Europeia (EN 14112) que estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação. Como o biodiesel pode ser obtido a partir de diferentes matrizes oleaginosas, o conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto (MORAIS, 2012).

O método consiste em, através de um tubo, injetar ar atmosférico dentro do vaso de reação contendo a amostra de biodiesel. O vaso de reação, contendo o biodiesel, fica embutido num bloco de aquecimento mantido à temperatura constante. À medida que ocorre o processo de oxidação da amostra, os compostos voláteis são liberados e carreados pelo fluxo de ar para um recipiente denominado vaso de medição (JAIN & SHARMA, 2010).

Dentro do vaso de medição contém água deionizada, que está em contato com um eletrodo que mede sua condutividade. Durante a análise, com o passar do tempo, a condutividade aumenta gradativamente. Quando ocorre a dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis, a condutividade cresce de maneira brusca, caracterizando o momento da oxidação da amostra, denominado período de indução (PI) (JAIN & SHARMA, 2010). O esquema do funcionamento do Rancimat está representado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada



Fonte: Morais (2012).

A norma EN 14112 descreve dois métodos para encontrar o PI de uma amostra numa curva típica de condutividade versus tempo: o método manual e o método automático. O método manual consiste em traçar tangentes na curva da condutividade versus tempo. O ponto de encontro das tangentes corresponde ao PI. Já o método automático identifica o instante no qual a derivada segunda da curva da condutividade versus tempo é máximo, caracterizando o PI (FIGUEREDO, 2019).

### 3.10 Teste de oxidação acelerada

A estabilidade oxidativa do biodiesel e óleos vegetais é avaliada convencionalmente pela análise Rancimat® que fornece o tempo de indução típico relacionado a uma determinada amostra submetida à oxidação acelerada. Apesar do período de indução ser o parâmetro mais utilizado para avaliar a estabilidade de óleo e biodiesel, propriedades físico-químicas, como índice de acidez, índice de peróxido, densidade e viscosidade podem ser aplicadas para o mesmo propósito. Além disso, as abordagens UV-Vis e fluorescência foram recentemente

relatadas como métodos alternativos para avaliar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais e biodieseis (CONCEIÇÃO, 2018).

Magalhães et al. usaram a espectroscopia UV-Vis para monitorar os estágios da oxidação do biodiesel medindo a absorbância em 232, 270, 300 e 315 nm, revelando a formação de dienos, trienos e tetraenos conjugados, bem como outros produtos de degradação. As mudanças na absorção de UV-Vis durante a oxidação da amostra podem ser compreendidas por meio das reações envolvendo a conjugação de duplas ligações em ácidos graxos insaturados como discutido, destacando que as reações de tripleto de oxigênio nos sítios alílicos das cadeias de carbono levam à formação de peróxidos radicais e compostos carbonílicos (CONCEIÇÃO, 2018).

Na maioria dos casos, uma análise óptica adequada de petrodiesel e biodiesel requer uma diluição da amostra para evitar a saturação da absorção de UV-Vis e efeitos do filtro interno durante as medições de fluorescência (CONCEIÇÃO, 2018).

Tendo em vista o baixo custo operacional, robustez, rapidez de análise, confiabilidade nos resultados e fácil manuseio, a espectrofotometria UV-Vis pode ser uma interessante alternativa para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo lista os reagentes, equipamentos e as metodologias aplicadas neste trabalho.

### 4.1 Reagentes

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 5, todos de grau analítico.

Tabela 5 - Lista de Reagentes

<b>MARCAS</b>	<b>SOLVENTES</b>
<b>Dinâmica</b>	Metanol
<b>Dinâmica</b>	Hidróxido de potássio
<b>Dinâmica</b>	Éter Etilico
<b>Dinâmica</b>	Hidróxido de Sódio
<b>Synth</b>	Etanol
<b>Neon</b>	Hexano
<b>Dinâmica</b>	Ácido Clorídrico
<b>Sigma-Aldrich</b>	Hidroxitolueno Butilado Cristalino (BHT)
<b>Sigma-Aldrich</b>	2,4,6 – Tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30)

Fonte: Autora (2023).

O óleo de cártamo utilizado foi adquirido no comércio local de Apodi – RN. As amostras de cardanol e ácido anacárdico foram cedidas pelo Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas GRINTEQUI/UFC.

## 4.2 Equipamentos

Para as análises físico-químicas e estruturais do óleo de cártamo e do biodiesel, foram utilizados os equipamentos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Lista de equipamentos

<b>EQUIPAMENTOS</b>	<b>MARCAS E MODELOS</b>
<b>Espectrômetro Ressonância Nuclear Magnética</b>	VARIAN, modelo Mercury 200
<b>Cromatografia Gasosa</b>	Mettler Toledo (EUA), modelo DSC 1 500 2624
<b>Viscodensímetro digital Rancimat</b>	Anton Paar, modelo SVM 3000 - Stabinger Metrohm, modelo 893 Professional Biodiesel
<b>Câmera com lâmpada UV</b>	Analytik Jena, Specord 250

Fonte: Autora (2023).

As análises foram realizadas no Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas GRINTEQUI/UFC; no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof. Ícaro Moreira (NPL/UFC); no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL/UFC), para as análises de densidade, viscosidade e cromatografia; no Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN/UFC), para a realização das análises de RMN; e no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (UFC), para a realização das análises no UV-VIS.

## 4.3 Produção do biodiesel de cártamo

O biodiesel de cártamo foi produzido a partir da reação de transesterificação do óleo de cártamo com o álcool metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), e com o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Para saber a quantidade de cada reagente, foi realizado uma análise dos parâmetros dos índices de acidez e saponificação do óleo vegetal em estudo segundo as Normas de Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Com esses valores calculados, foi utilizada a Equação 3 para calcular a quantidade de álcool a ser utilizada na reação.

$$\text{massa de álcool (g)} = \frac{2 \times m \text{ óleo} \times MM_{\text{álcool}} \times (IS - IA)}{MM_{\text{catalisador}} \times 1000} \quad (3)$$

Onde:

$m$  óleo: massa de óleo

$MM$  álcool: massa molar do álcool

$MM$  catalisador: massa molar do catalisador

$IS$ : índice de saponificação

$IA$ : índice de acidez

O fator multiplicador 2 na Equação 3 refere-se ao fato de que a proporção em número de mols foi de 6:1 mols de álcool, em relação ao número de mols do óleo vegetal.

A porcentagem de catalisador utilizada foi de 1,5% m/m em relação à massa de óleo vegetal. Assim, o cálculo da massa de catalisador foi realizada através da Equação 4, onde a pureza do catalisador é a fornecida pelo fabricante na embalagem.

$$\text{massa de catalisador} = \frac{\% \text{ catalisador} \times m \text{ óleo}}{\text{Pureza do catalisador} \times 100} \quad (4)$$

Para a obtenção de um maior rendimento, foi utilizada a metodologia de otimização do processo de transesterificação em duas etapas de Ruschel (2016). Para a primeira etapa foram utilizadas as quantidades de metanol e KOH calculadas de acordo com as Equações 1 e 2. Já para a segunda etapa, foram pesadas 15 % das massas de metanol e 0,5 % de KOH utilizadas na primeira etapa. Ambas as etapas ocorreram por 1 hora e à temperatura de 60 °C. Dessa forma, para iniciar a primeira etapa da síntese, o óleo foi pesado em um balão de fundo chato e colocado no banho de aquecimento em glicerina até atingir 60 °C, para a retirada de umidade do óleo. Simultaneamente, em um erlenmeyer, o metanol foi adicionado ao KOH e submetido à agitação até que toda a base se dissolvesse no álcool. Após a dissolução ser completada, a solução foi adicionada ao óleo em um sistema de refluxo e banho de aquecimento, sob agitação com barra magnética.

Após completar 1 hora de reação o biodiesel foi retirado do sistema e transferido para um funil de separação, no qual ficou até a glicerina separar-se da mistura de ésteres metílicos. Em seguida, foi realizada a lavagem do biodiesel, para retirada da glicerina, bem

como a remoção de algum catalisador ainda presente na mistura. Foram necessárias apenas 2 lavagens nessa etapa, com aproximadamente, 15 % do volume (em mL) de água destilada em relação à massa (em g) inicial de óleo vegetal. A água foi aquecida a 60 °C e cada lavagem, o pH da água era verificado. As lavagens foram feitas até que a água obtivesse pH 7, indicando que não havia mais catalisador a ser retirado. Após a etapa de lavagem, foi realizada a operação de secagem utilizando um destilador do tipo rotaevaporador. A temperatura do banho foi de 100 °C por 2 horas, para garantir a retirada do metanol residual e da água presentes na mistura.

Para a segunda etapa, uma nova solução catalisadora foi preparada com 15 % da massa inicial de metanol e 0,5% da massa inicial de KOH. No mesmo sistema reacional, a solução catalisadora foi adicionada à mistura de ésteres metílicos, permanecendo sob agitação por 1 hora, na temperatura de 60 °C. Em seguida, a mistura foi transferida novamente para o funil de decantação para a separação da glicerina. Porém, como houve a formação de pouca glicerina em relação à quantidade de ésteres metílicos, a separação das duas fases não ficou tão evidente. Também foi feito o procedimento de lavagem, sendo que dessa vez, foram necessárias 8 lavagens até o pH da água ser igual a 7.

A Figura 12 apresenta o momento logo após a primeira etapa da reação, quando foram observadas duas fases bem definidas. A fase inferior, mais escura, é a glicerina e a fase superior, mais clara, é a mistura dos ésteres metílicos do cártamo. Já a Figura 13 corresponde ao momento logo após a primeira lavagem ao final da segunda etapa. Dessa vez, a fase inferior é a água destilada com alguma quantidade de glicerina, produzida na segunda etapa e hidróxido de potássio. A fase superior é a mistura de ésteres metílicos do cártamo.

Figura 12 – Separação do biodiesel de cártamo e da glicerina



Fonte: Autora (2023).

Figura 13 - Lavagem do biodiesel de cártamo



Fonte: Autora (2023).

Por fim, a mistura foi levada ao rotaevaporador por mais 2 horas. Após essa etapa é que se chega ao fim do processo e o conjunto dos ésteres metílicos de cártamo passa a ser denominado biodiesel de cártamo, caso possua conversão igual ou superior de 96,5%, de acordo com a RANP 45/2014. A figura 14 mostra um resumo da metodologia utilizada para a produção do biodiesel de cártamo.

Figura 14 - Resumo da metodologia para a produção do biodiesel de cártamo



Fonte: Autora (2023).

#### 4.4 Caracterização físico-química do óleo vegetal e do biodiesel de cártamo

##### 4.4.1 Índice de acidez

O método utilizado baseou-se nas Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Inicialmente pesou-se 2g da amostra, adicionou-se 25 ml de solução éter-álcool (2:1), duas gotas do indicador de fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o ponto de viragem. Em seguida, anotou-se o volume de hidróxido de sódio utilizado e o índice de acidez foi calculado segundo a Equação 5.

$$IA = \frac{V(\text{NaOH}) \times f(\text{NaOH}) \times H(\text{NaOH}) \times 28,2}{m} \quad (5)$$

Onde:

IA = índice de acidez em mg KOH/g;

V(NaOH) = volume (ml) de solução de NaOH gasta;

H(NaOH) = molaridade da solução de NaOH;

f (NaOH)= fator de correção da solução de NaOH;

m = massa da amostra.

O procedimento foi feito em duplicata, e foi feita uma média entre os dois índices de acidez obtidos.

#### **4.4.2 Índice de saponificação**

A determinação do índice de saponificação foi realizado segundo a norma ABNT – MB-75 (ABNT), colocando-se em refluxo, durante 1h, 2g do óleo em estudo com uma solução alcoólica de KOH (4%). Após a completa saponificação, deixou-se esfriar e titulou-se com HCl a 0,5 M, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Foi também preparado o branco, com os mesmos reagentes, exceto o óleo. O índice de saponificação foi calculado a partir da Equação 6.

$$IS = \frac{28,05 \times f(HCl) \times (Vb - Va)}{m} \quad (6)$$

Onde:

IS = índice de saponificação em mg KOH/g;

Vb = volume (ml) de solução de ácido gasta no branco;

Va = volume (ml) de solução de ácido gasta em cada amostra;

f(HCl) = fator de correção da solução de HCl;

m = massa (g) da amostra.

#### **4.4.3 Massa específica e viscosidade cinemática**

A massa específica e a viscosidade cinemática para óleo vegetal, para o biodiesel de cártamo foi medida utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar (modelo SVM 3000, Stabinger). A norma que rege a medição dessas propriedades, segundo a ANP, é a ASTM D7042.

A amostra foi introduzida no tubo através de sucção. Após verificação da ausência de bolhas, a leitura da densidade foi realizada diretamente no visor do equipamento a temperatura ambiente (25°).

#### 4.4.4 RMN

Para as análises de Ressonância Magnética Nuclear, foram solubilizado cerca de 20 mg do óleo e do biodiesel em 0,7 mL de clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ). Para as análises, foram utilizados os espectrômetros Bruker, modelo Avance DPX-300 e/ou modelo Avance DRX-500, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC).

O espectrômetro Bruker Avance DRX-300, equipado com sonda de detecção inversa de 5 mm e magneto de 7,0 T, foram operados nas frequências de 300,13 e 75,47 MHz e nas faixas de análise de 0-11 e 10-200 ppm para hidrogênio e carbono, respectivamente. Nos experimentos utilizados no aparelho Bruker DRX-500, foram aplicadas frequências de 500,13 MHz ( $^1H$ ) e 125,75 MHz ( $^{13}C$ ), sob um campo magnético de 11,7 T.

Os principais constituintes do óleo e do biodiesel foram identificados e os deslocamentos químicos estimados para os ácidos graxos livres, foram correlacionados com a referência do espectro de RMN H do óleo de linhaça obtido de Shimamoto (2017).

Segundo Constantino (2014), o método pode fornecer o teor de óleo de forma rápida, sem destruir a amostra. Reda e Carneiro (2006) utilizaram o programa PROTEUS RMN  $^1H$  para calcular o índice de iodo, o peso molecular médio e o índice de saponificação do óleo de milho *in natura* e sob aquecimento, obtendo cálculos mais rápidos para os parâmetros físico-químicos do óleo. Jin et al. (2007) utilizaram a técnica espectroscópica para identificar os intermediários na reação de transesterificação do óleo de colza e Jesus (2015) avaliaram-na como ferramenta analítica para determinação da conversão do óleo de soja em ésteres etílicos.

Para avaliação da conversão em ésteres metílicos, analisa-se os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres ( $-CO-O-CH_3$ ) identificados na região de 3,7 ppm e aos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos ( $-CH_2-CO-O-$ ) entre 2,2 – 2,4 ppm. A taxa de conversão é calculada por meio da Equação 7.

$$Convers\tilde{a}o (\%) = 100 * \left( \frac{2 \cdot A_{HME}}{3 \cdot A_{PM\alpha-C}} \right) \quad (7)$$

Onde  $A_{HME}$  é a integral da área correspondente aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres e  $APM\alpha-C$  é a integral da área dos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos.

#### 4.4.5 Teor de ésteres (CG/FID)

O teor de ésteres fornece a conversão da reação, isto é, a proporção dos ésteres metílicos formados a partir da transesterificação do óleo vegetal de cártamo.

O método utilizado foi uma adaptação da ABNT NBR 15764, que é a norma vigente para a metodologia do teor de ésteres, segundo a resolução n°45/2014 da ANP. A adaptação se fez necessária devido às condições laboratoriais. A massa utilizada foi de aproximadamente 250 mg de biodiesel diluídos em 5 ml de uma solução padrão de heptadecanoato de metila com hexano. O resultado é dado em percentual de ésteres totais da amostra.

As condições do método adaptado foram as seguintes: volume injetado de amostra: 1,0 µl; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 250 °C; programação do forno: início a 80 °C mantido por 2 min, taxa de aquecimento de 15 °C/min até 200 °C e 200 °C por 28 min e vazão do gás de arraste (nitrogênio): 1,0 ml/min.

O teor de ésteres foi medido em um cromatógrafo a gás (CG-FID, modelo GC 450, Varian), com coluna CP-Wax 52 CB, e em seguida, foi determinado utilizando-se a Equação 8.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left( \frac{m_p \cdot A_b}{A_p \cdot m_b} \right) \cdot f \cdot 100 \quad (8)$$

Na qual  $m_p$  é a massa do padrão interno;  $A_b$  é a soma das áreas dos picos referentes ao biodiesel;  $A_p$  é a área do pico do padrão interno;  $m_b$  corresponde a massa do biodiesel e  $f$  é o fator de correção (0,8).

#### 4.5 Estabilidade oxidativa (Rancimat)

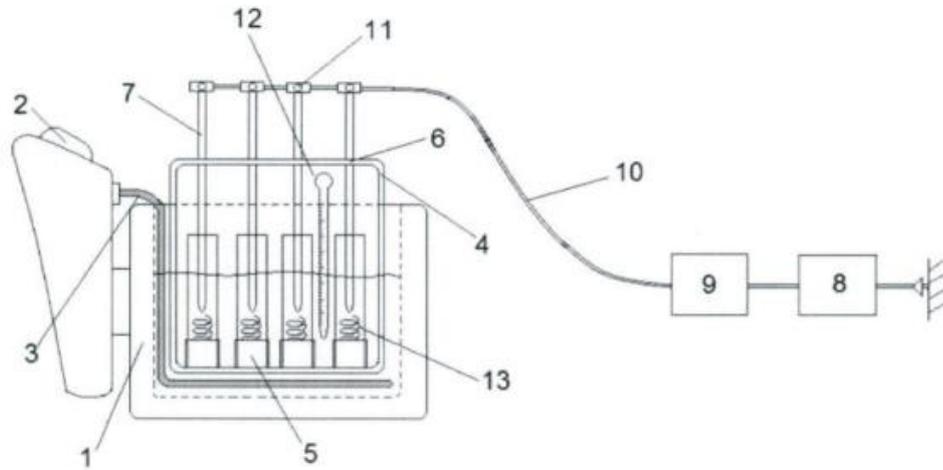
Os testes de estabilidade oxidativa foram realizados utilizando o aparelho de Rancimat (893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm), seguindo a norma internacional EN 14112. Essa norma determina que a taxa de injeção de ar atmosférico na amostra seja de 10 L/min e que a temperatura no qual a amostra é aquecida seja mantida constante em  $110 \pm 0,9$  °C, sendo os testes aplicados em quadruplicata com  $3,0 \pm 0,1$  g, por amostra. Além disso, água contida no vaso de medição deve possuir condutividade inicial menor que 5,0 µS.

A adição de antioxidantes ao biodiesel foi feita imediatamente após a produção do biocombustível, como sugerem Varatharajan & Pushparani (2018). As misturas do biodiesel de cártamo com os antioxidantes foram feitas para as concentrações de 1000 mg/kg. Tais misturas foram deixadas por algumas horas agitando até se obter uma maior homogeneidade entre o biodiesel e o antioxidante.

#### **4.6 Sistema de oxidação acelerada**

As amostras do biodiesel de cártamo com e sem antioxidante foram degradadas termicamente em laboratório em um sistema de oxidação acelerado. Esse sistema foi montado com uma estrutura de aparelho utilizado na indústria alimentícia, o qual possui um controlador de temperatura, operando na faixa de 70 a 180 °C, estrutura em aço de dimensões úteis de 26,5 cm x 18,0 cm x 16,5 cm e resistência interna para aquecimento do banho de óleo. Na estrutura base descrita anteriormente, acoplou-se uma estrutura em aço inoxidável de dimensões 21,2 cm x 14,0 cm x 25,0 cm, a qual possui capacidade de oxidação para oito amostras. A estrutura em aço inoxidável possui oito cavidades para inserção de tubos de vidro, bem como, oito furos superiores para encaixe das canaletas de vidro, para conectar os tubos a uma bomba para a circulação de ar. A montagem do sistema de oxidação pode ser observado nas Figura 15 e 16. As análises foram realizadas aquecendo 6,0 g das amostras a 110 °C (mesma temperatura empregada no método Rancimat®), por 12 horas. Foram colhidas amostras a cada 2h do biodiesel de cártamo sem adição de oxidante para monitoramento da oxidação.

Figura 15 - Esquema do sistema de oxidação



Fonte: Batista (2014).

Figura 16 - Montagem do sistema de oxidação



Fonte: Autora (2023).

#### 4.7 UV-Vis

Foram realizados ensaios espectrofotométricos de varredura, considerando soluções diluídas. O hexano foi usado porque possui uma absorbância desprezível na região do ultravioleta acima de um comprimento de onda de 200 nm.

Foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo (SPECORD 250 PLUS, Analytik Jena, Brasil) que opera na faixa UV-Vis de 185 a 1200 nm e apresenta banda de passagem que varia entre 0.2, 0.5, 1, 2 e 4 nm. O equipamento utilizado está representado na Figura 17.

As soluções foram diluídas em um balão volumétrico de 250 mL, sendo adicionados 250  $\mu$ L da amostra obtida após dissolução em hexano. Posteriormente, as soluções foram homogeneizadas e o monitoramento da oxidação do biodiesel foi realizada no comprimento de onda entre 200 e 400 nm.

Figura 17 - Equipamento UV-Vis utilizado para as análises



Fonte: autora (2023).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterização físico-química do óleo de cártamo e seu respectivo biodiesel, produzido pelo processo de transesterificação. Além disso, também será analisada a composição de ésteres do biodiesel e a estabilidade oxidativa desse biodiesel com e sem a adição de antioxidantes, usando o Rancimat e o UV-Vis.

### 5.1 Caracterização físico-química do óleo de cártamo e do seu biodiesel

Os parâmetros de densidade, viscosidade cinemática, índice de saponificação e índice de acidez foram correlacionados às especificações da ANP estabelecidas na Resolução nº 45/2014.

É necessário analisar as características físico-químicas da matéria-prima utilizada neste trabalho com o intuito de verificar se a mesma está adequada para a produção do biodiesel. Além disso, com alguns desses dados foi possível determinar a quantidade de álcool e catalisador ideal para a síntese. A transesterificação pode ser influenciada por propriedades indesejáveis do óleo, o que dificulta o processo de obtenção do biodiesel e resulta em um produto de má qualidade.

Na Tabela 7 foram analisados os parâmetros físico-químicos do óleo de cártamo comercial e do seu biodiesel produzido em laboratório e comparados com as especificações da ANP.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do óleo de cártamo e do biodiesel produzido

<b>Propriedades</b>	<b>Óleo Comercial</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Especificações ANP (Resolução nº 920/2023)</b>
Massa Específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	919,2	881,1	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	32,4	4,2	3,0 – 5,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	220,27	-	-
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,73	0,399	0,5 Máx

Fonte: Autora (2023).

Densidade é a razão entre a massa de uma substância e a unidade de volume. A densidade do biodiesel deve estar entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup> a 20 °C de acordo com as especificações da resolução nº 920/2023 da ANP. A densidade do combustível biodiesel é geralmente maior do que a do combustível diesel de origem fóssil e depende da composição de ácidos graxos da matéria-prima e da pureza do combustível. A densidade do combustível aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia na estrutura do ácido graxo e com o aumento do número de ligações duplas, enquanto a presença de resíduos de baixa densidade no combustível, da mesma forma que o metanol, reduz a mesma.

O óleo de cártamo comercial utilizado possuiu uma densidade de 919,2 kg/m<sup>3</sup>, o que é considerado alto pelos parâmetros da ANP. Isso pode implicar em uma maior dificuldade na queima do combustível nos motores, o que acaba ocasionando um maior desgaste das peças dos automóveis. No entanto o próprio processo de transesterificação ajudou a reduzir esse valor. O biocombustível obtido apresentou valor de 881,1 kg/m<sup>3</sup>, ficando dentro das especificações.

A viscosidade cinemática é a resistência de um fluido ao escoamento e é calculada dependendo da vazão através do orifício de um determinado tamanho. O limite superior do valor de viscosidade garante que o combustível possa fluir suavemente durante a partida do motor em condições de clima frio, enquanto o limite inferior evita as possíveis perdas de potência no motor. A alta viscosidade do combustível é um grande problema no uso de óleo vegetal puro como combustível para motores a diesel, pois influencia na qualidade da atomização, combustão e desgaste do motor.

A resolução da ANP, nº 920/2023 estabelece uma faixa de 3,0 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s de viscosidade cinemática a 40 °C para o biodiesel. A viscosidade do óleo de cártamo foi reduzida de 32,4 para 4,2, com o processo de transesterificação, se adequando dentro das especificações da ANP.

O índice de saponificação (IS) é importante para avaliar a qualidade do éster quanto ao poder de combustão. Quanto mais elevado o IS, maior a tendência de ocorrer reações indesejáveis na transesterificação, podendo dificultar o processo de lavagem e o rendimento do produto final. O valor do IS do óleo de cártamo utilizado foi 220,07 mg (NaOH)/g.

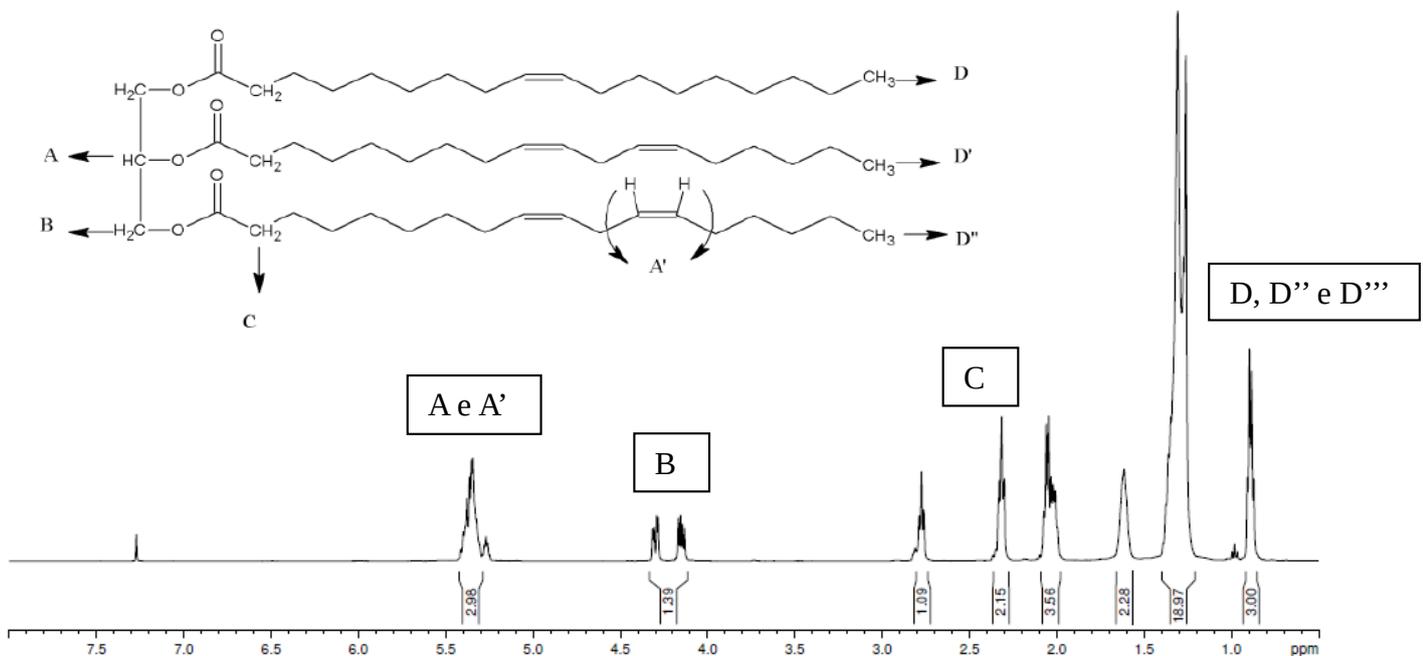
O índice de acidez (IA) é a quantidade de KOH necessária para neutralizar os componentes ácidos em 1 g de amostra. Os compostos ácidos no biodiesel podem estar presentes na forma de ácidos graxos livres, outros ácidos orgânicos e subprodutos da oxidação resultantes das etapas de hidrólise ou hidrólise final dos ácidos minerais remanescentes da etapa de produção. Uma alta acidez do biodiesel mostra que a formação de sedimentos e corrosão podem

umentar no sistema de combustível. O índice de acidez no biodiesel deve ser no máximo 0,50 mg KOH/g de acordo com as especificações da ANP. O IA do óleo de cártamo foi de 2,73 e após a reação de transesterificação caiu para 0,399, ficando em ambos os casos, dentro das normas.

## 5. 2 RMN do óleo de cártamo e do seu biodiesel

Na Figura 18 temos o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de cártamo, utilizado como matéria prima na reação de transesterificação. Tendo como referência o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de óleo de linhaça, mostrado na figura 6, foi identificado um sinal na forma de dois quartetos com deslocamento entre 4,2 e 4,3 ppm, identificados como B, correspondentes aos quatro hidrogênios terminais da sequência glicerídica ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), e o hidrogênio do carbono terciário da sequência glicerídica, identificado como A. Também se observa um multipletto sobreposto com os sinais correspondentes dos carbonos das duplas ligações, identificados como A' em 5,3 ppm.

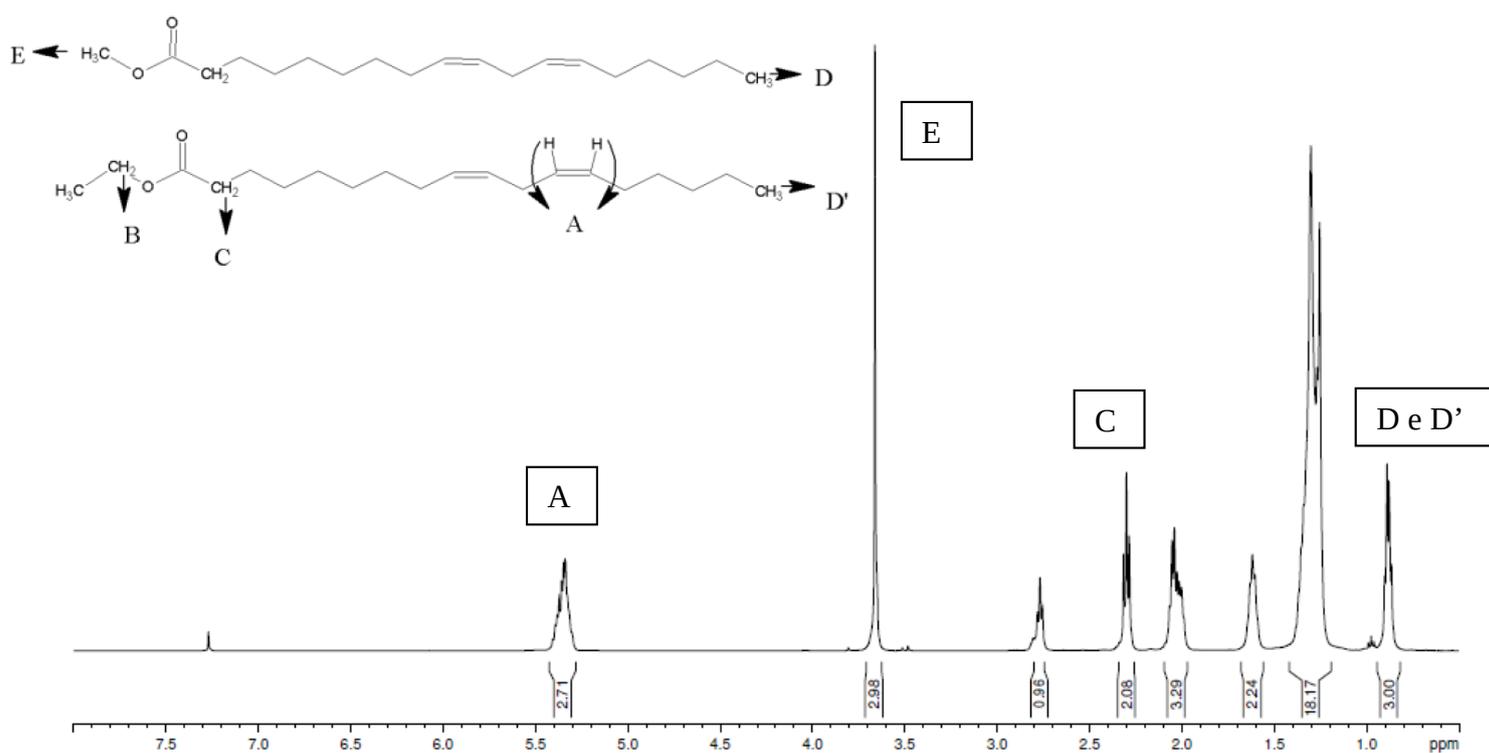
Figura 18 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de cártamo



Fonte: Autora (2023).

Na Figura 19 obtivemos o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o biodiesel de cártamo. No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel, pode ser visto o aparecimento do pico E correspondente ao  $\text{CH}_3$  ligado ao oxigênio (grupo metoxi) entre 3,6 e 3,7 ppm, presente no éster metílico, o que prova que a reação foi bem-sucedida. Além disso, também se observa o desaparecimento do deslocamento químico B referente aos glicerídeos (4,00 – 4,4 ppm), que é a parte da molécula do óleo que é removida na forma de glicerol após a reação.

Figura 19 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel de cártamo



Fonte: Autora (2023).

Para avaliação da conversão em ésteres metílicos pelo espectro do RMN são utilizados os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres ( $\sim 3,7$  ppm), sinal que aparece em decorrência da formação do biodiesel e aos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos ( $\sim 2,2 - 2,4$  ppm), adjacentes à carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). De acordo com Ruschel et al. (2016), esse sinal é escolhido por estar presente em todas as moléculas de derivados de triglicerídeos, inclusive os mono e diglicerídeos. Os resultados dos cálculos realizados com base na Equação 7 estão apresentados na Tabela 8.

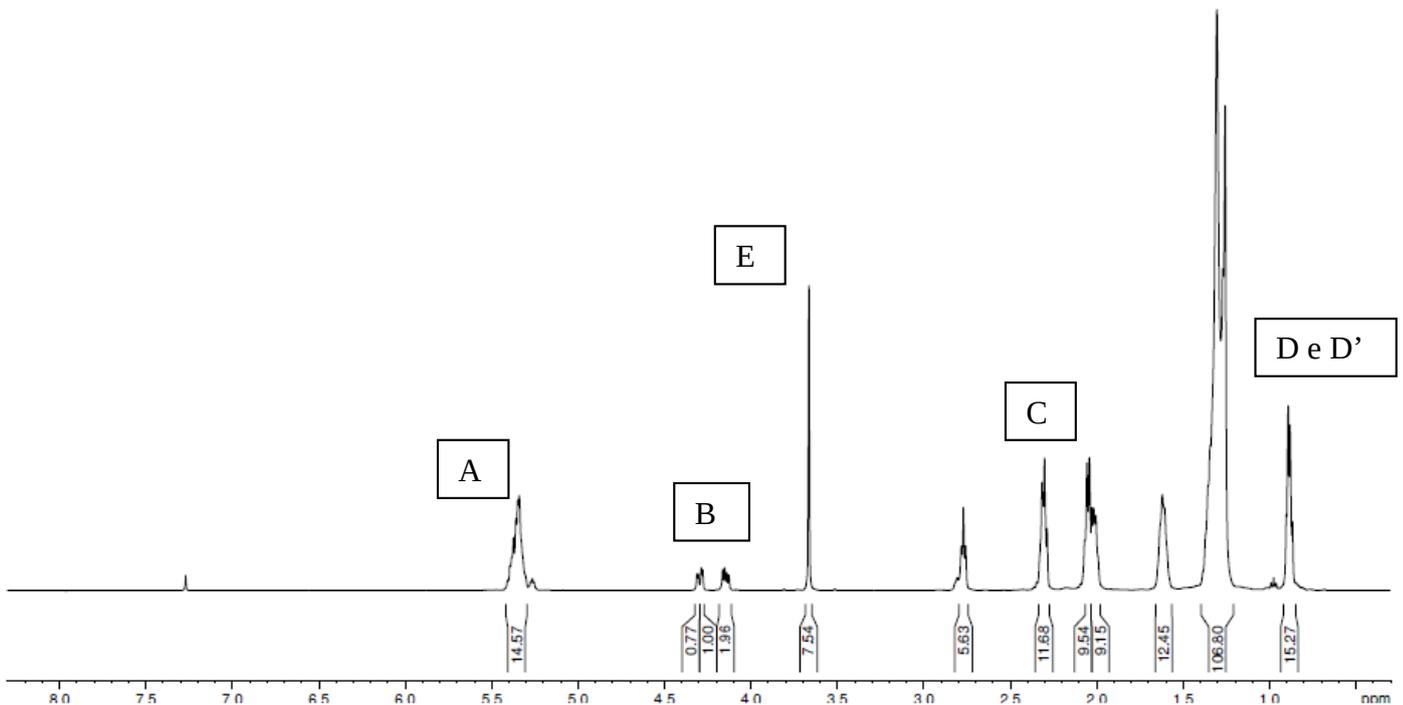
Tabela 8 - Parâmetros para cálculo da conversão do biodiesel de cártamo pelo espectro RMN  $^1\text{H}$ 

Parâmetros		
$A_{HME}$	$A_{PM\alpha-C}$	Conversão (% em massa)
2,98	2,08	95,5

Fonte: Autora (2023).

Para confirmar a eficiência do cálculo da conversão pelo RMN  $^1\text{H}$ , foi feito duas misturas de óleo e biodiesel. A amostra 1 continha 50% de óleo e 50% biodiesel, cujo a conversão esperada é de 50%; e a amostra 2 com 80% de biodiesel e 20% de óleo, onde a conversão esperada é de 80%. Quando se tem uma mistura de óleo e biodiesel, no mesmo espectro aparece o sinal no deslocamentos de 3,7 ppm, referente ao biodiesel, e dois sinais na região de 4,5 a 4,0 ppm referentes ao óleo. Dessa forma, foi analisada a Figura 20, referente ao RMN  $^1\text{H}$  da amostra 1, e a Figura 21, referente ao RMN  $^1\text{H}$  da amostra 2.

Figura 20 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel de cártamo 50%



Fonte: Autora (2023).

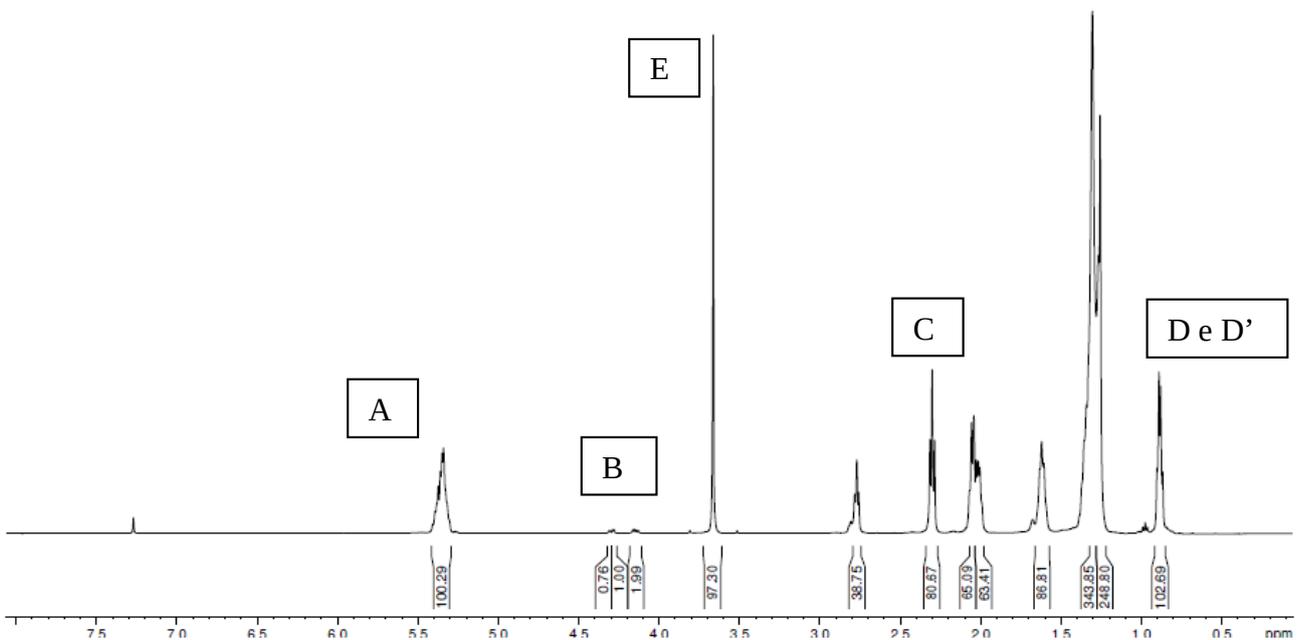
Na mistura de 50% biodiesel e 50% óleo, é possível identificar o sinal de 3,7 ppm sinal referente ao biodiesel, e dois sinais na região de 4,5 a 4,0 ppm referentes ao óleo. Fazendo o cálculo da conversão, de acordo com a Equação 7, encontra-se uma conversão de 43,04%, o que é próximo do esperado de 50%. Na Tabela 9 encontram-se os parâmetros para o cálculo da conversão.

Tabela 9 - Parâmetros para cálculo da conversão do biodiesel de cártamo 50 % pelo espectro RMN  $^1\text{H}$

Parâmetros		
$A_{HME}$	$A_{PM\alpha-C}$	Conversão (% em massa)
7,54	11,68	43,04

Figura 21 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel de cártamo 80%

Fonte: Autora (2023).



Fonte: Autora (2023).

Na mistura de 80% biodiesel e 20% óleo, só é possível identificar os sinais de 3,7 ppm, referente ao biodiesel. Os sinais referentes ao óleo o sinal referente ao óleo fica muito baixo, o que pode causar um erro no rendimento. Fazendo o cálculo da conversão, de acordo com a

Equação 7, tem-se que uma conversão de 80,40%, o que bate com a conversão esperada de 80%. Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros para o cálculo da conversão.

Tabela 10 - Parâmetros para cálculo da conversão do biodiesel de cártamo 80 % pelo espectro RMN  $^1\text{H}$

Parâmetros		
$A_{HME}$	$A_{PM\alpha-C}$	Conversão (% em massa)
97,30	80,67	80,40

Fonte: Autora (2023).

Dessa forma, é possível concluir que a conversão de 95,5% no biodiesel de cártamo produzido é coerente.

### 5.3 Cromatografia gasosa do biodiesel de cártamo

A propriedade que determina a pureza do biodiesel é o teor de ésteres e pode variar de acordo com a matéria-prima. O teor de éster do biodiesel é medido considerando um padrão de solução de heptadecanoato de metila com um dispositivo de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID). O baixo teor de ésteres no biodiesel é resultado de condições de reação inadequadas ou de diversas contaminações no óleo em que o combustível é produzido. As altas proporções de esteróis, álcoois residuais, porções de glicerídeos, glicerol não decomponível e material insaponificável reduziram o teor de éster abaixo do valor limite. Por outro lado, muitos destes podem ser removidos pelo processo de destilação. Tem sido indicado que o teor de éster do combustível destilado é maior do que o combustível não destilado. O teor de éster do biodiesel deve ser de pelo menos 96,5% (m/m) de acordo com a norma EN 14214. O conteúdo de éster do biodiesel de óleo de cártamo estava abaixo dos valores padrão, e por isso, será necessário refazer a metodologia para a obtenção de melhores resultados.

A partir do resultado do teor de ésteres, pode-se constatar que o biodiesel de cártamo obteve uma conversão de 97,78%. Esse valor está de acordo com o limite estabelecido pela ANP, no entanto, a análise dos espectros do RMN mostram que a conversão é de 95,5%. Essa divergência pode ser atribuída às diferenças na sensibilidade, ao limite de detecção das técnicas, e também é necessário considerar possíveis erros do operador, já que é necessário ter conhecimento do material que está sendo analisado, e expandir bem os deslocamentos.

Apesar dos valores obtidos por RMN <sup>1</sup>H apresentarem divergências quando comparados aos valores de CG, alguns autores apontam desvantagens no emprego da CG para análise de glicerídeos em biodiesel, tais como necessidade de derivatização, uso de padrões internos de glicerídeos, limitação na determinação dos alquilésteres e uso de diferentes padrões em função da matéria-prima. Assim, o uso da espectroscopia por RMN para análise estrutural do biodiesel representa uma opção simples e rápida quando comparada aos métodos cromatográficos (COLZATO, 2008).

#### 5.4 Análise da estabilidade oxidativa

A estabilidade à oxidação é a resistência contra as mudanças químicas que ocorrem durante o longo armazenamento do biodiesel. A oxidação do biodiesel é causada por alterações químicas resultantes do contato com o ar. Sabe-se que as ligações duplas de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados são suscetíveis à oxidação. Se a estabilidade à oxidação do biodiesel for insuficiente, valores padrão podem ser alcançados usando antioxidantes. A estabilidade à oxidação do biodiesel de cártamo ainda é bastante alta em comparação com outros combustíveis, como pode ser observado na Tabela 11, que foi adaptada de Yesilyurt (2020), mas ainda permanece abaixo do valor padrão estabelecido para a sua comercialização.

Tabela 11 - Comparação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais diversos

<b>Biodiesel</b>	<b>Estabilidade Oxidativa (h)</b>
<b>Cártamo</b>	0,31–6,0
<b>Soja</b>	1,3–7,1
<b>Girassol</b>	0,8
<b>Dendê</b>	0,12–0,42
<b>Algodão</b>	0,09–0,13
<b>Colza</b>	2,0–9,53
<b>Milho</b>	1,2

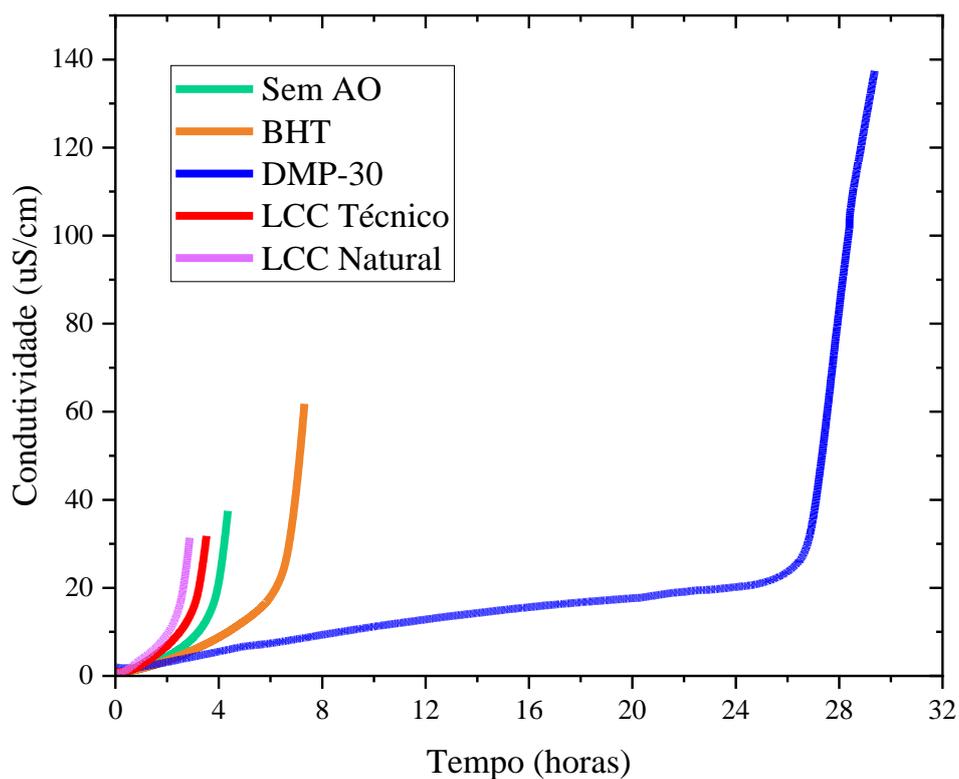
Fonte: Autora (2023).

A média do ponto de Indução obtido pelo óleo de cártamo produzido foi de 3,87 horas. Dessa forma, ele está dentro do padrão da referência estudada. No entanto, para ser

comercializado o biodiesel deve estar de acordo com o regulamento técnico da ANP (Portaria nº 920/2023), devendo ser testado segundo a norma EN 14112 e apresentar um período de indução (PI) mínimo de 13 horas. Assim, a comercialização do biodiesel em estudo só é possível mediante a adição de antioxidantes.

Dessa forma, 4 amostras foram dopadas com antioxidantes, dosado nos limites de concentração indicados, também foram analisadas no Rancimat, para avaliar a eficiência de cada um no biodiesel de óleo de cártamo. As curvas obtidas no Rancimat para o biodiesel puro e suas formulações com o antioxidantes em estudo estão apresentados no Gráfico 3. Para facilitar a visualização dos resultados, a comparação do PI das amostras estão apresentadas na Tabela 12.

Gráfico 3 - Curvas Rancimat para o biodiesel puro e suas formulações com BHT, DMP-30, LCC Técnico e LCC Natural, 1000 mg/kg, cada



Fonte: Autora (2023).

Tabela 12 - Comparação entre os Períodos de Indução (PI) das amostras analisadas no Rancimat

	TI 1 (h)	TI 2 (h)	Média TI (h)
Biodiesel Sem AO	3,98	3,76	3,87
BHT	6,69	6,13	6,41
DMP-30	26,89	25,99	26,44
LCC Técnico	3,20	2,89	3,045
LCC Natural	2,58	2,87	2,725

Fonte: Autora (2023).

O BHT melhorou a estabilidade oxidativa do biodiesel de cártamo, levando a um PI médio de 6,41 horas, ainda não é suficiente para comercialização. O DMP-30 conseguiu esse objetivo, levando o PI médio para 26,44 horas. Polovková (2008) mostrou que o BHT foi eficaz no controle dos radicais livres à temperatura ambiente, mas sua atividade antioxidante diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Enquanto que o estudo químico quântico de uma amina aromática N, N'-difenil-p-fenilenodiamina (DPPD) indicou que ela retém sua atividade antioxidante mesmo em temperaturas elevadas.

As aminas possuem um par de elétrons p no átomo de nitrogênio. O átomo de nitrogênio tem uma baixa afinidade eletrônica em comparação com o oxigênio. Portanto, a amina pode ser o reagente doador de elétrons em um complexo de transferência de carga (associação de duas ou mais moléculas) em associação com moléculas e radicais contendo oxigênio. Além disso, o átomo de hidrogênio da ligação NH da amina aromática pode ser separado mais facilmente do que da ligação OH dos fenóis, uma vez que a ligação de hidrogênio N-H não é tão forte quanto a ligação de hidrogênio O-H (DENISOV, 2005).

Já nos antioxidantes naturais observou-se uma diminuição no ponto de indução, ou seja, houve uma piora da estabilidade oxidativa. O LCC Técnico obteve um PI de 3,045, enquanto o LCC Natural resultou em um ponto de indução de 3,87. Isso pode indicar que é necessário uma concentração maior desses antioxidantes para termos um aumento no ponto de indução. Como o objetivo do trabalho era comparar os antioxidantes entre si, foi mantida a mesma concentração para todas as amostras. Para trabalhos futuros é indicado fazer um estudo variando a concentração do LCC no biodiesel, já que outros trabalhos relatam ter conseguido aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel com o uso desses compostos.

Figueiredo (2009) produziu LCC técnico para aplicar como antioxidante no Biodiesel de soja. Utilizando a mesma metodologia no Rancimat, ele obteve no biodiesel puro um PI de 4,28 horas, enquanto que o biodiesel com LCC Técnico obteve uma pequena melhora, chegando a 5,23 horas, porém, continuou abaixo da quantidade de horas exigido pela norma.

Mendes (2013) fez um estudo variando a concentração de LCC técnico do material utilizado como antioxidante para encontrar a quantidade mínima que atenda aos parâmetros de qualidade exigidos pelo órgão regulador dos biocombustíveis. O biodiesel puro obteve um PI de 5,39 horas. As amostras foram aditivada com 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm. Os resultado de PI obtidos fora, de 6,72 horas, 9,30 horas, 10,02 horas e 10,57 horas, respectivamente.

Mendes (2013) também fez o mesmo estudo, só que utilizando o LCC natural como antioxidante. A amostra aditivada com 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm de LCC natural apresentou um resultado de 7,78 horas, 4,60 horas, 6,98 horas e 7,59 horas. O resultado fora da especificação foi justificado por uma possível contaminação da amostra ou falha na homogeneização do biodiesel ao LCC. De acordo com Lomonaco et al., (2012) há um limite para o uso de antioxidantes, em que um aumento na concentração não implica em um aumento do desempenho destas substâncias

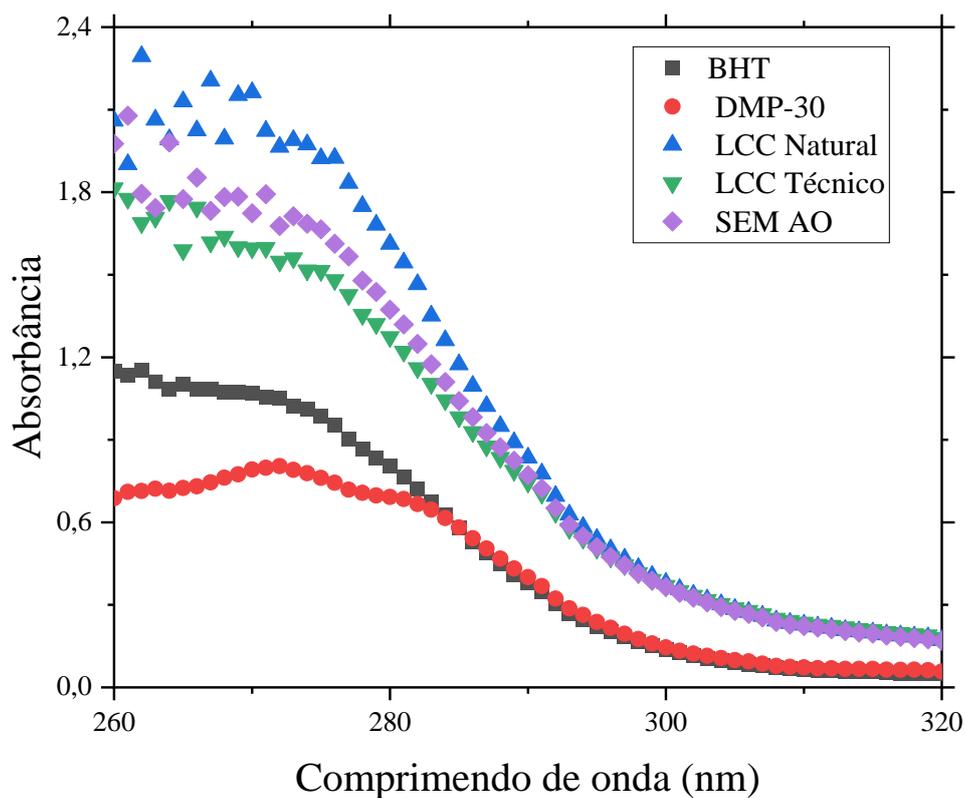
Araújo (2010), encontrou para o biodiesel de garampara (*Dipteryx lacunifera Ducke*), isento de antioxidante o valor de 2,97 horas de PI. Ao adicionar 2000 ppm de LCC natural, obteve-se um aumento gradual no PI para 6,02 horas, mostrando a eficácia do produto frente ao processo oxidativo.

Fora isso, o LCC Natural pode contribuir para a oxidação, devido à baixa estabilidade térmica do grupo carboxílico do ácido anacárdico (tendência a se converter em cardanol) (MAIA, 2015).

### 5.5 Análise da oxidação pelo UV-vis

Foram retiradas alíquotas a cada 2h de oxidação, sendo possível analisar no Gráfico 4, a oxidação do biodiesel de cártamo em relação ao tempo. É possível ver a absorbância em cada ponto do intervalo de comprimento de onda analisado.

Gráfico 4 - Absorbância por comprimento de onda, comparação entre os tempos de oxidação do biodiesel a 270 nm

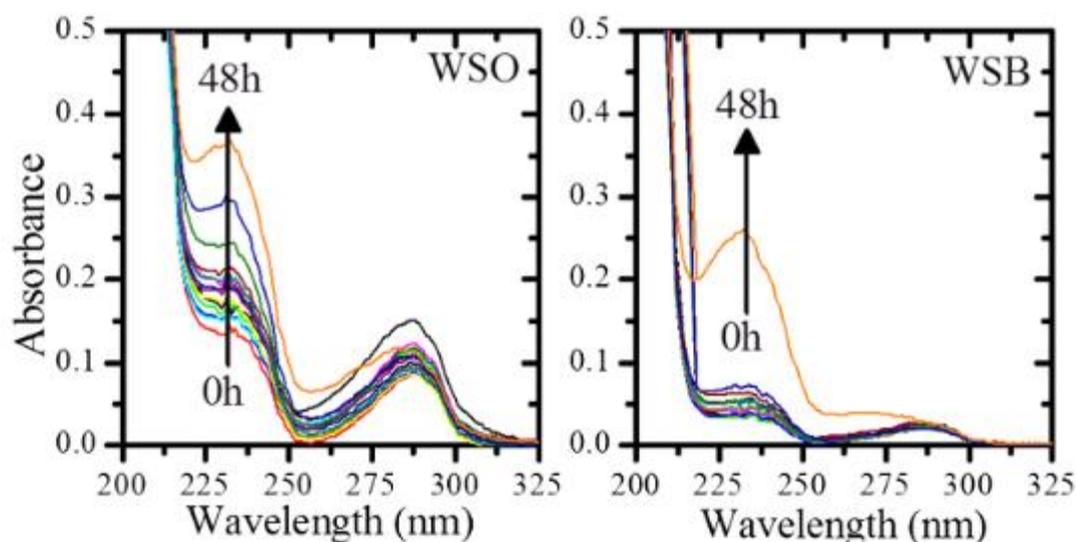


Fonte: Autora (2023).

Foram detectadas bandas de absorção entre de 250 e 300 nm, que foram atribuídas a dienos e trienos conjugados, respectivamente. De acordo com Dantas (2011), para o ácido linoleico os dienos conjugados absorvem a 232 nm, devido às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Os produtos de oxidação secundária, particularmente  $\alpha$ -dicetonas ou cetonas insaturadas, apresentam um pico de absorção em 272 nm, também atribuído a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Conceição (2019) avaliou a aplicabilidade da absorção UV-Vis e espectroscopia de fluorescência para monitoramento do nível de oxidação do óleo extraído de sementes de gergelim branco (*Sesamum indicum* L.) (WSO) e seu respectivo biodiesel degradado (WBO) a 110 °C por vários tempos. A absorção de WSO e WSB submetida a diferentes tempos de aquecimento a 110 °C é mostrada no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Espectros de absorvância de WSO e WSB para diferentes tempos de aquecimento a 110 °C



Fonte: Conceição (2019).

Foram detectadas bandas de absorção em torno de 233 e 287 nm. Também foi verificado um crescimento na absorvância tanto do óleo de gergelim branco quanto do biodiesel de gergelim devido ao tempo de aquecimento, o que deve estar relacionado aos estágios iniciais de degradação dos ésteres metílicos que alteram o número e a posição das ligações duplas carbono-carbono nas moléculas.

Dessa forma, no presente trabalho, tais bandas de absorção da oxidação secundária foram detectadas, já que os picos de absorvância foram observados em torno do comprimento de onda de 270 nm. Segundo Orozco (2020), os máximos observados em 270 e 280 nm são típicos de compostos alifáticos de cadeia curta de carbono com grupos carbonila, como os encontrados em ácidos graxos livres, alquil ésteres, aldeídos e cetonas.

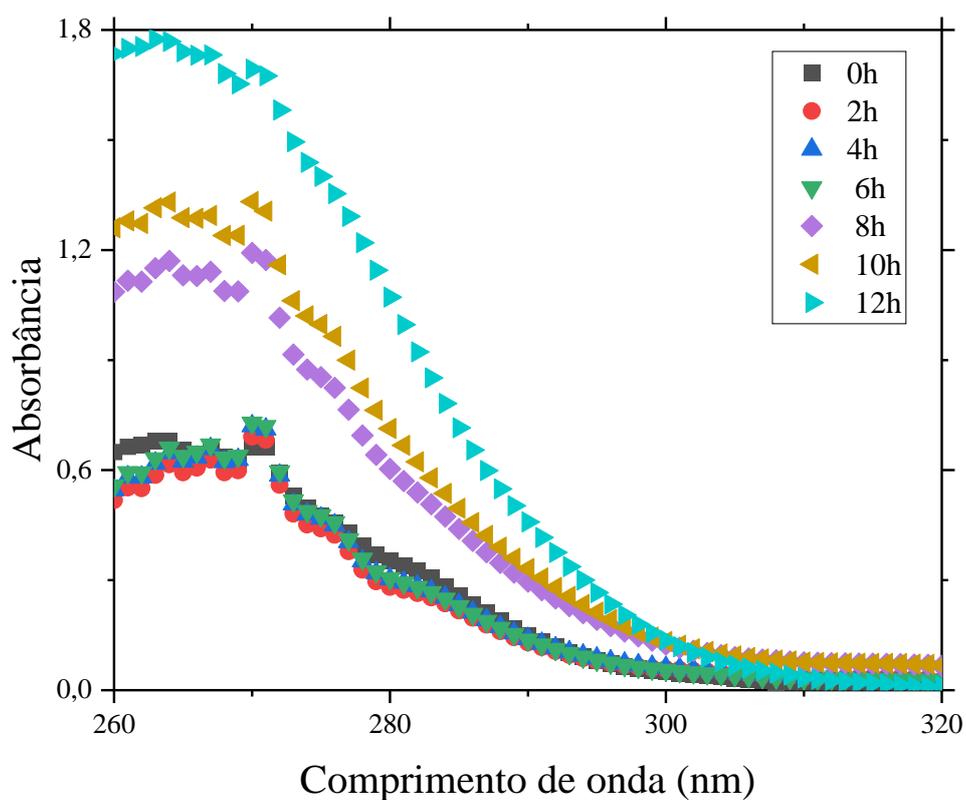
A oxidação do biodiesel segue um mecanismo de radical livre que começa com a abstração de um átomo de hidrogênio. O grupo entre duas ligações duplas ( $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-$ ) é particularmente propenso a perder um hidrogênio. A forma radical ( $\text{R}\cdot$ ) rapidamente

reage com o oxigênio para formar um radical peroxi por meio de uma reação em cadeia de radical livre e o radical peroxi ( $\text{ROO}\cdot$ ) pode ganhar um átomo de hidrogênio para formar um hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ). Quase imediatamente após a formação dos peróxidos, as ligações duplas não conjugadas que estão presentes no biodiesel são convertidas em ligações duplas conjugadas. Essas ligações duplas absorvem fortemente a 232 nm, porém, não foram identificadas no espectro (SOUZA, 2011).

Entre o tempo de oxidação de 0 horas até 6 horas não houve muita diferença em relação ao pico de oxidação. A partir de 8h até 12h as intensidades das bandas cresceram com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Além disso, também foram analisadas as amostras dopadas com os antioxidantes em estudo, para verificar novas possibilidades de compostos para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de cártamo, os resultados obtidos encontram-se no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Absorbância por comprimento de onda, comparação entre as amostras em estudo



Fonte: Autora (2023).

É possível afirmar que com o uso do BHT houve uma redução de 1,8 para 0,65 no pico que representa a oxidação. Já com o uso do DMP-30, houve uma redução para 0,62 na curva. Dessa forma, essa substância pode retardar o processo de oxidação do biodiesel de cártamo. Comparando com o resultado do Rancimat esse resultado se confirma, já que o Período de Indução do BHT foi de 6,41 e do DMP-30 foi de 26,44.

Já as amostras dopadas com LCC Técnico e LCC Natural não apresentaram essa visualização da redução na oxidação. Como essa interpretação se repetiu no Rancimat, seria interessante fazer novos testes aumentando a concentração desses potenciais antioxidantes. Além disso, outros trabalhos já citados anteriormente, comprovam que o LCC técnico e natural obtiveram bons resultados como antioxidante.

Na Tabela 13 é apresentada uma comparação entre os resultados das duas metodologias utilizadas para a identificação da oxidação do biodiesel. Ambas apresentaram a mesma tendência de eficiência dos antioxidantes.

Tabela 13 - Comparação entre os resultados do Rancimat e do UV-Vis para identificar a eficiência dos antioxidantes analisados

<b>Antioxidante</b>	<b>Período de Indução (Horas)</b>	<b>% De Redução/Aumento no Pico de Absorbância</b>
DMP-30	26,44 horas	Redução 57,3%
BHT	6,41 horas	Redução 40%
LCC Técnico	3,045 horas	Redução 5,9%
LCC Natural	2,725 horas	Aumento 7,6%

Fonte: Autora (2023).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que o óleo de cártamo é uma alternativa para a diversificação da matriz energética brasileira, já que foi possível obter um biodiesel dentro das especificações, através da reação de transesterificação em duas etapas. Assim, a caracterização físico-química do biodiesel de cártamo apontou que ele atende aos requisitos estabelecidos pela ANP, estando dentro dos limites de massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez. Essas propriedades são fundamentais para garantir um bom funcionamento do biocombustível nos motores do ciclo diesel. Na caracterização estrutural, houve uma divergência nos resultados: A ressonância magnética nuclear (RMN)  $^1\text{H}$  apontou uma conversão de 95,5%, enquanto a cromatografia gasosa (CG Fit) constatou uma conversão de 97,78%. Essa divergência pode ser atribuída as diferenças na sensibilidade e limite de detecção das técnicas.

O biodiesel produzido obteve uma estabilidade oxidativa de 3,87 horas. Comparando com os demais estudos de biodiesel de cártamo, ele está dentro da média, que varia entre 0,31 a 6 horas. No entanto, para ser comercializado ainda é necessário a adição de antioxidantes.

Além disso, foi mostrado que com a utilização da técnica do UV-Vis foi possível distinguir as bandas de oxidação das amostras oxidadas da não-oxidada. Foi constatado que quanto maior a estabilidade oxidativa pelo método Rancimat, menor é o pico de absorbância. Assim, ambas apresentaram a mesma tendência de eficiência dos antioxidantes. Portanto, a técnica de absorção UV-Vis pode ser aplicada para monitorar quantitativamente a degradação oxidativa do biodiesel em forma rápida e prática.

Em relação aos antioxidantes sintéticos utilizados, o DMP-30 teve um resultado superior ao BHT, aumentando o tempo de vida útil do biodiesel. Enquanto que com o uso do BHT houve uma redução de 1,8 para 1,0 no pico da absorbância, o DMP-30 reduziu de 1,8 para 0,8. Já o LCC técnico e o LCC natural não apresentaram mudanças significativas quando comparados com o biodiesel sem antioxidante. Dessa forma, seria interessante fazer novos testes aumentando a concentração desses potenciais antioxidantes, a literatura aponta que o LCC técnico e natural obtiveram bons resultados como antioxidante a partir da concentração de 1500 ppm.

## REFERÊNCIAS

ABIOVE. Mitos e fatos sobre o biodiesel brasileiro 2021. Disponível em: <https://abiove.org.br/wp-content/uploads/2021/07/20210706-MitosFatosBiodiesel.pdf>

ANDRADE, Teresinha; ARAÚJO, Bruno; CITÓ, Antonia; SILVA, Juliana; SAFFI, Jenifer; RICHTER, Marc; FERRAZ, Alexandre. Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). **Food Chemistry**, 2010. Disponível em: doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.122

ANP. (2021c). *Informações de Mercado - Biodiesel*. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Acesso em 18 de Fevereiro de 2021, disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/biodiesel/informacoes-de-mercado>

BRASIL, 2005. Lei nº 11.097/2005.

BRASIL. (2016). Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União, Brasília. Fonte: [www.planalto.gov.br](http://www.planalto.gov.br)

CARNEIRO, G. F. C. V. Estudo Comparativo dos Processos de Separação do Cardanol a partir do Líquido da Castanha de Caju (LCC). Dissertação mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2005.

CNPE. (2018a). Resolução CNPE nº 05, de 15 de março de 2018. Estabelece as metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. [https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2018/resolucao-no-5\\_2018\\_cnpe-pdf.pdf](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2018/resolucao-no-5_2018_cnpe-pdf.pdf)

CONCEIÇÃO, José N.; MARANGONIB, Bruno S.; MICHELSAFlávio S.; OLIVEIRA, Ivan P.; PASSOSA, Wilson E.; TRINDADE, Magno A.G.; OLIVEIRA, Samuel L.; CAIRES, Anderson R.L. Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: Correlation analysis between acid value and UV–Vis absorbance and fluorescence. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.022> Disponível em: [Safflower, Carthamus Tinctorius L. - Li Dajue, Hans-Henning Mündel - Google Livros](#)

CONG, Bail; LUI, Cong; WANG, Lujie; CHAI, Yingmei. The Impact on Antioxidant Enzyme Activity andvRelated Gene Expression Following Adult Zebrafishv (Danio rerio) Exposure to Dimethyl Phthalate. **Animals**, 2020.

DAJUE, L; MUNDEL, HH. Safflower, promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops, vol. 7. Rome, Italy: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute; 1996, ISBN 92-9043-2977.

EKE, William Iheanyi; ITUEN, Ekemini; AKARANTA, Onyewuchi. Laboratory evaluation of modified cashew nut shell liquid as oilfield wax inhibitors and flow improvers for waxy crude oils. **Upstream Oil and Gas Technology**, 2022.

EMBRAPA, Agrossilvipastoril. **Relatório Aprosoja – situação da safra 2015/2016**. Março, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA EPE. (2020 b). Impactos socioeconômicos dos cenários de oferta e demanda do ciclo Otto via Matriz Insumo-Produto. Conferência Rio Oil & Gas 2020, de 01 a 03 dezembro 2020. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Matriz Energética e Elétrica, 2020 b. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Combustíveis renováveis para uso em motores do ciclo Diesel, 2020 c, Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT\\_Combustiveis\\_renovaveis\\_em\\_%20motores\\_ciclo\\_Diesel.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT_Combustiveis_renovaveis_em_%20motores_ciclo_Diesel.pdf)

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional (BEN), 2021 a. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Análise De conjuntura dos biocombustíveis, 2021 b. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03\\_Analise\\_de\\_Conjuntura\\_dos\\_Biocombustiveis\\_ano\\_2020.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf)

FIGUEREDO, Igor de Mesquita. Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu; avaliação por rancimat e calorimetria exploratório diferencial. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2019.

GIELEN, D; BOSHELL F; SAYGIN, D; BAZILIAN, M D; WAGNER, N; GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Review**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>.

GRANCO, Gabriel; CALDAS Marcellus; MARCO JR, Paulo. Potential effects of climate change on Brazil's land use policy for renewable energy from sugarcane. **Resources, Conservation and Recycling**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.033>.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). Corporate Sourcing of Renewables: Market and Industry Trends REMade Index, 2018. Disponível em: <https://www.cleanenergyministerial.org/sites/default/files/2018-09/Summary%20-%20Markets%20and%20Industry%20Trends%20of%20Corporate%20Renewable%20Sourcing%202018.pdf>

KHAN; WITKZE-EHBRECHT; MASS; BECKER. Relationships among different geographical groups, agro-morphology, fatty acid composition and RAPD marker diversity in Safflower (*Carthamus tinctorius*). **Genetic Resources and Crop Evolution**, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10722-008-9338-6.pdf>

LEMOS, S. V.; SALGADO JUNIOR, A. P.; REBEHY, P.C.P.W.; CARLUCCI, F.V.; NOVI, J.C. Framework for improving agro-industrial efficiency in renewable energy: Examining Brazilian bioenergy companies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111613>

LÔBO, Ivon Pinheiro Lôbo & FERREIRA, Sérgio Luis Costa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

MACIEL, Gabrielly dos Santos; SANTOS, Iêda Maria Garcia; SOUZA, Antônia Lúcia de Souza; CAIANA, Elizeu Cordeiro, QUEIROS, Neide. Aminas aromáticas como antioxidantes para a estabilidade oxidativa de biodiesel utilizando o método PetroOxy. 7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, 2019.

MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU. Possible methods for biodiesel production. **Renew and Sustainable Energy Reviews**, 2007; Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>.

MAZZETTO, S.E.; LOMONACO, D.; MELE, Giuseppe. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

ME. (2021b). Estatísticas de Comércio Exterior. Ministério da Economia, Secretaria Especial de Comércio Exterior e Assuntos Internacionais, Brasília. Acesso em 18 de junho de 2021, disponível em <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

MENEZES, Eliana Weber. Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento pós-combustão em motores ciclo diesel. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MITTELBAACH, Martin. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Woresource Technology**, Elsevier, 1996.

MOHSIN, Muhammad; KAMRAN, Hafiz Waqas; NAWAZ, Muhammad Atif; HUSSAIN, Muhammed Sajjad; DAHRI, Abdul Samad. Assessing the impact of transition from nonrenewable to renewable energy consumption on economic growth and environmental nexus from developing Asian economies. **Journal of environmental management**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111999>

MOARAI, Ellen Kadja Lima. Estudo do óleo e das sementes de *Carthamus tinctorius* L. para a produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

NAMBELA, Lutamyo; HAULE, Liberato; MGANI, Liberato. Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). **Cleaner Chemical Engineering**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100056>

NOGALES-DELGADO, Sergio; ENCINAR, José; CORTÉS, Álvaro González. High oleic safflower oil as a feedstock for stable biodiesel and biolubricant production. **Industrial Crops & Products**, 2021.

NYE, MJ; WILLIAMSON, TW; DESHPANDE, S; SCHRADER, JH; SNIVELY, WH; YURKERWICH, TP; et al. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc** 1983.

RAHMAN, Mohammad Mafizur; SULTANA, Nahid; VELAYUTHAM, Eswaran. Renewable Energy, Energy Intensity and Carbon Reduction: Experience of Large Emerging Economies. **Renewable Energy**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.068>

REN21. **Renewables**, 2021 - Global Status Report. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Paris. Acesso em 16 de junho de 2021, disponível em <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>

RIAL, Rafael Cardoso; FREITAS, Osmar Nunes; SANTOS, Gemima dos Santos; NAZÁRIO, Carlos Eduardo Domingues; VIANA, Luíz Henrique. Evaluation of the oxidative and thermal stability of soybean methylBbiodiesel with additions of dichloromethane extract ginger (*ZingiberNofficinale* Roscoe). **Renewable Energy**, Elsevier, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.164>

RIAL, Rafael Cardoso; MERLO, Thais Cardoso; SANTOS, Piter Hernanny Michalski; MELO, Luiz Felipe Dias; BARBOSA, Reginaldo Aparecido; FREITAS, Osmar Nunes; NAZÁRIO, Carlos Eduardo Domingues; VIANA, Luíz Henrique. Evaluation of oxidative stability of soybean methyl biodiesel using extract of cagaite leaves (*Eugenia dysenterica* DC.) as additive. **Renewable Energy**, Elsevier, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.121>

SANTOS, Bruno Lima. Análise simultânea dos ésteres e acilgliceróis do biodiesel por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração (CLAE-IR). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

SCHERER, Marisa Daniele. Caracterização óptica do diesel, biodiesel, óleo e suas misturas: Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a quantificação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, 2011.

SEONG, Y. et al. "Induction of the endoplasmic reticulum stress and autophagy in human lung carcinoma A549 cells by anacardic acid." **Cell Biochemistry and Biophysics**, v. 68, n. 2, p. 369-377, 2013.

SHIMANOTO, G. G.; TUBINO, M. "Quantification of methanol in biodiesel through <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy". **Fuel** 2016, 175, 99. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.019>.

SIGMA ALDRICH (a). **Merck KGaA**. Darmstadt, Alemanha, 2022. Disponível em: [https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/dmp30?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=dmp-30&type=product\\_name](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/dmp30?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=dmp-30&type=product_name). Acesso em: 10/11/2020.

SIGMA ALDRICH (b). **Merck KGaA**. Darmstadt, Alemanha, 2022. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/w218405>. Acesso em: 10/11/2020.

SOUZA, Fernando; ALMEIDA, Layane; BATISTA, Francisco; RIOS, Maria. UV-Visible Spectroscopy Study of Oxidative Degradation of Sunflower Biodiesel. **Energy Science and Technology**, 2011. Disponível em: 10.3968/j.est.1923847920110202.112.

SOUZA, V. D. Separação de ácido anacárdico a partir do líquido da castanha de caju (LCC). Trabalho de conclusão de curso (Graduação)- Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, curso de Química. Fortaleza, 2017.

SRIVASTAVA, Anjana; PRASAD, Ram. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, 1999.

TREVISAN, MT, Pfundstein B, Haubner R, Würtele G, Spiegelhalder B, Bartsch H, Owen RW. Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food Chem Toxicol** (2006) 44:188–197

USDA. (2019a). Biofuels Annual: Indonesia. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Washington DC. Acesso em 12 de junho de 2021, disponível em <https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Biofuels%20Annual%20Jakarta%20Indonesia%208-9-2019>

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>.

VIEIRA, Maríthiza Gonçalves; BATISTA, Batista; MUNIZ, Aline Silva; ANTONIOSI, Nelson Roberto. Avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico derivado do óleo de Cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**, Florianópolis, 2019.

WEISS, EA. Safflower. **Oilseed crops**. London, UK: Longman Group Limited, Longman House; 1983. p. 261–81 [Chapter 6].

WHELAN, Tensie; FINK, Carly. The comprehensive business case for sustainability. Harvard Business Review, 2016. Disponível em: <https://everestenergy.nl/new/wp-content/uploads/HBR-Article-The-comprehensive-business-case-for-sustainability.pdf>

YEHYE, Wageeh; RAHMAN, Noorsaadah; ARIFLIN, Azhar; HAMID, Sharifah; ALHADI, Abeer; KADIR, Farkaad; YAEGHOABI, Marzieh. Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 2015.

YESILURT, Murat Kadir; CESUR, Cüneyt; ASLAN Volkan; YILBASI, Zeki. The production of biodiesel from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition engine: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109574>

ZHAO, Wenzhe; NA, Le; WANG, Shujan. Recyclable High-Performance Epoxy-Anhydride Resins with DMP-30 as the Catalyst of Transesterification Reactions. **Polymers**, 2021.