

DÉBORA YUMI PELEGRINI



**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2022

DÉBORA YUMI PELEGRINI

ESTUDO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DA CASCA DO ALHO (*ALLIUM SATIVUM*) PARA BIODIESEL DE CANOLA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues.

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2022

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

P382e Pelegrini, Débora Yumi
Estudo do efeito antioxidante da casca do alho (*Allium Sativum*) para biodiesel de canola / Débora Yumi Pelegrini. – – Guarapuava, 2022.
xi, 65 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Área de Concentração: Biocombustíveis, 2022.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Banca examinadora: Paulo Rogério Pinto Rodrigues, André Lazarin Gallina, Dalila Moter Benvegnú

Bibliografia

1. Sustentabilidade. 2. Combustíveis limpos. 3. Resíduo Agroindustrial. 4. Oleaginosas. 5. Oxidação acelerada. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 662.6



TERMO DE APROVAÇÃO

DÉBORA YUMI PELEGRINI

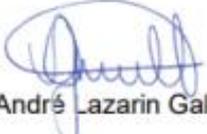
ESTUDO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL PARA BIODIESEL DE CANOLA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 10 de Junho de 2022.


Paulo Rogério Pinto Rodrigues
(UNICENTRO)


Dalila Moter Benvegnú
(UFFS)


André Lazzarin Gallina
(UNICENTRO)

GUARAPUAVA-PR

2022

Um dia, quando olhares para trás, verás que os dias mais belos foram aqueles em que lutaste.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força no momento de fraqueza, pela coragem no momento de medo, pela confiança no momento de dúvida e por todo o seu amor, pois sem ele nada disso teria acontecido.

Agradeço a minha família, pelo apoio quando precisei e compreensão, vocês foram e são o conforto e amor que me ajudaram a construir muito do que sou hoje, amo vocês!

Ao meu namorado Gabriel Z. Buss, obrigado pelas caronas no contra turno, pelos finais de semana me acompanhando no laboratório, por toda a parceria durante esses anos, durante toda essa caminhada foi a pessoa que não me deixou desistir e nunca deixou de acreditar em mim, segurou a minha mão e caminhamos juntos até aqui! Obrigado por toda a amizade, compreensão, amor e paciência, sem você nada disso teria sido possível, amo você.

A minha grande amiga Nayara Balaba, obrigado por tanto, pelas horas de conversa, pelas risadas, pela compreensão, pela troca de experiências, obrigado por ser você!

Agradeço ao professor Paulo Rogerio P. Rodrigues, por ter ido além do seu papel de professor orientador, por me escutar e me direcionar, por me compreender e me animar, obrigado por tudo que fez por mim durante essa jornada.

A Dra. Nayara Lais Boschen, obrigado por toda a paciência e ensinamentos durante todas as etapas desse mestrado, você me ensinou muito!

A minha prima Ana K. Pelegrini, companheira de viagens, medos e aventuras durante o mestrado, obrigado por todo o apoio e companheirismo durante esse período, você foi essencial para que tudo fosse mais leve.

Aos professores do grupos Gpel André L. Gallina e Emerson P. Banczec, por toda a contribuição para este trabalho.

Por fim agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
LISTA DE EQUAÇÕES	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Óleo de canola.....	4
3.2 Biodiesel.....	5
3.2.1 Reação de transesterificação.....	7
3.2.2 Biodiesel a partir do óleo de canola.....	9
3.2.3 Avaliação de qualidade do biodiesel.....	9
3.2.4 Aplicação da Cromatografia gasosa (CG) para controle de qualidade do biodiesel.....	12
3.3 Antioxidantes.....	13
3.3.1 Tipos de antioxidantes.....	13
3.3.2 Antioxidantes sintéticos.....	14
3.3.3 Antioxidantes naturais.....	15
3.4 Resíduos do alho.....	17
3.4.1 Atividade antioxidante dos resíduos de alho.....	18
4. TÉCNICAS EMPREGADAS.....	20
4.1 Delineamento experimental.....	20
4.2 Ensaio de estabilidade oxidativa (RANCIMAT)	20
4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourie (FTIR).....	20
4.4 Cor e aspecto visual.....	21
4.5 Ponto do fulgor.....	21
4.6 Fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDXRF)	21
4.7 Cromatografia gasosa (CG)	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1 Local do experimento.....	23
5.2 Extração dos antioxidantes naturais e preparação do biodiesel.....	23
5.2.1 Resíduo do alho.....	23
5.2.2 Produção do biodiesel.....	25
5.3 Purificação do biodiesel.....	26
5.4 Secagem do biodiesel	27
5.5 Planejamento fatorial.....	27
5.6 Ensaio de estabilidade oxidativa (EM 14.112)	27
6 RESULTADO E DISCUSSÕES	29
6.1 Caracterização dos extratos antioxidante e resíduos ácido, básico, neutro e casca do alho (bruto).....	31
6.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	31
6.1.2 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF).....	33
6.2 Parâmetros de qualidade.....	35
6.2.1 Caracterização do Biodiesel de Canola	35
6.2.2 Cromatografia Gasosa.....	35
6.3 Planejamento experimental	37
6.3.1 Planejamento fatorial.....	37
6.3.2 Estabilidade Oxidativa com a aplicação do resíduo agroindustrial no biodiesel de canola.....	43
7. CONCLUSÕES	46
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	47
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação das emissões de gases de escape entre combustíveis fósseis e biodiesel. (Adaptado de GE et al., 2018)	6
Figura 2 - Reação de transesterificação do biodiesel (BOSCHEN, 2016).....	8
Figura 3 – Sistema cíclico de formação de biodiesel de canola.....	9
Figura 4 – Estruturas químicas das moléculas em bha, bht, pg e tbhq (BOSCHEN, 2016).....	12
Figura 5 - Formula estrutural da molécula dos tocoferóis.....	16
Figura 6 – Fórmula estrutural ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido caféico (BOSCHEN, 2020).....	16
Figura 7 – Representação botânica allium sativum (BOTAS, 2017 Adaptado).....	18
Figura 8 - Fluxograma para extração do resíduo em meio básico (A autora, 2021).....	23
Figura 9 - fluxograma para extração do resíduo em meio ácido Adaptado de BOSCHEN et al., (2016, 2019).....	24
Figura 10 - Fluxograma para extração do resíduo em meio neutro Adaptado de BOSCHEN et al., (2016, 2019).....	25
Figura 11 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea (VIOMAR, 2013 Adaptado).	26
Figura 12 - Fluxograma para a purificação do biodiesel (BOSCHEN, 2016 Adaptado).....	26
Figura 13 - Representação do equipamento e funcionamento do equipamento rancimat® (VIOMAR, 2013 Adaptado).....	28
Figura 14 – Espectro de infravermelho da casca de alho em pó.	31
Figura 15 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os extratos de: ácido clorídrico (a); metóxido de potássio (b); metanol (c) e comparação entre os três meios de extração (d).....	32
Figura 16 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os resíduos extraídos com: ácido clorídrico (a); metóxido de potássio (b); metanol (c) e comparação entre os três resíduos (d).....	33
Figura 17 – Gráfico de tartes da composição mineral da casca de alho em pó.....	34
Figura 18 - Cromatograma da amostra de biodiesel de canola.....	36
Figura 19 – Valores preditos versus observados para os resultados do compilado de dados do planejamento básico e neutro.	40
Figura 20 – Superfície de resposta para os resultados do planejamento fatorial extração básica e neutra.....	41
Figura 21 – Gráfico das condições ótimas para as variáveis meio de extração, concentração do antioxidante e tempo de extração.....	42
Figura 22 – Gráfico da combinação de dois antioxidantes para verificação do efeito sinérgico.....	43
Figura 23 - Gráfico do tempo de indução em função da condutividade para o biodiesel de canola com a adição de antioxidante com a extração básica.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos do óleo de canola in natura. (ANP e ALMEIDA, 2017 Adaptado).....	5
Tabela 2 - Porcentagem de ácidos graxos presentes no óleo de canola (PIMENTEL, 2009).....	5
Tabela 3 - Padrões de qualidade do biodiesel segundo as normas: brasileira, europeia e americana (Adaptado das Normas ANP 45/2014, EU EN 14214 e EUA ASTM D6751).....	10
Tabela 4 – Porcentagem elementar da casca de alho em pó.....	34
Tabela 5 – Dados de parâmetros de qualidade do biodiesel.....	35
Tabela 6 - Composição média de ésteres presente na amostra de biodiesel de canola.....	36
Tabela 7 - Variáveis codificadas para o planejamento experimental 22.....	37
Tabela 8 - Nível de variação variáveis independentes codificadas (x) originais (X) e tempo de indução (Y)para os ensaios de estabilidade Oxidativa em biodiesel de canola com extração básica.....	38
Tabela 9 - Nível de variação variáveis independentes codificadas (x) originais (X) e tempo de indução (Y) para os ensaios de estabilidade Oxidativa em biodiesel de canola com extração neutra.....	39
Tabela 10 - Análise da variância para a estabilidade de oxidação do biodiesel de canola.....	40
Tabela 11 – Dados obtidos da análise do biodiesel de canola com a adição de antioxidantes, analisados em duplicata.....	44
Tabela 12 - Concentrações e tempos de extração utilizados no biodiesel de canola na extração básica.....	45

RESUMO

PELEGRINI, Débora Yumi. **ESTUDO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DA CASCA DO ALHO (ALLIUM SATIVUM) PARA BIODIESEL DE CANOLA**. 2022. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2022.

Durante décadas o planeta vem sofrendo diversos problemas ambientais devido a utilização do petróleo como matéria-prima na fabricação de combustível, por isso aumentou - se significativamente os estudos relacionados aos biocombustíveis limpos. O biodiesel vem sendo uma alternativa de substituição dos combustíveis fósseis, abrindo um leque de técnicas de produção para melhor qualidade, rotas alternativas inovadoras e a adição de diferentes antioxidantes para evitar a oxidação lipídica dos óleos. Esses compostos podem ser sintéticos ou naturais, ambos são largamente utilizados. Entretanto os sintéticos podem causar danos ao organismo humano ao contrário dos naturais. O tocoferol (vitamina E), presente no ácido cítrico, é um exemplo de antioxidante muito utilizado devido a sua eficiência. A casca do alho é uma parte não comestível e não é consumida, podendo ser classificada como resíduo agroindustrial que contém em sua composição polifenóis que apresentam atividade antioxidante. O objetivo desse trabalho é utilizar o resíduo da casca do alho como antioxidante natural aplicado ao óleo de canola na produção de biodiesel. Como técnicas foram utilizadas espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise de composição elementar da casca do alho por EDXRF, teste de oxidação acelerada (Rancimat[®] 873), análise de massa específica, condutividade, pH, viscosidade, cromatografia gasosa (CG) na determinação de teor de ésteres presente no biodiesel e o planejamento experimental estrela 2² modelo cúbico. Os meios de extração utilizados para este estudo foram: ácido, básico e neutro, os quais foram utilizados no processo de obtenção do biodiesel de canola. O resultado para o biodiesel de canola com a adição de 17 g.L⁻¹ com um tempo de extração de 45 minutos, apresentou um tempo de indução de 15,46 horas, ao compararmos este resultado com o obtido pelo óleo de canola puro que apresentou um tempo de 7,95 horas, é evidente a capacidade antioxidante das cascas de alho. Os resultados obtidos para a combinação de cascas de alho e ácido cítrico a 0,1% foi de 22 horas, tais valores cumprem o mínimo exigido pela ANP de 12 horas.

Palavras-Chave: *Sustentabilidade; Combustíveis limpos; Resíduo Agroindustrial; Oleaginosas; oxidação acelerada.*

ABSTRACT

PELEGRINI, Débora Yumi. **Study of antioxidante effect of agroindustrial residue for Canola biodiesel**. 2022. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2022.

During the decades the planet has suffered several environmental problems due to the use of oil as a raw material in the manufacture of fuel, so the studies related to clean biofuels have increased significantly. Biodiesel has been an alternative to replace fossil fuels, opening a range of production techniques for better quality, innovative alternative routes and the addition of different antioxidants to prevent lipid oxidation of oils. These compounds can be synthetic or natural, both are widely used. However, the synthetic ones can cause harm to the human organism, unlike the natural ones. Tocopherol (vitamin E), present in citric acid, is an example of an antioxidant that is widely used because of its efficiency. Garlic peel is an inedible part and is not consumed, so it fits as agro-industrial waste that contains in its composition polyphenols that present antioxidant activity. The objective of this work is to use the residue of pulverized garlic peel as a natural antioxidant applied to canola oil in biodiesel production. As techniques were used infrared spectroscopy (FTIR) and analysis of elemental composition of garlic peel by EDXRF, accelerated oxidation test (Rancimat® 873), analysis of specific mass, conductivity, pH, viscosity, gas chromatography (GC) in determining the content of esters present in biodiesel and the star experimental planning was 2², cubic model. The extraction media used for this study were: acid, basic and neutral, which were used in the process of obtaining canola biodiesel. The result for canola biodiesel with the addition of 17 g.L⁻¹ with an extraction time of 45 minutes, presented an induction time of 15.46 hours, when we compare this result with the one obtained by pure canola oil that presented a time of 7.95 hours, it is evident the antioxidant capacity of garlic peels. The results obtained for the combination of garlic peel and citric acid at 0.1% was 22 hours, such values meet the minimum required by the ANP of 12 hours.

Keywords: *Sustainability; Clean fuels; Garlic peel; Oilseeds*

1. INTRODUÇÃO

Durante o século XX devido ao baixo custo e a alta disponibilidades de petróleo, este e seus derivados se tornaram a principal fonte de energia da época. Nas décadas de 80 e 90, após crises estruturais e conjunturais, aliado a crescente conscientização acerca dos problemas ambientais, relacionados à utilização de combustíveis fósseis, fez com que pesquisadores e governantes buscassem por alternativas renováveis para substituir a utilização de petróleo e seus derivados. (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Dentre as mais diversas fontes de energias renováveis, podemos citar os biocombustíveis, sendo um deles o biodiesel que se mostra cada vez mais competitivo dentro do mercado. (BRASIL, 2019). O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. É obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação e transesterificação. (SILVA; FREITAS, 2007).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que apresentam características estáveis, pouco alteradas ao longo da estocagem e relativamente inertes aos demais tipos de efeitos degradativos, o biodiesel tem seu tempo de degradação acelerado, devido à ação do ar, da luz, temperatura e umidade. (BORSATO et al., 2010). O contato com contaminantes, tanto de natureza inorgânica como por ação microbiana, tende a introduzir variações na qualidade do produto, sendo a oxidação decorrente da sua exposição ao ar atmosférico um dos principais problemas de degradação a que o biodiesel está sujeito. (BORSATO et al., 2010). Alterações de qualidade do biodiesel e misturas, como elevação da sua acidez, corrosividade e a formação de produtos indesejáveis, como polímeros e depósitos podem ser observados ao longo do tempo de estocagem. (BORSATO et al., 2010). Assim a estabilidade à oxidação é, portanto, um dos parâmetros de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. (BORSATO et al., 2010).

Dessa forma, os antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais vêm sendo foco de interesse científico e tecnológico nas áreas da ciência. (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Tendo como finalidade retardar ou inibir a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos são empregados compostos químicos com propriedades antioxidantes e/ou estabilizadores. (RAMALHO; JORGE, 2005).

Segundo Ramalho e Jorge (2005) como principais antioxidantes sintéticos utilizados na indústria podem ser citados: butilhidroxi-tolueno (BHT), butil-metil-hidroxianisol (BHA),

propil galato (PG) e terc-butilhidroquinona (TBHQ). Entretanto, alguns estudos toxicológicos demonstraram a possibilidade destes antioxidantes apresentarem alguns efeitos tóxicos ao organismo humano. (SOARES, 2002).

Devido a presença de pontos negativos, o uso de antioxidantes que tenham sua origem renovável e natural se torna uma opção para a combinação, ou até mesmo, a substituição dos antioxidantes sintéticos. (SCABURI, 2017). Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim, sálvia, moringa, resíduo de cevada e folhas de café. (BOSCHEN et al., 2019; GREGÓRIO et al., 2018; RAMALHO; JORGE, 2005; VALENGA et al., 2019;). Portanto, técnicas de extração e uso do antioxidante a partir de resíduos industriais para o biodiesel podem levar ao aumento da estocagem deste biocombustível e até modificações no seu processo de produção (BOSCHEN et al., 2016).

Por apresentar diversas vantagens, os antioxidantes naturais demonstram grande importância no prolongamento da vida útil do biodiesel, para evitar a auto-oxidação e consequentemente favorável ao meio ambiente e as indústrias, pois, suas propriedades podem ser melhoradas através de misturas com outros antioxidantes, gerando efeitos sinérgicos (BOSCHEN et al., 2019).

Sendo assim, o intuito deste trabalho é verificar a ação antioxidante do resíduo da casca do alho, um subproduto industrial e agrícola típico, resíduo rico em celulose, hemicelulose e lignina (ZHAO et al., 2019) com ação antioxidantes podendo substituir totalmente ou parcialmente os sintéticos comumente usados em biodiesel.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Testar a ação de antioxidante natural para a estabilidade oxidativa do biodiesel de canola.

2.2 Objetivos específicos

- Aplicar delineamento experimental para identificar a melhor concentração de antioxidantes naturais;
- Realizar o estudo cinético do biodiesel na presença e ausência do antioxidante natural.
- Averiguar o atendimento da Resolução N°. 45 da ANP com base na concentração de antioxidante otimizada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óleo de canola

O termo canola é derivado da sigla em inglês **canadion oil - low acid**, a canola conhecida cientificamente como *Brassica napus L. var oleífera*, é uma qualidade melhorada da Colza (*Brassica napus L.*). Esse tipo de grão é considerado como uma oleaginosa que se enquadra na família das crucíferas, o seu óleo extraído pode ser utilizado para consumo humano, devido a sua alta qualidade. (De MORI, 2014; TOMM, 2007). Apresenta elevada quantidade de ômega 3, vitamina E, gorduras monoinsaturadas e menor teor de gordura saturada dentre todos os óleos vegetais, o seu cultivo também apresenta alta viabilidade devido a utilização como rotação para outras culturas, como: milho, soja, etc. Além de diversas outras vantagens essa cultura também mostra grande potencial para a produção de biodiesel. (De MORI, 2014; TOMM, 2007).

O cultivo da canola ocupa a terceira posição do ranque internacional de oleaginosas, é uma cultura produzida por diversos países ao redor do mundo, concentrando seus principais produtores longe da linha do equador. O Canadá, União Europeia e China são os maiores produtores de grãos de canola, com participação de 28,0%, 27,6% e 18,3%, respectivamente, de toda a produção dessa oleaginosa no mundo em 2018/19. (Estados Unidos, 2020). No Brasil a canola teve escala comercial no ano de 1974 no estado do Rio Grande do Sul, que posteriormente, com o avanço de produção passou a ser cultivado no estado de Paraná (GULARTE, MACEDO, PANOZZO; 2020). Em 2020 a produção total de canola no Brasil foi de aproximadamente 43.100 toneladas de grãos sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor da cultura em âmbito nacional (CONAB, 2021).

A canola destaca-se como uma das grandes commodities no mercado internacional, isso deve-se ao fato do seu alto valor agregado ao seu produto principal como também aos seus coprodutos, esse fato se justifica pela utilização do óleo para consumo humano na produção de biodiesel e o farelo que pode ser utilizado para a alimentação animal. (CONAB, 2019; TOMM, 2009; BATISTA; MATIN, 1993).

O Brasil aparece apenas nas últimas colocações deste grupo, isso se deve ao fato da escassez de investimentos em pesquisas voltadas com um olhar tecnológico para a expansão do cultivo desse tipo de produção e as dificuldades mercadológicas. No Brasil toda a produção de canola é destinada ao consumo humano, o grão de canola produzido no Brasil conta com 24 a 27% de proteína e 38% em óleo. (TOMM, 2007 - 2009).

Devido ao elevado valor de óleo nos grãos, a canola é uma fonte atrativa para a produção de biodiesel. (ALMEIDA, 2017). A Tabela 1 apresenta os seguintes parâmetros físico-químicos segundo a Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). (ALMEIDA, 2017).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos do óleo de canola *in natura*. (ANP e ALMEIDA, 2017 Adaptado).

Viscosidade 40°C (mm ² /s)	Viscosidade 100°C (mm ² /s)	IV	Fulgor (°C)	Fluidez (°C)	Vol (%)	EOxi (min)	Ind. de Insaturação	Massa molar (g/mol)
36,51	8,25	211	300,1	-15	0,6	14,75	3,71	958,07

A Tabela 2 apresenta os dados relacionado a composição de ácidos graxos presente no óleo de canola, segundo Pimentel, 2009.

Tabela 2 - Porcentagem de ácidos graxos presentes no óleo de canola (PIMENTEL, 2009).

Composição de ácidos graxos	(% p/p)
14:0	0,06-0,07
15:0	0,02
16:0	5,00-5,38
16:1	0,21-0,24
17:0	0,05
17:1	0,05-0,06
18:0	2,69-2,71
18:1 cis	59,88-60,85
18:1 trans	0,06-0,07
18:2 cis	19,83-20,85
18:2 trans	1,06-1,08
20:1	1,03-1,22
22:0	0,27-0,28
24:0	0,15-0,16

3.2 Biodiesel

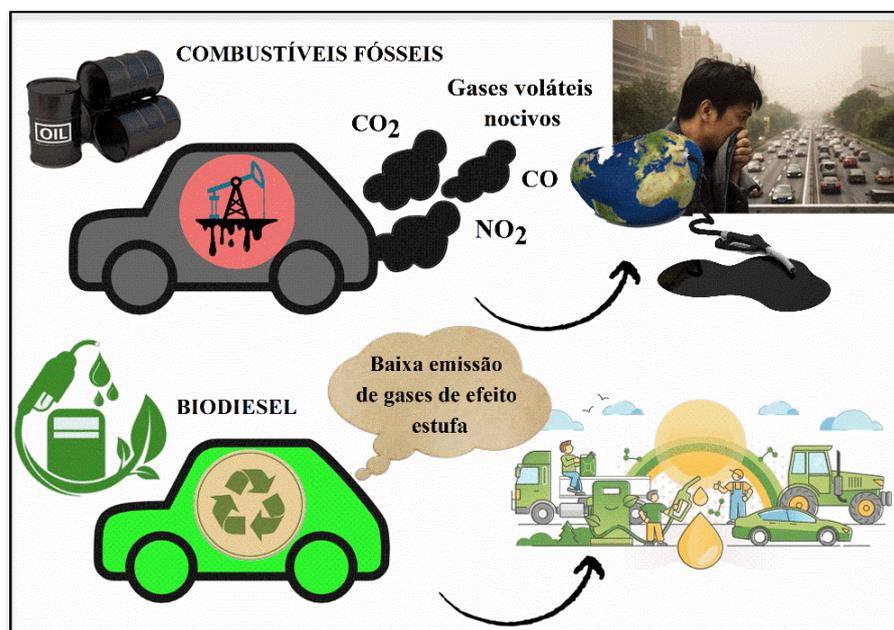
Com a crescente industrialização mundial, o desenvolvimento econômico e a geração de renda não foram os únicos efeitos observados no cenário mundial. A humanidade vivencia uma grande crise energética causada pelo uso constante de recursos naturais, especificamente os derivados fósseis que representam cerca de 88% do consumo mundial de energia, responsáveis pela emissão de gases nocivos à saúde humana como também ao meio ambiente. (MERINO STAND et al., 2018; SHAH; S.H. et al., 2018).

A preocupação gerada pelo desequilíbrio ambiental, fez com que o estado e a sociedade se mobilizassem para buscar alternativas para reduzir, ou até mesmo acabar com esses efeitos. Com isso, se intensificaram pesquisas e buscas por fontes de energia renováveis e menos agressivas ao meio ambiente, com o aumento de informações e dados sobre essas fontes renováveis de energia o biodiesel destacou-se, pois é considerado como combustível de queima limpa e pode ser originário de diversas fontes como resíduos de óleo de fritura,

gordura animal, óleo vegetal e entre outros. (AMARAL et al., 2016; SEBASTIÃO et al., 2018).

Além de sua queima limpa pode-se empregar outras vantagens ao biodiesel, como já citado anteriormente, ele é um possível substituto para a transição gradual dos combustíveis fósseis, assim como representado no esquema da Figura 1, É considerado um biocombustível biodegradável isso devido ao fato de ser obtido através de fontes renováveis naturais. (AMARAL et al., 2016; JULIANE et al., 2018; PINHEIRA et al., 2018; SEBASTIÃO et al., 2018). O biodiesel apresenta excelentes propriedades como: maior ponto de fulgor, baixo emissor de fontes poluentes como enxofre e outros poluentes, apresenta caráter atóxico, alta lubricidade em comparação ao petróleo, pode ser utilizado em motores de ciclo diesel, de acordo com o motor a queima deste combustível pode gerar cerca de 50 a 78% menos gases poluentes. (AMARAL et al., 2016; JULIANE et al., 2018; PINHEIRA et al., 2018; SEBASTIÃO et al., 2018).

Figura 1 - Comparação das emissões de gases de escape entre combustíveis fósseis e biodiesel. (Adaptado de GE et al., 2018)



Graças a grande flexibilidade de matéria prima para a produção do biodiesel, ele pode ser produzido a partir de qualquer matéria prima oleaginosa no mundo, no Brasil a produção deste biocombustível já está consolidada a mais de dez anos, durante esse período sua produção variou de 736 m³ para 3.419.838 m³. No ano de 2016 o Brasil ocupou a posição de segundo lugar com a produção de 3,8 bilhões de litros de biodiesel logo após a EUA. (JULIANE et al., 2018; RUSCHEL et al., 2016; MERINO STAND et al., 2018; PINHEIRO et al., 2018).

A produção de biodiesel pode ser feita através de uma infinidade de processos, dentre elas a mais aceita e reproduzida é a de transesterificação, isso porque as características físico-químicas observadas durante esse processo, se assemelham as características do óleo diesel. (BOSCHEN, 2016). A reação de transesterificação se baseia em uma reação química entre triglicerídeos encontrados nos óleos utilizados como matéria prima e álcoois de cadeia curta como metanol e etanol, estes materiais na presença de um catalisador seja ele básico, enzimático ou ácido, convertem a substituição do grupo éster do glicerol para o grupo hidroxila do álcool utilizado, essa conversão tende a ocorrer em três etapas até a conversão total do éster. (GIACOMIN et al., 2017). Utilizam-se álcoois de cadeia curta sendo eles o metanol e o etanol, o metanol acaba sendo o mais utilizado devido as diversas vantagens que apresenta como a sua polaridade, a facilidade em dissolver o catalisador utilizado e a sua boa taxa de velocidade de reação com o triglicerídeo. (BOSCHEN, 2016). Catalisadores homogêneos alcalinos são os mais utilizados, sendo eles hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio, isso se deve ao seu bom rendimento, a sua seletividade e também ao seu valor que os torna mais acessíveis, como subproduto este tipo de reação apresenta o glicerol ou glicerina bruta, e pode ser comercializada após a sua purificação. (BOSCHEN, 2016; GERIS et al., 2007; GIACOMIN et al., 2017; PINTO et al., 2005).

As propriedades do biodiesel podem variar conforme a composição de sua matéria prima que está intimamente ligada aos ácidos graxos que a compõem, desse modo o produto final deve apresentar propriedades similares ao diesel de petróleo. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regula e fiscaliza desde de 2008 a mistura do biodiesel ao diesel de petróleo, inicialmente com uma porcentagem de 2% e atualmente está com 11%, esta mistura recebe denominação apropriada conforme a porcentagem de mistura desses dois óleos, como por exemplo: B2 – quando possui 2% de biodiesel podendo chegar até o B100 (biodiesel puro). (BOSCHEN, 2020; RAMOS et al., 2016; SILVA; FREITAS, 2008).

3.2.1 Reação de transesterificação

O biodiesel é atualmente considerado uma alternativa energética, isso significa que em sua produção são utilizados produtos de fontes renováveis, como por exemplo: óleos vegetais, gordura animal e óleo de fritura. Existem variados métodos para a produção deste biocombustível como: interesterificação, esterificação e transesterificação, sendo esta última a mais utilizada atualmente. (BOSCHEN, 2016; VIEIRA et al., 2018)

O esquema da reação de transesterificação é representado através da Figura 2, a seguir:

Figura 2 - Reação de transesterificação do biodiesel (BOSCHEN, 2016).



Esta reação se baseia na mistura do óleo (triglicerídeo - TAG) com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol) na presença de um catalisador o qual pode apresentar caráter ácido, básico ou enzimático. Isso resulta na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo álcool, como subproduto desta reação será formada a glicerina. (SILVA; FREITAS, 2008)

Os álcoois utilizados para a produção de biodiesel apresentam a característica de baixo peso molecular. O metanol é o álcool mais utilizado para esse processo em escala nacional e mundial, isso pode ser explicado por diversas razões, como por exemplo: o baixo custo deste álcool no mercado estrangeiro o qual é menor comparado ao do etanol. (MAZZARRI et al., 2019; GARCIA-MUENTES et al., 2018; RAMOS et al., 2016). Apresenta ponto de ebulição inferior ao do etanol (78°C) facilitando a sua recuperação através do processo de destilação, além de mostrar características favoráveis a dissolução de catalisadores quando comparado a outros álcoois. (MAZZARRI et al., 2019; GARCIA-MUENTES et al., 2018; RAMOS et al., 2016)

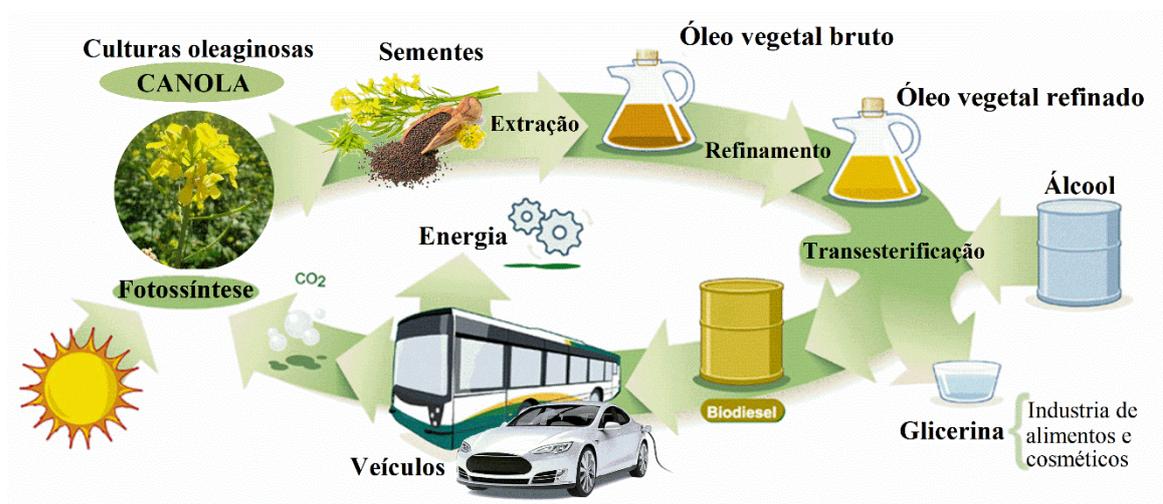
Na reação de transesterificação de óleos são utilizados catalisadores que podem apresentar diferentes tipos de classificação, como já citados anteriormente. Atualmente a catalise homogênea alcalina utilizando KOH e NaOH é o método mais utilizado, isso porque a reação catalisada por esse agente se torna mais rápida, devido ao ataque da hidroxila a molécula de álcool, ocorrendo a desprotonação, fazendo com que o álcool se torne um forte nucleófilo. Outra justificativa para a escolha destes catalisadores está relacionada ao seu baixo custo, alto rendimento e a fácil execução. (VIOMAR, 2013; GALLINA, 2011; BOSCHEN, 2016).

Ao final do processo de produção utilizando a catalise básica, o biodiesel deverá passar por um processo de purificação o qual removera a glicerina e possíveis resíduos de reação, além de remover o catalisador e a umidade presente. (BOSCHEN, 2020).

3.2.2 Biodiesel a partir do óleo de canola

Compostos orgânicos voláteis são liberados em enormes quantidades quando combustível fóssil é queimado, por isso uma alternativa é minimizar a produção de tais compostos com a fabricação de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Estudos comprovam que a emissão total desses compostos orgânicos voláteis foi reduzida com a mistura de biodiesel e diesel convencional. (GE et al., 2018). Uma das oleaginosas que pode ser utilizada como base na fabricação de biodiesel é a canola (Figura 3), podendo ser aplicado diretamente a motores a diesel não modificados, porém não podem operar a longo prazo devido à alta densidade e viscosidade que corroem os anéis e tubos de borracha do motor, por isso devem ser misturados ao combustível diesel comum. (GE et al., 2018; YOON et al., 2014).

Figura 3 – Sistema cíclico de formação do Biodiesel de Canola.



O biodiesel de óleo de canola é um tipo de biodiesel vegetal que pode produzir mais óleo por unidade de área de terra em comparação com outras fontes de óleo. (GE et al., 2017). Segundo Ge et al. (2017 e 2018), a melhor relação biodiesel de canola e diesel comum é de 20% óleo de canola misturado com 80% de diesel. Esta composição em altas cargas de motor (039 MPa e 052 Mpa), a taxa de liberação de calor se torna alta devido ao fato de que o biodiesel de canola é um combustível oxigenado que promove a combustão, encurtando o período de retardo da ignição, além do uso do biodiesel de canola ter excelentes resultados de redução das emissões de materiais particulados e monóxido de carbono. (GE et al., 2017; YOON et al., 2014).

3.2.3 Avaliação de qualidade do biodiesel

As características do biodiesel sofrem alterações devido a diversos fatores como: forma de estocagem, processo de produção, variações nas estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes e até mesmo possíveis contaminações provenientes da matéria prima de origem. (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Com o intuito de garantir que essas alterações não atinjam limites de contaminantes que venham a prejudicar o desempenho, qualidade de emissões, integridade do motor, além da segurança, transporte e manuseio, foram estabelecidos padrões de qualidade que regem e definem normas a serem seguidas com relação a qualidade do biodiesel. (LÔBO; FERREIRA, 2009)

A Europa utiliza especificações de qualidade físico químicas que estão reunidas na norma EN 14214, já nos Estados Unidos estão regulamentadas pela norma ASTM 6751D, no Brasil a regulamentação de qualidade para o biodiesel é feita pela ANP, com base na resolução RANP N°. 45 de 25 de agosto de 2014 e RANP N°. 798 de 01 de agosto de 2019 a qual estabelece um mínimo de 12 horas de estabilidade oxidativa, enquanto a EN 14214 exige no mínimo 8 horas. (BOSCHEN, 2020; DABDOUB et al., 2009)

Atualmente existem dois padrões de qualidade mais conhecidos os quais servem como referência ou base para outros padrões, o americano – ASTM (*American Society of testing and Materials*) e o estabelecido pela União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normatização (*Comité Européen de Normalisation – CEN*). A normatização relacionada a qualidade do biodiesel no Brasil é feita pela ANP, através da Resolução RANP n°45 de agosto de 2014 e RANP n°798 de agosto de 2019, tornando os critérios avaliados para a qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos, quando comparados aos demais (Tabela 3). (ANP, 2019; BOSCHEN, 2016, 2020; EN14214, 2019; LÔBO; FERREIRA, 2009).

Tabela 3 - Padrões de qualidade do biodiesel segundo as normas: brasileira, europeia e americana (Adaptado das Normas ANP 45/2014, EU EN 14214 e EUA ASTM D6751).

Característica	Unidade	Brasil ANP 45/2014	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa Especifica a 20°C	kg/m ³	850 - 900	860-900 a 15°C	---
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Ponto de fulgor	°C	Min. 100	>101	Min. 130
Cinzas sulfatadas	% m/m	Max. 0,020	0,02	0,020
Enxofre total	mg/kg	Max. 10	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	Classificação	Max. 1	1	Max. 3
Número de cetano	---	---	51	Min. 47

Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	Max. 19	Por região	---
Sódio + Potássio	mg/kg	Max. 5	5	---
Cálcio + Magnésio	mg/kg	Max.5	5	5
Fosforo	mg/kg	Max.10	10	Max. 0,001% m/m
Contaminação Total	mg/kg	Max. 24	24	---
Teor de Éster	% massa	Min. 96,5	96,5	---
Índice de acidez	mg KOH/g	Max. 0,50	0,5	0,8
Glicerol livre	% m/m	Max. 0,02	0,02	0,02
Glicerol total	% m/m	Max. 0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol	% m/m	Max. 0,7	0,8	---
Diacilglicerol	% m/m	Max. 0,20	0,2	---
Triacilglicerol	% m/m	Max. 0,20	0,2	---
Metanol e/ou Etanol	% m/m	Max. 0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120	---
Estabilidade a oxidação a 110°C	h	Min. 12	Min. 8	---
Teor de água	mg/kg	Max. 200	500	---

O processo reacional sozinho não é capaz de obter de forma direta ésteres alquílicos de ácidos graxos, dentro das condições mínimas exigidas pelas normas ASTM 6751, EN 14214 e ANP 08/2019, sendo necessário a purificação após o processo de transesterificação. (DABDOUB et al., 2009)

A fase mais pesada é denominada de glicerol ou glicerina, a qual pode ser separada por métodos como decantação ou centrifugação, esta fase apresenta cerca de 30% de impurezas em sua composição sendo elas: catalisadores, álcoois, ácidos graxos e sais, oriundos do tipo de catalise utilizada, como também da natureza do tipo de óleo vegetal empregado, a maior parte do glicerol formado pode ser removido na etapa de lavagem aquosa. (BOSCHEN, 2016; PEITER et al., 2016)

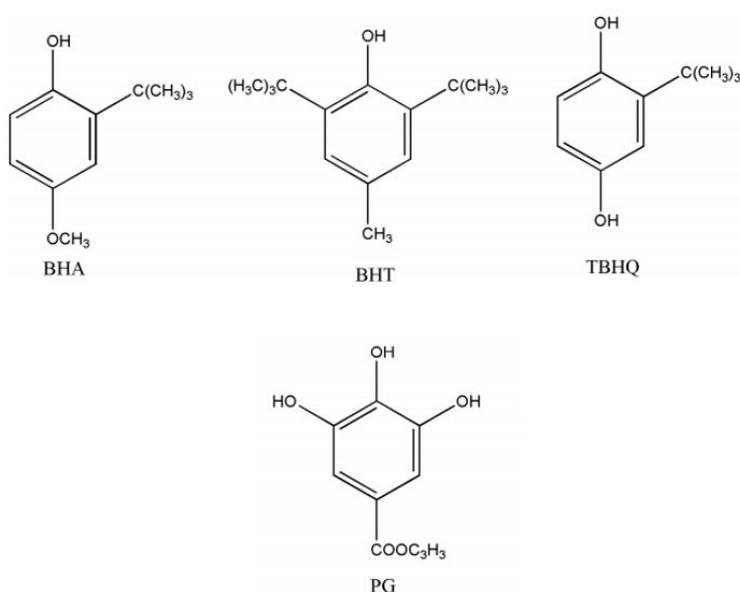
Contudo, mesmo após grande parte da glicerina ter sido removida no processo descrito anteriormente, resíduos podem ser encontrados na fase mais leve em que estão presentes os ésteres, isso ocorre também com o álcool devido a sua quantidade adicionada em excesso, e conseqüentemente acaba sendo encontrado na fase mais leve. Então este álcool pode ser removido através da evaporação ou por lavagem do biodiesel com água. Fora as etapas já citadas com relação a purificação, mais etapas devem ser adicionadas ao processo afim de cumprir as especificações mínimas de qualidade. (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2011; DABDOUB et al., 2009; PEITER et al., 2016;)

São muitas as vantagens já conhecidas da utilização do biodiesel, mas entre as desvantagens pode-se citar a sua fraca capacidade de armazenamento, devido a sua baixa propriedade antioxidante, como forma alternativa para melhorar significativamente está estabilidade oxidativa são utilizados os antioxidantes, estes podem ser encontrados na forma: naturais (os tocoferóis, os ácidos fenólicos (como ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido

vanílico, ácido caféico) as lecitinas, os extratos de plantas como alegram e sálvia entre outros) ou sintéticos (propilgalato, terc-butil hidroquinona, terc-butil hidroxianisol, tert-butil metilfenol) estruturas apresentadas na Figura 4. (LUO et al., 2012; SÁNCHEZ et al., 2015). Os antioxidantes naturais, os tocoferóis, tornaram-se objetos de grandes estudos nos últimos anos, pois é considerado natural por ser extraído de plantas, frutas e vegetais o que o torna renovável e seguro. (LUO et al., 2012; SÁNCHEZ et al., 2015)

Com a finalidade de avaliar a eficiência da adição de antioxidantes ao biodiesel foi realizado a análise de oxidação acelerada utilizando o método Rancimat o qual é um dos mais utilizados. (FERRARI; SOUZA, 2009)

Figura 4 – Estruturas químicas das moléculas em bha, bht, pg e tbhq (BOSCHEN, 2020)



3.2.4 Aplicação da Cromatografia gasosa (CG) para controle de qualidade do biodiesel

De todas as técnicas cromatográficas, a cromatografia gasosa é a mais utilizada em análise de biodiesel, referenciada com frequência na literatura como controle de qualidade. (FARIA et al., 2010). A CG vem sendo utilizada para determinação de ésteres alquílicos presentes em amostras de biodiesel, no processo de separação são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa e com ampla área superficial (Fase estacionária), e outra que é um fluido (Fase móvel) que percorre dentro de toda a fase estacionária. (LANÇAS, 2009). Em relação a fase móvel, a cromatografia pode ser líquida (fase móvel é um líquido), gasosa (fase móvel é um gás) e cromatografia com fluido supercrítico) fase móvel é um fluido supercrítico. (LANÇAS, 2009).

A cromatografia gasosa é uma técnica simples e de fácil utilização, e além da importância para o controle de qualidade do biodiesel também é importante para o processo de produção, pois a qualidade de óleos e gorduras utilizados na produção do biodiesel é determinada pela qualidade e quantidade de ácidos graxos presentes nesta biomassa. (SILVA, 2016; FARIA, 2013). Também faz parte da especificação brasileira (ANP – Resolução ANP nº 45-2014) bem como as internacionais (ASTM D6751 e EM 14214 – 2008).

3.3 Antioxidantes

Ao término do processo de produção e o refino do biodiesel, este biocombustível devido ao tempo de armazenamento e a diversos fatores como: ar, luz, temperatura, umidade, atividade microbiana, sofrem degradação oxidativa o que gera diversas consequências na alteração das propriedades: da viscosidade, do teor de ácidos graxos, peróxidos e ésteres, interferindo na qualidade final do produto. Desse modo, para evitar a oxidação do biodiesel frente a fatores externos, são utilizados antioxidantes. (BOSCHEN, 2020; SOUZA, et al., 2021).

Os antioxidantes se apresentam como alternativa para retardar a deterioração lipídica, estes podem ser de origem sintética ou natural, o antioxidante se oferece para oxidar no lugar da substância que não deve ser oxidada, assim minimizando o processo oxidativo (BOSCHEN, 2020; DEL RÉ; JORGE, 2012; FERRARI; SOUZA, 2009; GALVAN et al., 2013). Com a finalidade de aumentar o tempo de armazenamento busca-se cada vez mais antioxidantes capazes de aumentar significativamente esse período, garantindo os valores mínimos de estabilidade.

3.3.1 Tipos de antioxidantes

Podemos classificar os antioxidantes segundo o seu mecanismo de ação em duas principais categorias: Antioxidantes primários e antioxidantes secundários. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que propiciam a remoção/inativação de radicais livres que são formados durante a reação de propagação, através da doação de um átomo de hidrogênio para o radical livre. (REVISTA FINLAYS, 2009). O mecanismo de ação do antioxidante é representado na Reação 1.



Em que: **ROO°** e **R°** - são os radicais livres; **AH-** o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e **A°** - o radical livre.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é doado para o radical livre **ROO°** e **R°**, desta maneira, formam-se espécies inativas o que faz com que a reação pare e esta reação forma peroxiradicais de ácidos graxos estabilizados, cessando a reação em cadeia. (BOSCHEN, 2020; REVISTA FINLAYS, 2009).

Destacam-se dentro dessa categoria compostos fenólicos sintéticos como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil- -hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), além de aminas secundárias aromáticas. (BOSCHEN, 2020; GALVAN et al., 2013). Os antioxidantes naturais, os quais se enquadram nessa categoria temos os tocoferóis e flavonoides. (BOSCHEN, 2020; GALVAN et al., 2013). E os antioxidantes secundários, podem atuar no sequestro de oxigênio e na decomposição de hidroperóxidos transformando-os em uma espécie estável. (DEL RÉ; JORGE, 2012).

3.3.2 Antioxidantes sintéticos

Deste grupo destacam-se: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil- -hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) (Figura 4), amplamente utilizados na indústria e no biodiesel. (OLIVEIRA et al., 2014).

A eficiência dos antioxidantes em relação a estes compostos, está relacionada a posição dos grupos fenólicos. A hidroxila presente nestas estruturas é um bom doador de prótons, o que reduz a formação e propagação de radicais livres, contendo assim a taxa de oxidação. O antioxidante BHA é mais efetivo frente a gorduras animais do que a óleos vegetais. (RAMALHO; JORGE, 2006; YAAKOB et al., 2014). O BHT é muito semelhante ao BHA, diferindo na capacidade sinérgica do BHA, estes dois antioxidantes apresentaram apenas uma hidroxila em sua estrutura. (RAMALHO; JORGE, 2006; YAAKOB et al., 2014). O PG e o TBHQ são mais efetivos quando comparados aos demais antioxidantes sintéticos e isso se deve a sua estrutura, pois, ambos apresentam mais de um grupo OH em sua estrutura o que lhes confere maior efeito antioxidante. (RAMALHO; JORGE, 2006; YAAKOB et al., 2014).

A utilização de antioxidantes sintéticos se tornou alvo de questionamentos quanto a sua toxicidade, por serem derivados de petrolíferos que contaminam, não somente a natureza

renovável do biodiesel, como também confere riscos à saúde. (DEL RÉ; JORGE, 2012; SOUZA et al., 2021). Por isso, pesquisas têm sido voltadas a busca de compostos naturais que possuam propriedades funcionais, semelhantes aos antioxidantes sintéticos. (DEL RÉ; JORGE, 2012; SOUZA et al., 2021).

3.3.3 Antioxidantes naturais

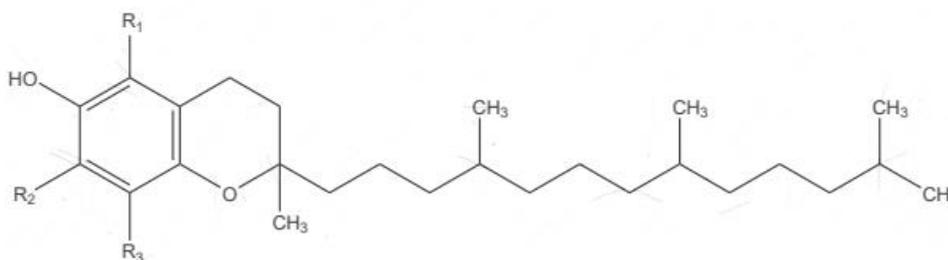
Estudos demonstraram que substâncias naturais obtidas através ervas, frutas, especiarias e até mesmo de resíduos agroindustriais, apresentam forte potencial antioxidante. (DEL RÉ; JORGE, 2012; SOUZA et al., 2021). Podendo atuar sozinhas ou sinergicamente com outros aditivos, esses antioxidantes apresentam baixo custo, facilidade de obtenção e são considerados sustentáveis. (DEL RÉ; JORGE, 2012; SOUZA et al., 2021).

As mais diversas ervas e especiarias da culinária já foram apontadas por possuírem atividade antioxidante, isso se deve basicamente a presença de compostos fenólicos em sua estrutura, no reino vegetal esse composto é considerado um dos mais representativos. Sua estrutura pode ser definida quimicamente como substâncias que possuem um anel aromático com uma ou mais hidroxilas, e apresentar substituintes como ésteres, metil-ésteres e glicosídeos. (DEL RÉ; JORGE, 2012).

A classe de antioxidantes naturais pode ser classificada como substâncias bioativas que englobam os tocoferóis, flavonoides, ácidos fenólicos, terpenos, antocianinas e carotenoides, dentre estes, os mais empregados são os tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas. (BOSCHEN, 2020). O tocoferol está presente na maioria dos óleos vegetais de forma natural, mas após o processo de refino seu nível diminui consideravelmente e este composto tem mecanismo de atuação de um antioxidante primário. (BOSCHEN, 2020; OLIVEIRA, 2012; SOUZA et al, 2021)

Existem quatro tipos de tocoferóis, e a diferença entre é a localização dos grupos metila no anel: α , β , γ , δ (Figura 5)

Figura 5 - Formula estrutural da molécula dos tocoferóis.



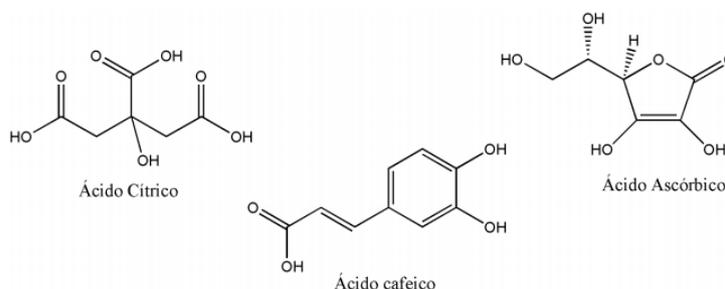
FONTE: Adaptado de Boschen, 2016.

LEGENDA: α , tocoferol: $R_1= R_2= R_3= CH_3$
 β , tocoferol: $R_1= R_3= CH_3; R_2= H$
 γ , tocoferol: $R_1= H; R_2= R_3= CH_3$
 δ , tocoferol: $R_1= R_2= H; R_3= CH_3$

A atividade antioxidante dos tocoferóis depende de diversos fatores como: temperatura, composição, forma da gordura e concentração dos tocoferóis. (BOSCHEN, 2016). Dentre todos os tocoferóis conhecidos, o α -tocoferol tem sido considerado principal antioxidante lipossolúvel, no qual atua como sequestrador de radicais livres (BOSCHEN, 2016; REVISTA FINLAYS, 2009).

Ácido cítrico, ácido ascórbico e caféico são antioxidantes naturais, que também são aplicados em biodiesel (Figura 6). De maneira geral, compostos fenólicos são multifuncionais como antioxidantes, ou seja, podem atuar de inúmeras formas: quelando metais de transição, combatendo radicais livres, cessando reações de radicais livres na oxidação lipídica, reparando moléculas atacadas por radicais livres e inúmeras outras formas de atuação. (BOSCHEN, 2020; DEL RÉ; JORGE, 2012).

Figura 6 – Fórmula estrutural ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido caféico (BOSCHEN, 2020).



O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, e mais os seus isômeros atuam removendo o oxigênio presente no meio através de reações químicas, isso faz com que os oxigênios fiquem indisponíveis para continuar a reação de autooxidação. (BOSCHEN, 2020). O ácido ascórbico também tem o caráter de antioxidante sinergista, ou seja, auxilia na regeneração de antioxidantes primários. Em contrapartida, o ácido cítrico atua como agente quelante/sequestrante que complexa íons metálicos que catalisam a oxidação lipídica. E o ácido caféico é classificado como antioxidante misto. (BOSCHEN, 2020).

3.4 Resíduos do alho

Oriundo das regiões de clima temperado da Ásia Central, apresenta registros de sua utilização desde a antiguidade como tempero, no uso medicinal e nos dias atuais é cultivado

em vários países do mundo, entre eles o Brasil. Apresenta grande importância econômica devido ao seu grande uso, é foco de estudos devido as suas características nutricionais e terapêuticas. (FONSECA et al., 2014; FUZZATI, CRUZ e GILENO, 2017; LANDAU, 2021).

Existem registros da utilização do alho desde a antiguidade pelo seu valor gastronômico, como condimento e pelas suas propriedades medicinais as quais lhe são atribuídas. Os registros mais antigos que se tem conhecimento da utilização do alho datam 3000 A.C. em uma pintura rupestre, em 1600 A.C foi citado em um papiro antigo como uma das formas de pagamento aos trabalhadores. (BOTAS, 2017; FUZZATI; CRUZ; GILENO, 2017). Naquela época, o alho foi mencionado em papiros como: Papiro de Ebers, Papiro mágico grego, e mais tarde, foi apontado por Hipócrates como tratamento para pneumonia e feridas. (BOTAS, 2017; FUZZATI; CRUZ; GILENO, 2017). Em 1958, Pasteur através de observações feitas em laboratório, classificou-o como agente bactericida devido a sua atividade antibiótica. (BOTAS, 2017; FUZZATI; CRUZ; GILENO, 2017).

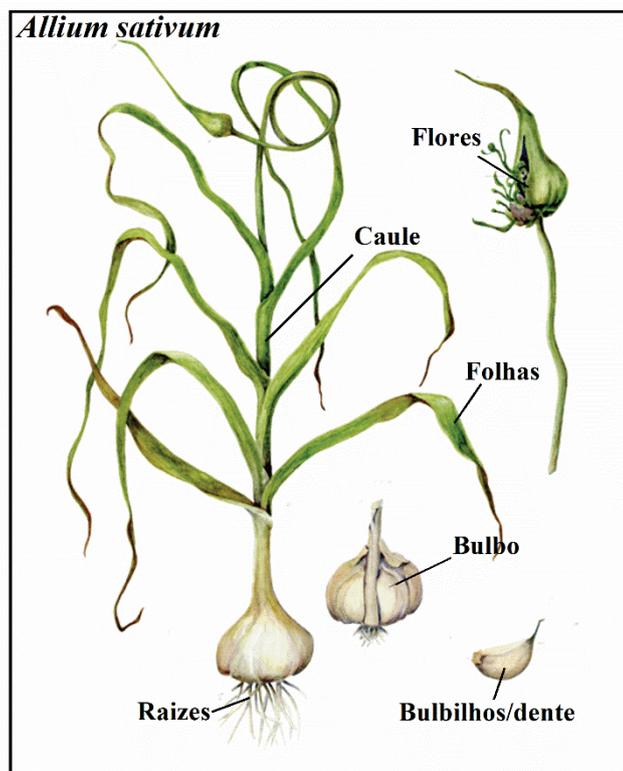
O Ministério da Saúde reconheceu o poder terapêutico do alho nos anos 2000 e a espécie está listada como uma das plantas medicinais recomendadas pela Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio da resolução RDC nº17 de 24 de fevereiro de 2000. Dentre os constituintes do alho, já foram identificados cerca de 30 componentes com atividade terapêutica, como por exemplo: ação antibacteriana e antioxidante, efeitos anti-helmínticos, anti-neoplásicos e imunológicos, combate a patologias endócrinas, e diversas outras enfermidades. (FONSECA et al., 2014). O alho foi classificado em segundo lugar dentre 23 vegetais consumidos regularmente, levando em consideração os fenóis totais (BOTAS, 2017; FUZZATI; CRUZ; GILENO, 2017).

As propriedades do alho estão relacionadas com os seus compostos bioativos, em especial os compostos organossulfurados e seus derivados. (MARTINS et al., 2016). Além disso, sua composição conta também com: fitostéroides, fenólicos, sulfóxidos, frutanas, açúcares redutores, compostos tiocianídicos, sais minerais, saponinas e vestígios de vitaminas (A, complexo B e C). Dentre os compostos fenólicos encontram-se flavonoides (quercetina, apigenina, miricetina, micilagens). (BOTAS, 2017; FUZZATI; CRUZ; GILENO, 2017).

Conhecido cientificamente como *Allium Sativum* da família da Liliaceae, trata-se de uma planta herbácea, caracterizada por um bulbo (cabeça) divididos em dentes (bulbilhos) e caule constituído por folhas estreitas e alongadas que possuem uma camada de cera que as protegem de ataques de doenças, suas flores são brancas ou avermelhadas e seu tamanho

pode variar entre 60 a 70cm de altura. (REFERENCIA). A representação botânica do alho é representada pela Figura 7.

Figura 7 – Representação botânica *allium sativum* (BOTAS, 2017 Adaptado)



A cascas de alho se apresentam como um resíduo agroindustrial pouco explorado quanto as suas diversas potencialidades. Em um estudo realizado por Kallel et al. (2014), verificou-se que a casca de alho contém um alto teor proteico, além de níveis consideráveis de cálcio, magnésio e potássio e constituído por grupos funcionais como: grupos hidroxilas alifáticos, grupos fenólicos e grupos carbóxilo. (BOTAS, 2017).

3.4.1 Atividade antioxidante de resíduos de alho

O alho por si só exerce efeitos antioxidantes eliminando os radicais livres, aumentando a superóxido dismutase, catalase e glutatona peroxidase e aumentando a glutatona celular. Esses efeitos do alho podem desempenhar um papel nos efeitos cardiovasculares, antineoplásicos e cognitivos do alho. (ADAKI et al., 2014). Os antioxidantes disponíveis no alho contribuem para esse efeito, devido aos polifenóis totais e a sua capacidade antioxidante que aumenta conforme o aquecimento do alho, segundo estudos de Angeles et al. (2014). Os antioxidantes podem neutralizar os efeitos nocivos dos radicais livres e podem minimizar ou até mesmo ajudar a eliminar alguns, senão a maior parte

dos danos que causam ao longo do tempo.

Durante o período de colheita, o bulbo do alho produz uma quantidade considerável de casca, caule e folhas que é simplesmente jogada ou descartada causando um grave problema na comunidade. Estes resíduos do alho contêm alicina, o principal componente bioativo do alho; que é menor do que o bulbo de alho (KALLEL et al., 2014).

As peles ou cascas de alho como não são uma parte comestível do alho, pouco se fala sobre. Há alguns relatórios sobre a composição química das peles de alho, em que o principal constituinte característico é a pectina, além de conter outros compostos como: ácido p-cumárico, ácido ferúlico e ácido sinápico. (ICHIKAWA et al., 2003). A atividade antioxidante do extrato da casca do alho foi identificada por Ichikawa et al. (2003), que mostrou um forte efeito de inativação de radicais estáveis 1,1-difenil-2-picrihidrazil (DPPH), eliminando cerca de 90% dos radicais DPPH na concentração de 0,1%. Esta técnica é atualmente utilizada para detectar a capacidade antioxidantes de compostos naturais, o método DPPH• é considerado fácil, altamente sensível, preciso, rápido, simples, econômico e o radical DPPH• não precisa ser gerada e o sistema de reação envolve somente o radical e o antioxidante. (OLIVEIRA, 2015).

4. TÉCNICAS EMPREGADAS

4.1 Delineamento Experimental

Para otimizar os resultados através de números reduzidos de experimentos, são utilizados softwares estatísticos, estes fornecem dados importantes acerca do delineamento e planejamento. Quando a necessidade se resume a otimizar o processo e melhorar o processo, a metodologia que deve ser adotada pra o tratamento de dados é a superfície de resposta, que é o conjunto de técnicas estatísticas que visam desenvolver, melhorar e otimizar os processos de estudo, através de etapas conhecidas como modelagem e deslocamento. (BOSCHEN, 2016).

4.2 Ensaio de estabilidade Oxidativa (Rancimat)

O método Rancimat, é análise mais adotada com relação ao estudo de estabilidade oxidativa do biodiesel, de acordo com a ANP o biodiesel deve ser testado a uma temperatura de 110°C e obter um período mínimo de 12 horas. Neste ensaio a amostra de biodiesel é mantida em um tubo vedado sob aquecimento constante de 110°C a um fluxo de ar de 10 L.h⁻¹, com o processo de oxidação do biodiesel, compostos voláteis são formados como ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Então, estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente no qual contem água destilada, de modo que a presença desses ácidos orgânicos é detectada através da mudança da condutividade, o aumento da condutividade e o tempo de duração dessa medida é denominado de tempo de indução. (FERRARI; SOUZA, 2008; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). A análise foi realizada no campus CEDETEG no centro de Pesquisas Avançadas Ambientais, Bioenergéticas e Biotecnológicas (AMBIOTEC).

4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica fornece a análise qualitativa de compostos orgânicos, através da análise das vibrações e bandas fornecidas características de determinado grupo funcional no espectro infravermelho. Esta técnica foi empregada para fornecer os grupos funcionais que promovem a atividade antioxidante das cascas de alho. O espectro infravermelho com módulo de

reflectância atenuada (ATR) vai além do fornecimento de valores de posição ou de absorção, ele fornece a impressão digital da amostra de interesse, além de ser excelente ferramenta para análises quantitativas, pois, fornece intensidades de absorção que são proporcionais a concentração (RUSCHEL et al., 2014)

Os espectros foram adquiridos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de sensor de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Foi utilizado o equipamento da Perkin Elmer modelo Frontier com resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de 4 varreduras e número de ondas de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN/UNICENTRO), campus CEDETEG.

4.4 Cor e aspecto visual

Essa técnica analisa a presença de impurezas que possa ser identificada a olho nu, como por exemplo: material em suspensão, sedimentos, turvação da amostra, entre outros. Este método segue os parâmetros definido pela ANP 2014. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

4.5 Ponto de fulgor

Esta análise representa a temperatura mínima aonde pode ser observado a liberação de vapores, em quantidades suficientes para que seja inflamável em contato com o ar. Este valor é de extrema importância pois é através dele que se garante a segurança de armazenamento e transporte. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

4.6 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

A casca de alho triturada foi caracterizada pela técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). A amostra foi colocada em porta amostra de plástico e inseridas no carrossel em atmosfera a vácuo, modelo EDX-7000 da marca Shimadzu. Equipamento com tubo de Rh operando de 50 kV com detector de estado de Al(U) e 15 kV para detector de estado Na (Sr) de alta resolução, diâmetro de medição (colimador) de 10 mm e tempo de integração de 60 segundos. A análise foi realizada no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN/UNICENTRO), campus CEDETEG.

4.7 Cromatografia gasosa (CG)

Para a análise quantitativa do teor de ésteres totais presentes no biodiesel, foi feito através da técnica de Cromatografia gasosa pelo Cromatógrafo Gasoso–Espectrômetro de Massa (GCMS QP2010 PLUS Shimadzu). O Sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas é composto pelo Cromatógrafo gasoso GC-2010, com detector de massas modelo QP2010 Plus. O gerenciamento e todo o controle operacional do equipamento é realizado pelo software GCMS Solution. O Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas do tipo impacto de elétrons (70eV). Possui aquisição de dados SCAN/SIM - realiza medidas quantitativas e exploratórias no modo de varredura (SCAN) e medidas quantitativas no modo de Monitoramento de Íons Seleccionados (SIM). A análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Apucarana.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as reações de obtenção, tanto do antioxidante quanto do biodiesel, foram realizadas com reagentes com grau de pureza analítica (PA). Além da utilização da casca de alho como antioxidante e o óleo de canola refinado na formação do biodiesel.

Para a obtenção do antioxidante foi utilizado os seguintes reagentes: Metóxido de Potássio (CH_3KO); solução de Ácido Clorídrico (HCl) 0,5% e Metanol (CH_3OH).

Para a produção do biodiesel: Hidróxido de Potássio (KOH); Sulfato de Magnésio (MgSO_4).

Todas as soluções foram feitas utilizando água ultrapura originada de uma unidade de purificação Milli-Q[®] procedência Millipore Corporation, com condutividade de 18 μS -1.

5.1 Local do experimento

Realizou-se a produção do biodiesel, ensaio de estabilidade oxidativa no laboratório da AMBIOTEC Campus CEDETEG/Guarapuava, UNICENTRO - PR.

5.2 Extração dos antioxidantes naturais e preparação do biodiesel

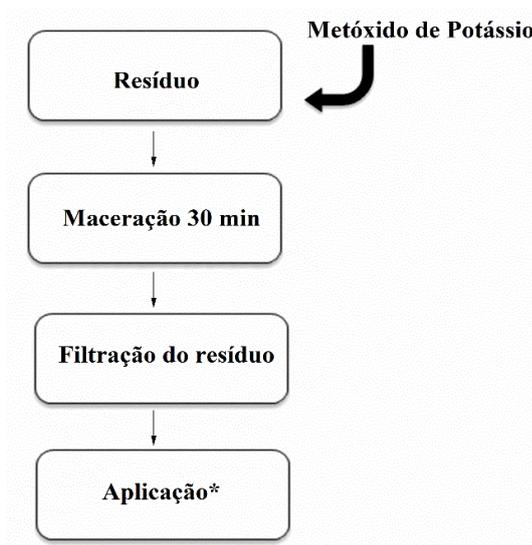
Nesta etapa foram realizados os procedimentos para extração dos antioxidantes naturais da casca de alho, a concentração das cascas de alho utilizada na extração do antioxidante foram determinadas segundo delineamento experimental, assim como o preparo do biodiesel a partir do óleo de canola.

5.2.1. Resíduo do Alho

a) Extração em meio básico

Triturou-se determinada quantidade de cascas de alho e estas são deixadas em contato com o metóxido de potássio, sob agitação magnética durante 30 min. Passando-se o tempo de agitação, filtra-se o extrato com o auxílio de papel filtro e se transfere para um recipiente vedado e este foi utilizado no processo de obtenção do biodiesel. (Adaptado de INPI, 1993; BOSCHEN et al.,2016). A Figura 8 representa o fluxograma de extração do resíduo em meio básico para utilização no biodiesel.

Figura 8 - Fluxograma para extração do resíduo em meio básico (A autora, 2021)

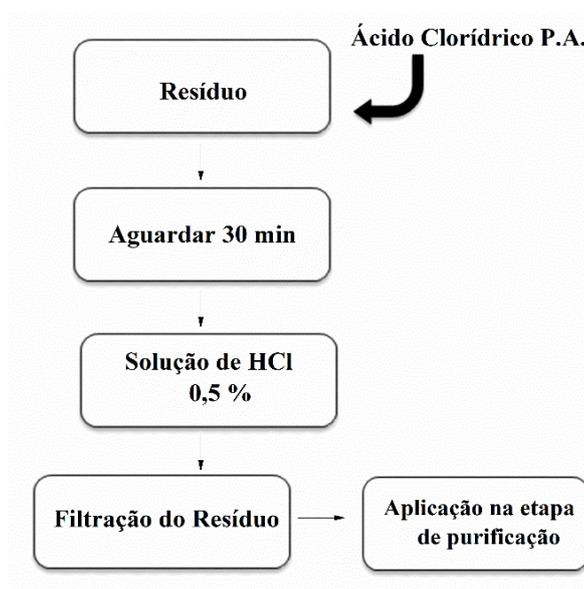


*Aplicação na reação de transesterificação

b) Extração em meio ácido

Triturou-se determinada quantidade de cascas de alho e adicionou-as a uma solução 0,5 % (V/V) de ácido clorídrico. Após 30 minutos de maceração do resíduo em contato com a solução de extração, filtrou-se essa solução contendo o antioxidante extraído e então utilizou-se na etapa de purificação do biodiesel. (BOSCHEN et al., 2016). O fluxograma com as etapas seguidas são apresentadas na Figura 9 para extração do resíduo em meio ácido e utilização no biodiesel.

Figura 9 - fluxograma para extração do resíduo em meio ácido Adaptado de BOSCHEN et al., (2016, 2019).



c) *Extração em meio neutro*

Triturou-se determinada quantidade de cascas de alho e estas são deixadas em contato com o metanol sob agitação magnética durante 30 min. Passando-se o tempo de agitação, filtrou-se o extrato com o auxílio de papel filtro e se transferiu-se para um recipiente vedado e este foi utilizado no processo de obtenção do biodiesel (Adaptado de INPI, 1993; BOSCHEN et al.,2016). A Figura 10 apresenta o fluxograma da extração em meio neutro e utilização na preparação do biodiesel.

Figura 10 - Fluxograma para extração do resíduo em meio neutro Adaptado de BOSCHEN et al., (2016, 2019).

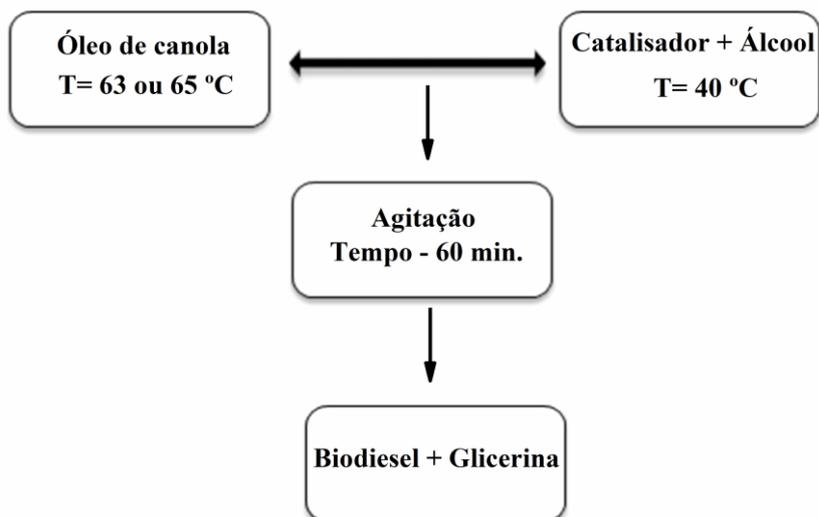


*Aplicação na reação de transesterificação

5.2.2 *Produção do biodiesel*

Para a produção do biodiesel, utilizou-se óleo de canola como fonte de triacilglicerol, como catalisador da reação utilizou-se hidróxido de potássio (KOH). Primeiramente, ocorre o aquecimento do óleo em um béquer a uma temperatura média de 63 a 65 °C, em outro béquer aqueceu-se o metanol a 40 °C até a dissolução total do catalisador. Então, misturou-se o metanol, já contendo o catalisador, ao óleo sob agitação constante durante 60 minutos. Após a agitação transferiu-se o conteúdo do béquer para um funil de decantação e foi deixado em descanso por 24 horas. Na sequência, purificou-se o biodiesel. (LEE et al., 2010; VIOMAR, 2013). O fluxograma para a produção do biodiesel é representado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea (VIOMAR, 2013 Adaptado).

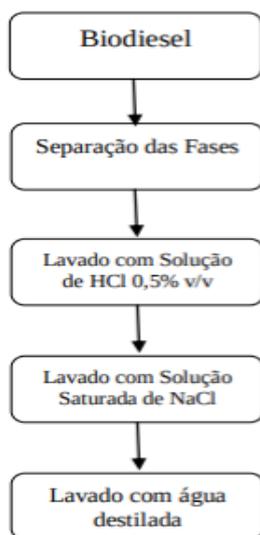


5.3 Purificação do biodiesel

A purificação tem como finalidade a retirada de possíveis impurezas e produtos que possam ter sido formados durante a reação.

Realizou-se a purificação do biodiesel em três etapas, a primeira consistindo na lavagem do biodiesel a partir de 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5 % (v/v); posteriormente, realizou-se a lavagem com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio e por fim, com 50 mL de água destilada (GERIS *et al.*, 2007). As etapas para a purificação do biodiesel estão representadas no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma para a purificação do biodiesel (BOSCHEN, 2016 Adaptado).



5.4 Secagem do biodiesel

Após a purificação do biodiesel, foi feita a secagem do mesmo através da adição de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) que teve como finalidade a retirada de qualquer resquício de água que possa gerar possíveis interferências no produto final. O biodiesel foi filtrado após 12 horas de descanso.

5.5 Planejamento fatorial

Com intuito de minimizar os experimentos e otimização dos resultados foi utilizado o Software Statistica® como ferramenta para tratamento estatístico. A partir de um planejamento podemos obter uma boa modelagem que para sua aplicação é necessário conhecer detalhadamente seu processo e as variações que possam ocorrer e assim, analisar os fatores e as respostas de interesse. As variáveis são chamadas de fatores, as quais são controladas e podem ou não sofrer as modificações afetadas pelos fatores. (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). A modelagem é responsável por ajustar o modelo, seja ele quadrático ou linear, aos resultados experimentais de acordo com o planejamento fatorial. Já o deslocamento leva ao caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, onde se obtém como a resposta vai se comportar de forma mais pronunciada. (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006) Para N variáveis que são controladas envolvidas, faz-se necessário um planejamento com 2^N ensaios diferentes. Os modelos empíricos, por regressões lineares ou não, seguem a análise da variância, utilizando o R^2 que é o coeficiente de determinação e o valor estimado do teste F estudado na região experimental investigada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006).

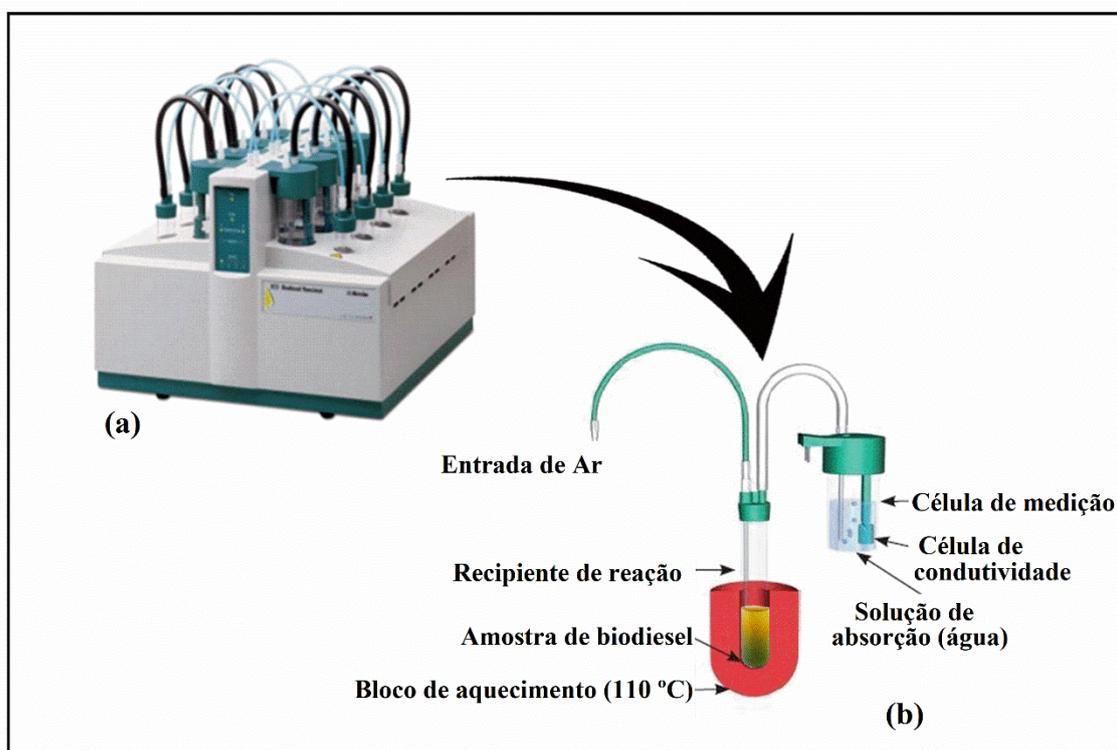
5.6 Ensaios de estabilidade oxidativa (EN 14.112)

Os ensaios foram realizados segundo a norma EN 14.112, pela Resolução N°. 45 da ANP, a qual indica a utilização do equipamento de oxidação acelerada 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm® (Figura 13 a)). A avaliação da estabilidade oxidativa nesta técnica se dá por meio da medida dos ácidos voláteis formados durante a oxidação.

A medida do tempo de indução deu-se por meio de uma insuflação constante de oxigênio ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$), foi utilizada 3 g de biodiesel em um tubo de reação sob uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com o passar do tempo e o conseqüente aumento da oxidação, são gerados cada vez mais ácidos voláteis, que por sua vez, são direcionados a um compartimento do aparelho contendo água destilada e, através de um eletrodo, a condutividade elétrica é medida, a representação do funcionamento do Rancimat® está ilustrado na Figura 13 b). A partir do momento em que ocorre o aumento intenso na condutividade elétrica, acontece um ponto de inflexão na curva, o tempo para chegar até esse ponto é chamado de período de indução. (SCABURI, 2017).

Figura 13 - Representação do equipamento e funcionamento do equipamento rancimat® (VIOMAR, 2013 Adaptado)



LEGENDA: (a) Equipamento Rancimat®
(b) Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat®

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No primeiro momento deste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos extratos do antioxidante, extraídos de resíduo ácido, básico e neutro e do produto bruto, no caso a casca de alho em pó.

Na segunda e terceira parte deste capítulo, são apresentados os resultados obtidos para a aplicação do antioxidante em biodiesel de óleo de canola. Em ambas as partes deste capítulo, foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de oxidação acelerada.

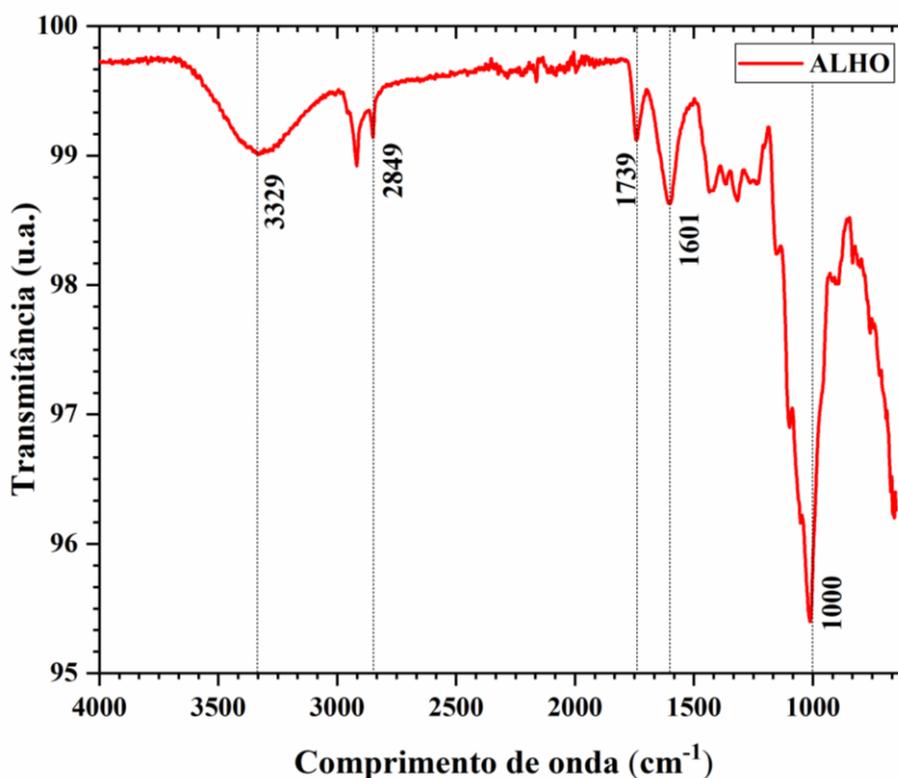
6.1 Caracterização dos extratos antioxidante e resíduos ácido, básico, neutro e casca do alho (bruto).

6.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

a) FTIR casca de alho

A Figura 14 representa o espectro de infravermelho da amostra de casca de alho em pó antes de passar pelo processo de extração dos antioxidantes.

Figura 14 – Espectro de infravermelho da casca de alho em pó.



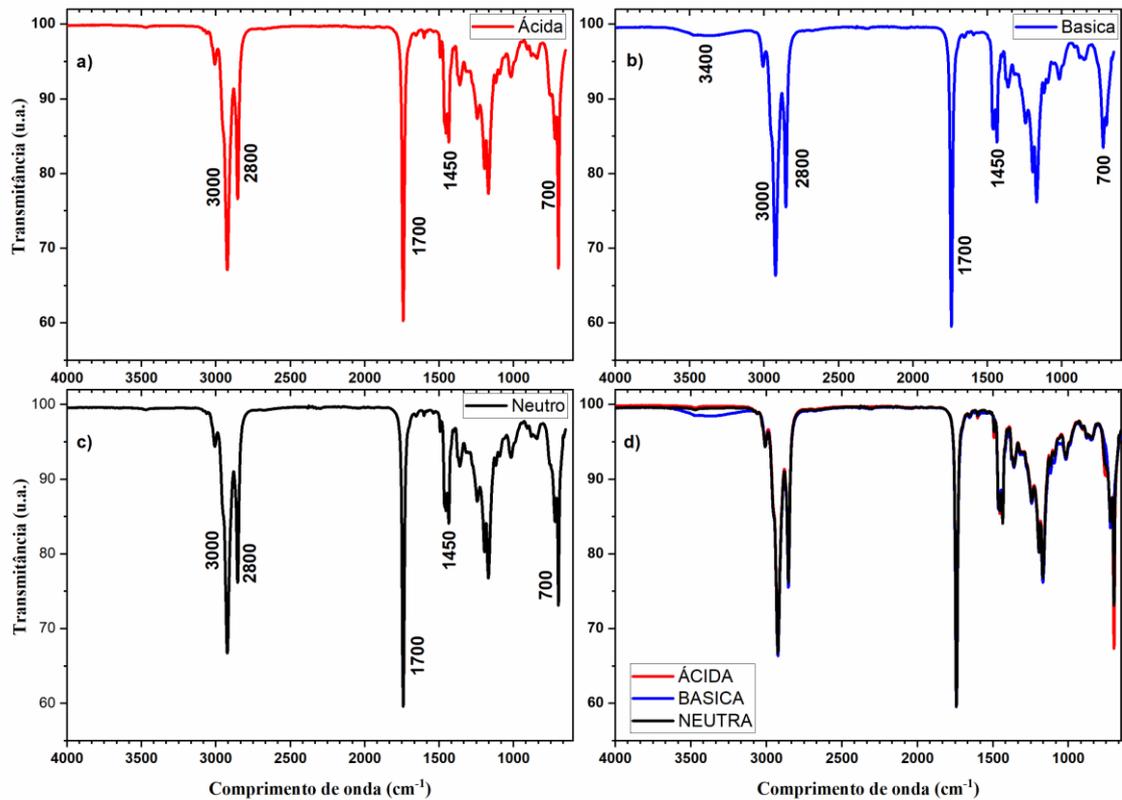
A banda entre 3679 – 3000 cm^{-1} , é atribuída as vibrações de alongamento de O-H de álcoois e ácidos carboxílicos ou de vibrações de alongamento C-H, também pode ser relacionada a vibrações de alongamento N-H de amins. (HAMEED; AHMAD, 2009). Na região em 2849 cm^{-1} o sinal observado é devido as vibrações de alongamento de C-H, em 1739 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de alongamento da ligação dupla de C=O de ésteres presente na estrutura dos flavonoides e o pico em 1601 cm^{-1} é responsável pelo alongamento da dupla ligação de C=C nos anéis aromáticos presente também nos flavonoides, composto antioxidante presente na casca de alho. O pico de maior intensidade é observado na região de 1000 cm^{-1} que representa a variação de flexão de C-O em -COOH. (YANJUN; WENHUI; JIEMIN, 2017).

b) FTIR extratos

Os espectros de infravermelho nos diferentes extratos sugeriram nenhuma mudança significativa entre as intensidades e localizações da maioria das bandas características. Os extratos foram obtidos a partir do meio ácido (ácido clorídrico), básica (metóxido de potássio) e neutra (metanol).

A Figura 15, representa a extração do antioxidante nos três meios de extração. A única diferença aparente entre os métodos foi para a extração em meio básico (Fig. 15 b), com uma pequena banda na região de 3400 cm^{-1} , que caracteriza a ligação do grupo hidroxila (O-H). Houve também a diferença de menor intensidade do pico na região em 716 cm^{-1} que caracteriza as ligações de benzeno monoinsaturado e 1,2,3 substituído. Para as extrações ácida e neutra obtiveram este sinal na região próxima a 700 cm^{-1} (Fig. 15 a) e c) apresentaram maior intensidade neste pico do que para a extração básica. As demais bandas observadas tiveram mesma característica, intensidade e localização (Fig. 15 d), como as bandas na faixa de 3000 á 2800 cm^{-1} caracteriza as ligações de C-H da estrutura aromática dos flavonoides. A banda na região de 1700 cm^{-1} é devida as ligações duplas de C=C dos anéis aromáticos também presente nos flavonoides, que resulta na ação antioxidante, em 1450 cm^{-1} caracteriza a ligação C-O-O⁻, CH₃ e CH₃ em aromáticos e alifáticos. (BOSCHEN, 2016).

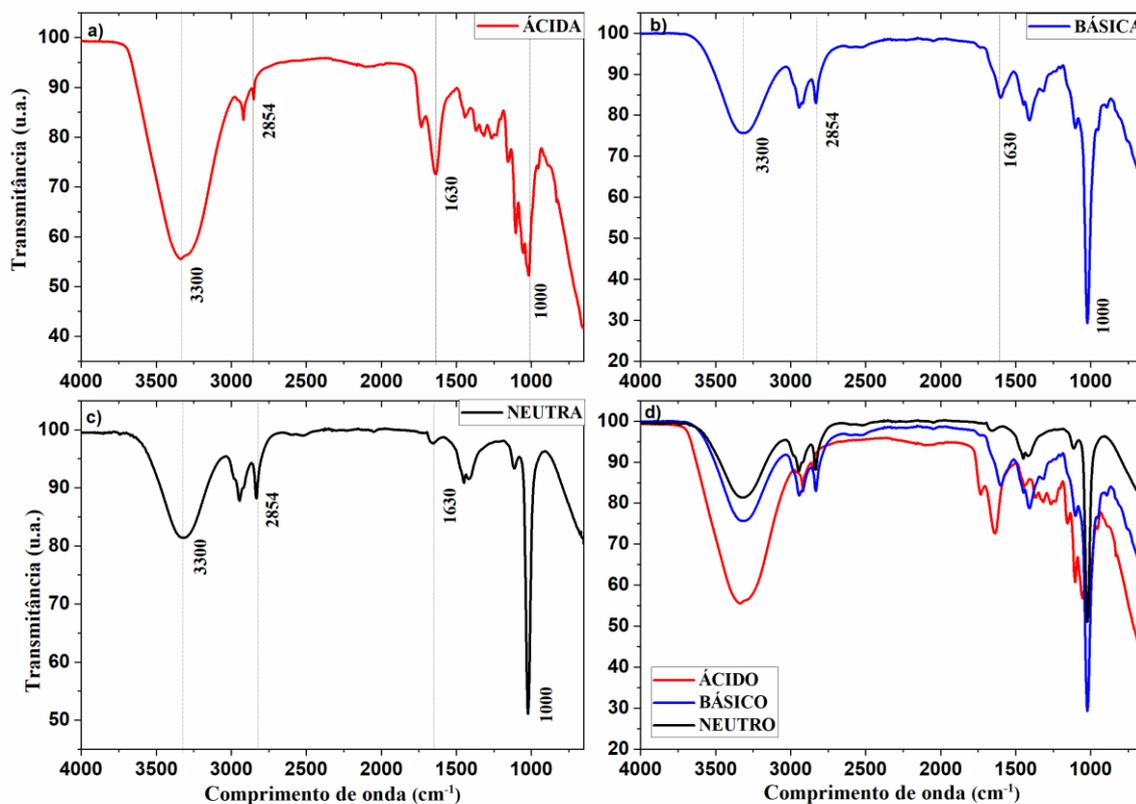
Figura 15 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os extratos de: ácido clorídrico (a); metóxido de potássio (b); metanol (c) e comparação entre os três meios de extração (d).



c) FTIR resíduos

A Figura 16 apresenta os dados de infravermelho para todos os resíduos dos extratos. Destaca-se a banda arredondada em 3300 cm^{-1} que caracteriza as ligações entre O-H da hidroxila de álcoois e ácidos carboxílicos, tendo um aumento significativo na intensidade para a extração ácida (Fig. 16 a) e d), em relação aos resíduos básico e neutro. O resíduo ácido também obteve maior intensidade na banda em 1630 cm^{-1} , que caracteriza as ligações duplas entre carbonos (C=C) e o alargamento da banda em 1000 cm^{-1} sinal característico de ligação C-O de álcoois. As demais bandas evidenciadas em 2854 cm^{-1} referente as ligações C-H.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os resíduos que foram extraídos com: ácido clorídrico (a); metóxido de potássio (b); metanol (c) e comparação entre os três resíduos (d).



A partir dos dados de FTIR da casca de alho em pó, pode-se destacar que em meio ácido apresenta maior semelhança entre as bandas características, concluindo-se que apresentam a estrutura do composto flavonoide responsável pela ação antioxidante, presente também na casca de alho antes do processo. Pode-se observar que não ocorreu uma degradação significativa do produto, podendo assim ter outra finalidade após a extração dos compostos necessários para atuar como antioxidantes na fabricação do biodiesel.

6.1.2 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)

O resultado para a análise elementar da casca do alho em pó apresentado na Tabela 4 e Figura 16 representa os valores em porcentagem da composição elementar da casca de alho analisada por EDXRF. A análise semiquantitativa da composição mineral apresentou maior porcentagem de cálcio e níveis consideráveis de magnésio, potássio e alumínio foram registrados. (KALLEL, 2014)

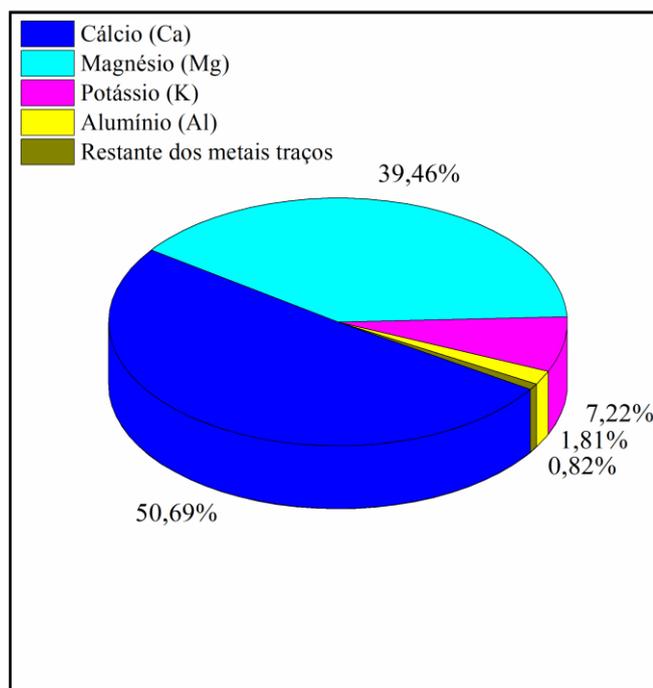
Tabela 4 – Porcentagem elementar da casca de alho em pó.

Elementos	Porcentagem (%)
Cálcio (Ca)	50,32
Magnésio (Mg)	39,17
Potássio (K)	7,17
Alumínio (Al)	1,8
Estrôncio	0,26

Ferro (Fe)	0,24
Cobre (Cu)	0,23
Manganês (Mn)	0,043
Zinco (Zn)	0,036
Níquel (Ni)	0,003

De acordo com ambiente, o solo, a região e meio de cultivo da planta influenciam na composição mineral de produtos naturais, os demais elementos identificados são classificados (Figura 17) como metais traços.

Figura 17 – Gráfico de tartes da composição mineral da casca de alho em pó.



6.2 Parâmetros de qualidade

6.2.1 Caracterização do Biodiesel de Canola.

Para os ensaios de caracterização físico-química do biodiesel foram utilizadas as seguintes análises.

- *Cor e aspecto visual: utiliza-se 50 mL de biodiesel em uma proveta de vidro e observa-se as impurezas (ANP, 2014).*
- *Massa específica: a 20 °C em duplicata utiliza-se um densímetro de vidro Incoterm[®], com haste graduada (ANP, 2014).*
- *Ponto de Fulgor: realiza-se em uma cuba de cobre contendo a amostra até a marca de referência e à temperatura elevada com agitação constante.*
- *Condutividade: realiza-se em um condutivímetro Digimed[®] modelo DM31.*
- *Potencial Hidrogeniônico: realiza-se em um pHmetro Digimed[®] modelo DM20.*
- *Determinação de teor de ésteres e classifica-los por CG.*

A tabela 5 apresenta os dados obtidos através das análises físico-químicas do biodiesel de canola B100 e com a adição de antioxidante.

Tabela 5 – Dados de parâmetros de qualidade do biodiesel

Características	Biodiesel de canola	Biodiesel com antioxidante	Limite ANP
Aspecto visual	L.I.I.	L.I.I.	L.I.I.
Massa específica 20°C / Kg m ⁻³	847,8	851,0	850 a 900
Ponto de Fulgor / °C	110	91,5	100,0
Condutividade / µS cm ⁻²	479	979	-
Potencial Hidrogeniônico	6,36	8,7	-
Estabilidade à oxidação / h	6,5	15,46	12
Teor de umidade / mg L ⁻¹	233	323	200,00

Parâmetros como aspecto visual, massa específica, para o biodiesel sem adição de antioxidantes (B100), não demonstrou qualquer inadequação. Já para o biodiesel com antioxidante o aspecto visual, massa específica, ponto de fulgor e estabilidade a oxidação atendem os parâmetros das especificações da resolução nº 45 da ANP.

No caso da estabilidade a oxidação do B100 a qual não atende a norma vigente, esse fenômeno se deve as duplas ligações presentes no biodiesel de canola. A quantidade de água

presente no biocombustível se deve ao fato de que este é altamente higroscópico, ou seja, possui alta capacidade de absorver umidade do ambiente, que pode ser resolvida com a adição de sílica. No caso do ponto de fulgor para o biodiesel contendo antioxidante a sua diminuição pode ter sido ocasionada pela falta de aferição da temperatura e pressão no momento da análise.

6.2.2 Cromatografia Gasosa (CG)

A amostra de biodiesel de canola foi analisada por cromatografia gasosa (CG) para avaliação da separação cromatográfica quanto aos ésteres presentes no B100.

Os ésteres obtidos pela análise foram identificados e apresentados na Tabela 6. Observa-se uma distribuição de ésteres de cadeia carbônica desde de C₁₄ até C₂₂.

Em comparação com os resultados obtidos por Pimentel (2009) de CG para óleo de canola, as porcentagens obtidas de ácidos graxos foram, na sua maioria, maiores ou semelhantes aos resultados de referência. As únicas exceções são para o ácido oleico (18:1) e trans linolênico (18:2 trans) que obtiveram valores menores de porcentagem que Pimentel (2009). Foi também observado a formação do ácido- trans linolênico (18:3 trans) e linolênico (18:3), que não foi identificado em CG para somente óleo de canola (Pimentel, 2009)

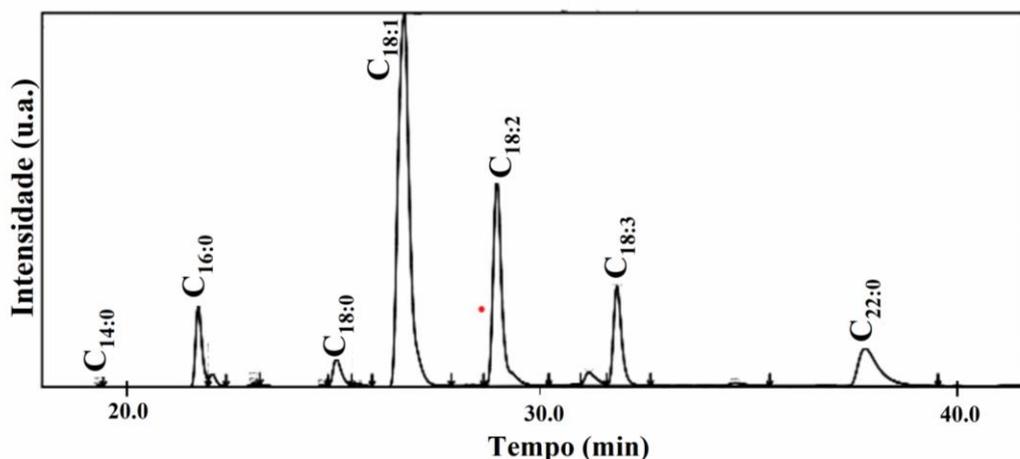
Tabela 6 – Composição média de ésteres presentes na amostra de biodiesel de canola

Ácidos Graxos	Nº de carbonos: insaturação (C:=)	Porcentual médio (%)
Ácido Mirístico	C _{14:0}	0,17
Ácido Palmítico	C _{16:0}	10,17
Ácido Esteárico	C _{18:0}	3,56
Ácido Oléico	C _{18:1}	43,98
Ácido-trans-Linolênico	C _{18:2 trans}	0,09
Ácido Linolênico	C _{18:2}	24,51
Ácido Eicosanóico	C _{20:0}	0,10
Ácido -trans-Linolênico	C _{18:3 trans}	0,28
Ácido Linolênico	C _{18:3}	12,53
Ácido Beénico	C _{22:0}	0,36
Outros		2,39
Total		99,90

O biodiesel de canola formado apresentou valor médio de 99,9% de teor de éteres em sua composição, resultado mais que satisfatório pois excede ao valor previsto na norma ANP 45/2014 e EU EN 14214, que estipulam valores mínimos de 96,5% em teor de ésteres.

A Figura 18 apresenta o cromatograma do biodiesel de canola. Para melhor visualização, a figura é apresentada em escala expandida.

Figura 18 – Cromatograma da amostra de biodiesel de canola



Observa-se entre a distribuição de éteres a predominância de um pico referente ao ácido oléico ($C_{18:1}$), formado por 18 átomos de carbono e uma insaturação, observado uma porcentagem de valor médio de 43,9% em massa. Seguido do segundo pico de maior intensidade, referente ao ácido linoléico ($C_{18:2}$), formado também por 18 átomos de carbono e duas insaturações com valor médio de 24,5% em massa.

6.1 Planejamento experimental

6.3.1 Planejamento Fatorial.

Com a finalidade de obter as melhores condições de extração para a avaliação do antioxidante utilizado, empregou-se o planejamento experimental estrela 2^2 , modelo cúbico. Os resultados estatísticos bem como o planejamento experimental foram obtidos através da utilização do Software Statistica®. A seguir são apresentadas na Tabela 7 as variáveis codificadas utilizadas neste planejamento.

Tabela 7 - Variáveis codificadas para o planejamento experimental 2^2

Experimentos	Variáveis Codificadas	
	X_1	X_2
1	-1,00000	-1,00000

2	-1,00000	1,00000
3	1,00000	-1,00000
4	1,00000	1,00000
5	-1,41421	0,00000
6	1,41421	0,00000
7	0,00000	-1,41421
8	0,00000	1,41421
9	0,00000	0,00000
10	0,00000	0,00000

Variáveis Independentes	Níveis Codificados				
	-1,41421	-1,00000	0,00000	1,00000	1,41421
X ₁ = Concentração do antioxidante g.L ⁻¹	11,34315	13,00000	17,00000	21,00000	22,65685
X ₂ = Tempo de extração (min)	2,78680	30,00000	45,00000	60,00000	66,21320

Com base no planejamento apresentado na Tabela 7 variou-se os meios de extração entre ácido, básico e neutro. De acordo com os testes experimentais iniciais selecionou-se os meios básico e neutro que apresentaram melhores resultados. As duas amostras foram avaliadas para determinar qual dos dois meios apresentou a melhor capacidade de remoção do efeito antioxidante do resíduo agroindustrial.

Com a finalidade de definir a melhor concentração para a utilização das cascas de alho como antioxidante nos dois diferentes meios, as amostras de biodiesel de canola foram submetidas a testes em duplicata segundo a norma europeia EN 14112, método Rancimat® (BOSCHEN, 2016). O delineamento experimental utilizado foi constituído de 10 repetições, com duplicata no ponto central, a faixa experimental escolhida foi definida com base em ensaios prévios. A variável X₁ é definida como meio e X₂ como a concentração do antioxidante em g.L⁻¹ e a variável X₃ corresponde ao tempo de extração. A resposta dos testes obtidos foi expressa em termos de indução (h). Dessa maneira, as Tabelas 8 e 9 apresentam as variáveis independentes codificadas e as respostas obtidas com relação a extração básica e neutra, respectivamente.

Tabela 8- Nível de variação variáveis independentes codificadas (x) originais (X) e tempo de indução (Y) para os ensaios de estabilidade Oxidativa em biodiesel de canola com extração básica.

Experimentos	Variáveis Codificadas	Tempo de Indução / h
--------------	-----------------------	----------------------

	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	-1	-1	-1	10,72 ± 1,91
2	-1	-1	1	11,09 ± 1,83
3	-1	1	-1	14,97 ± 1,75
4	-1	1	1	13,30 ± 1,79
5	-1	-1,4142	0	9,69 ± 1,93
6	-1	1,41421	0	14,37 ± 1,06
7	-1	0	-1,41421	13,73 ± 1,18
8	-1	0	-1,41421	12,40 ± 1,34
9	-1	0	0	14,94 ± 0,26
10	-1	0	0	15,46 ± 0,00

Variáveis Independentes	Níveis Codificados				
	-1,41421	-1	0	1	1,41421
X ₁ = Meio			-1		
X ₂ = Concentração do antioxidante g.L ⁻¹	11,34315	13	17	21	22,65685
X ₃ = Tempo de extração (min)	2,7868	30	45	60	66,2132

Tabela 9 - Nível de variação variáveis independentes codificadas (x) originais (X) e tempo de indução (Y) para os ensaios de estabilidade Oxidativa em biodiesel de canola com extração neutra.

Experimentos	Variáveis Codificadas			Tempo de Indução / h
	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	1	-1	-1	9,64 ± 1,49
2	1	-1	1	7,64 ± 1,54
3	1	1	-1	7,00 ± 1,59
4	1	1	1	7,08 ± 1,54
5	1	-1,4142	0	7,78 ± 1,42
6	1	1,41421	0	7,47 ± 1,36
7	1	0	-1,41421	11,62 ± 0,90
8	1	0	1,41421	10,30 ± 0,44
9	1	0	0	9,22 ± 0,23
10	1	0	0	9,67 ± 0,00

Variáveis Independentes	Níveis Codificados				
	-1,41421	-1	0	1	1,41421
X ₁ = Meio			1		
X ₂ = Concentração do antioxidante g.L ⁻¹	11,34315	13	17	21	22,65685

X ₃ = Tempo de extração (min)	2,7868	30	45	60	66,2132
--	--------	----	----	----	---------

O modelo quadrático que apresenta as variáveis independentes codificadas (x₁, x₂ e x₃) dos dois modelos em termos lineares, quadráticos, interação e o “Y” como vetor resposta (tempo de indução) é apresentada a seguir:

$$Y = 93,5281 + 5,5697 x_1 + 18,7617x_2 + 3,0343x_3 + 1,0569 x_1^2 + 17,4660 x_2^2 + 0,0229x_3^2 + 0,0002 x_1x_2$$

O valor do coeficiente total de determinação observado (R²) foi de 99,80% e a porcentagem de variância explicada pelo modelo foi de 91,6%, portanto, esses valores demonstram que a previsão deste modelo é satisfatória, segundo MAIA et al. (2014) para que um modelo estatístico seja considerado relevante este deve apresentar um valor de R² superior a 80%, como é o caso do modelo apresentado neste trabalho.

A ANOVA deste planejamento esta apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise da variância para a estabilidade de oxidação do biodiesel de canola.

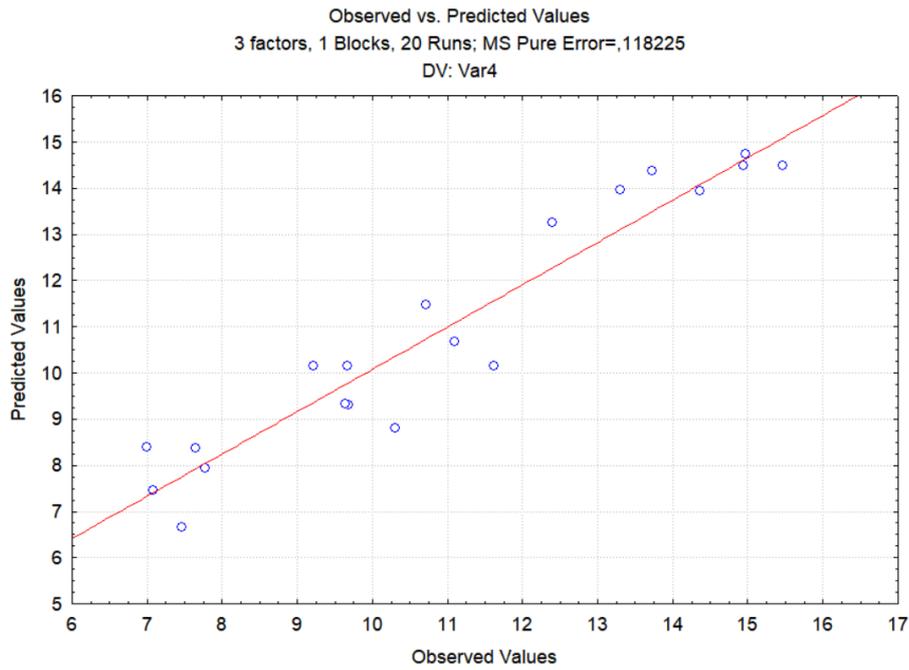
Fonte de Variação	G.L.	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	P	F _{calculado}	F _{tabelado}	
Linear x ₁	1	93,5281	93,5281	0,0013	*	791,1028	5,12
Linear x ₂	1	5,5697	5,5697	0,0206	*	47,1113	5,12
Quadrática x ₂	1	18,7617	18,7617	0,0062	*	158,6945	5,12
Linear x ₃	1	3,0343	3,0343	0,0368	*	25,6652	5,12
Quadrática x ₃	1	1,0569	1,0569	0,0960		8,9399	5,12
Interação x ₁ x ₂	1	17,4660	17,4660	0,0067	*	147,7350	5,12
Interação x ₁ x ₃	1	0,0229	0,0229	0,7026		0,1940	5,12
Interação x ₂ x ₃	1	0,0002	0,0002	0,9709		0,0017	5,12
Desvio	9	12,5429	1,3937	0,0806		11,7882	
Erro	2	0,2365	0,1182				
Total	19						

*Valores significativos no nível de 5%.

Segundo Bochen (2016) para que uma equação seja considerada significativa, o F_{calculado} deve apresentar valor maior que F_{tabelado}, sendo assim, o valor de R² e F_{calculado} > F_{tabelado} supõem-se que a equação obtida pode ser utilizada. No caso da Tabela 9 apresentou uma regressão significativa nos diferentes graus de liberdade trabalhados.

Na Figura 19 está apresentada a resposta de valores preditos versus observados para os resultados de tempo de indução

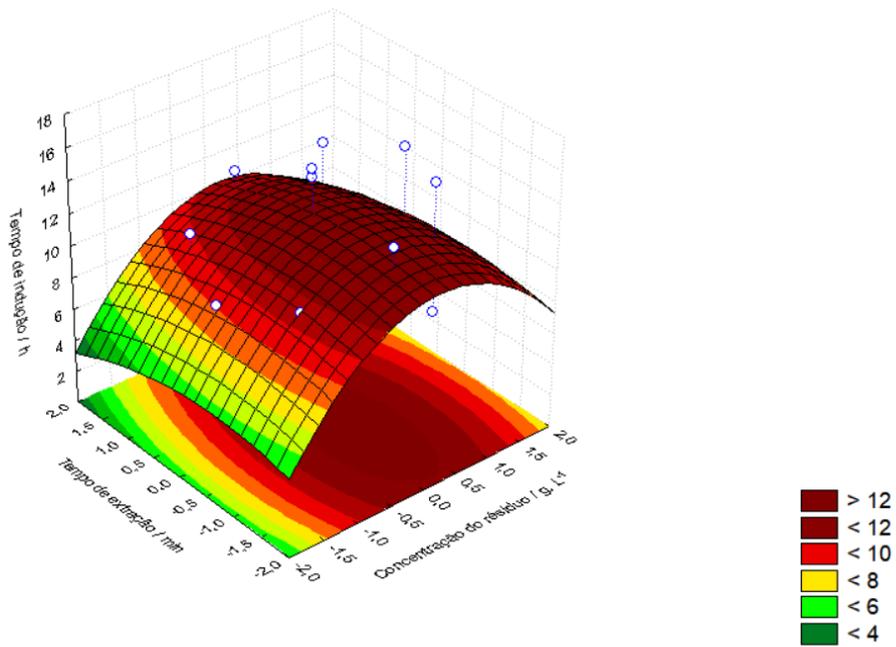
Figura 19 – Valores preditos versus observados para os resultados do compilado de dados do planejamento básico e neutro.



A Figura 20 demonstra o quão próximos os valores obtidos experimentalmente estão próximos daqueles previsto teoricamente através do planejamento fatorial, este ajuste apresentou um valor de 91,6% do total de 99,80% dos valores preditos, o que o caracteriza com um ajuste satisfatório.

Figura 20 – Superfície de resposta para os resultados do planejamento fatorial extração básica e neutra.

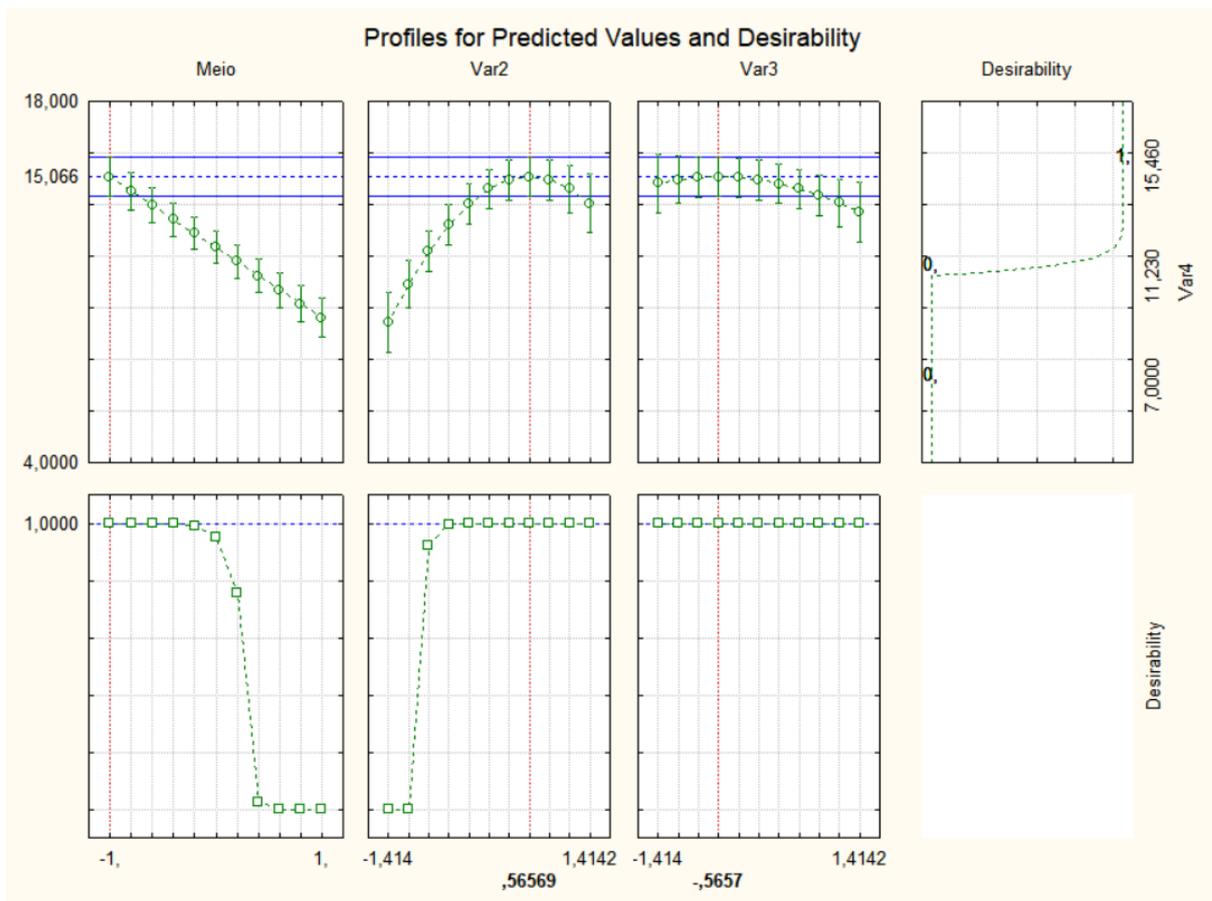
Fitted Surface; Variable: Var4
 3 factors, 1 Blocks, 20 Runs; MS Pure Error=,118225
 DV: Var4



A superfície de resposta desse planejamento, demonstrar a combinação das três variáveis analisadas nesse estudo, analisando a superfície de resposta apresentada conclui-se que os melhores resultado de tempo de indução estão relacionadas as concentrações maiores que 17 e 21 g.L⁻¹

O gráfico de otimização deste planejamento é apresentado na figura 21.

Figura 21 – Gráfico das condições ótimas para as variáveis meio de extração, concentração do antioxidante e tempo de extração.



Com a finalidade de maximizar tempo de indução utilizando os valores de cada variável, foi realizado a otimização desse planejamento experimental. O gráfico de condições está representado na figura 19, em que a concentração do resíduo foi de $19,24 \text{ g.L}^{-1}$, o tempo de extração de 36,6 minutos no meio básico.

Tais dados foram testados a fim de validar a otimização proposta, contudo o tempo de indução médio 6,6 horas, tal fato pode ser explicado por diversos tipos de erros como: instrumentais, observacionais, ambientais, teóricos.

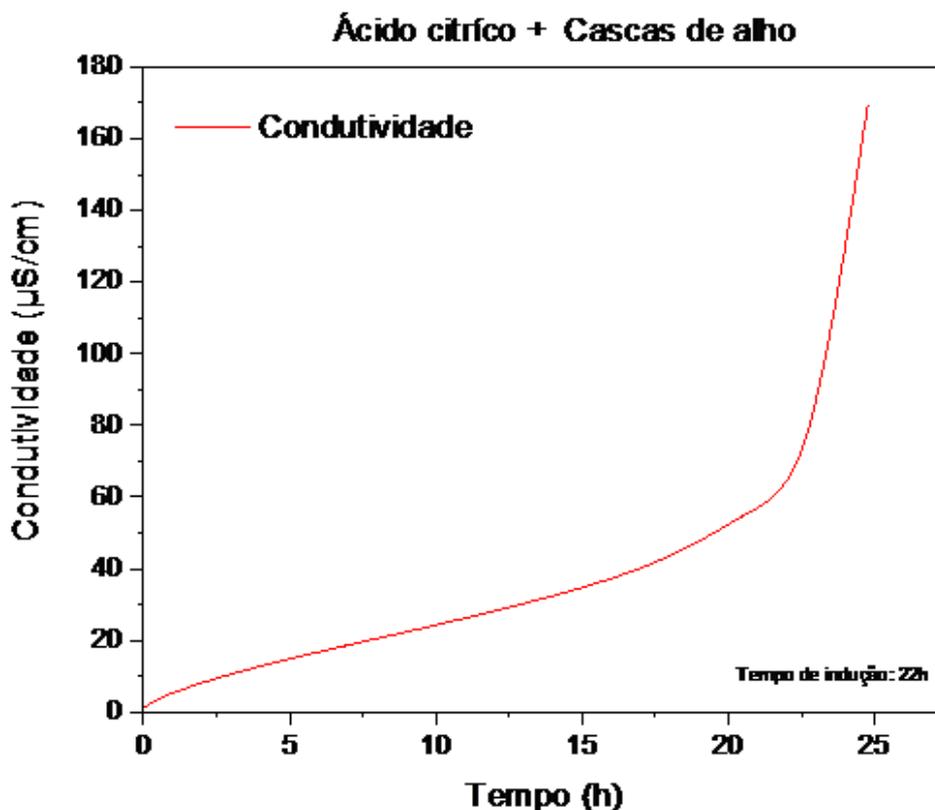
Contudo, apesar dos dados obtidos pela otimização deste modelo não terem sido atendidos ao ponto de alcançar o tempo de indução máximo, os valores encontrados de tempo de indução satisfazem as normas vigentes.

Como intuito de definir o melhor tempo de indução para o biodiesel de canola, foram utilizados a combinação de dois antioxidantes para verificar o efeito sinérgico destes, os antioxidantes utilizados foram: cascas de alho e ácido cítrico (Figura 22). Em um estudo feito por Boschen (2019) a utilização de ácido cítrico a 0,1% em biodiesel de soja apresentou resultados notórios, com isso buscou-se verificar esse mesmo efeito no biodiesel de canola.

Dessa maneira foi adicionado o ácido cítrico ao biodiesel de maneira direta, este

permaneceu sobe agitação magnética durante cinco minutos, e adicionado 0,1% (m/v) de ácido cítrico. Utilizou-se a concentração de 17 g.L⁻¹ de cascas de alho no meio de extração básico, pois, este apresentou os melhores resultados durante este estudo. O tempo de indução obtido foi de 22 horas, tal resultado comprovou o efeito sinérgico entre os dois antioxidantes naturais utilizados. Tal valor superou o mínimo estipulado pela ANP e demais normas que regulamentam o tempo de indução do biodiesel.

Figura 22 – Gráfico da combinação de dois antioxidantes para verificação do efeito sinérgico.



6.3.2 Estabilidade Oxidativa com a aplicação do resíduo agroindustrial no biodiesel de canola.

Neste item são apresentados os valores obtidos nos testes de oxidação acelerada realizados no equipamento Rancimat® para o biodiesel de canola, com a adição do resíduo agroindustrial (cascas de alho). O biodiesel sem a adição de antioxidantes apresentou um tempo de indução de 6,5 horas.

Utilizando critérios de oxidação acelerada, foram feitos ensaios com base em planejamento estáticos para atingir o melhor tempo de indução, que parte do princípio de que quanto maior o valor obtido de tempo, maior será a capacidade de resistência a oxidação

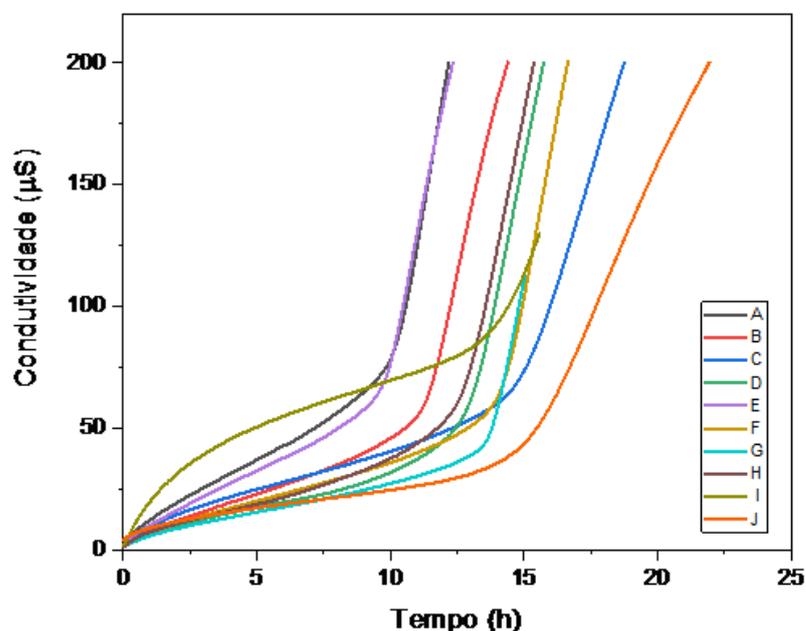
desse biocombustível, o que lhe confere uma vida útil muito maior. Com base nisso a Tabela 11 apresenta os melhores resultados alcançados em cada um dos meios de extração.

Tabela 11 – Dados obtidos da análise do biodiesel de canola com a adição de antioxidantes, analisados em duplicata.

Amostra	Meio de Extração	Tempo de Extração (min)	Concentração (g.L ⁻¹)	Tempo de indução (h)
<i>a</i>	Ácido	45	22,65	10,98 ± 1,98
<i>b</i>	Básico	45	17	15,46 ± 1,92
<i>c</i>	Neutro	24	17	11,62 ± 0,00

Como apresentado na Tabela 10 o meio básico demonstrou o melhor desempenho quando analisado a capacidade de resistir a oxidação, desse modo a Figura 23 representa o tempo de indução versus a sua condutividade com relação os diferentes tipos de concentrações e tempos de extração utilizados.

Figura 23 - Gráfico do tempo de indução em função da condutividade para o biodiesel de canola com a adição de antioxidante com a extração básica.



Avaliando a Figura 20 pode-se concluir que a concentração de 17 g. L⁻¹ com o tempo de extração de 45 minutos demonstrou o melhor resultado no aumento do tempo de indução do biodiesel de canola.

A relação entre tempo de extração, concentração e o tempo de indução são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentrações e tempos de extração utilizados no biodiesel de canola na extração básica.

Amostra	Concentração antioxidante (g L⁻¹)	Tempo de Extração (min)	Período de indução (h)
<i>A</i>	13	30	10,72
<i>B</i>	13	60	11,09
<i>C</i>	21	30	14,97
<i>D</i>	21	60	13,3
<i>E</i>	11	45	9,69
<i>F</i>	23	45	14,37
<i>G</i>	17	24	13,73
<i>H</i>	17	66	12,4
<i>I</i>	17	45	14,94
<i>J</i>	17	45	15,46

Perante os resultados observados na Tabela 12 pode-se confirmar que a concentração de 17 g. L⁻¹ e um tempo de extração de 45 minutos se mostrou a mais efetivo para a utilização em biodiesel de canola.

7 - CONCLUSÃO

Esse trabalho buscou encontrar a melhor metodologia para aplicação de antioxidantes naturais ao biodiesel de canola. O melhor resultado apresentado com base na oxidação acelerada foi obtido com a concentração de 17 g.L^{-1} e tempo de extração de 45 minutos em meio básico, apresentando um tempo de extração de 15 horas. Com isso pode-se concluir que essa metodologia conseguiu satisfazer a premissa da extração da atividade antioxidante das cascas de alho.

Através do planejamento experimental pode-se obter o melhor meio de concentração para o resíduo Agroindustrial no biodiesel de canola, com auxílio de análise de caracterização pode-se concluir que o resíduo apresenta fenóis que são responsáveis pela atividade antioxidante.

Com isso, a metodologia proposta apresentou a resposta significativa em termos de valores de oxidação acelerada, além disto a combinação do antioxidante de estudo e o ácido cítrico mostraram um efeito sinérgico e levando o tempo de indução para 22 horas.

Conclui-se então que as cascas do alho consideradas resíduos agro industrial apresentam valor agregado e podem ter aplicação para outros fins reduzindo desta forma impactos ambientais relacionados a esse resíduo.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de mistura de antioxidantes naturais aplicados ao biodiesel de canola, para o alcance do melhor tempo de indução.
- Estudo cinético da atividade do antioxidante natural em biodiesel de canola.
- Caracterização do biodiesel com a mistura de antioxidantes para avaliar a qualidade desse biocombustível,
- Estudo do tempo de estocagem do biodiesel de canola.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAKI, S.; ADAKI, S.; SHAH, K.; KARAGIR, A. Garnic: Review of literature. **Indian journal of cancer**, v.51, p. 577-581, 2014. <https://doi.org/10.4103/0019-509X.175383>

AMARAL, L. C. G. S.; ABREU, Y.V. de. Evolução do Mercado Brasileiro de Biodiesel sob a Ótica dos Leilões Promovidos pela ANP: 2005 a 2014. **Rev. Econ. Sociol. Rural**, v. 54, n. 4, p. 729-750, 2016. Acesso em 20 maio 2021. <https://doi.org/10.1590/1234-56781806-94790540408>.

ANGELES, M. T.; JESÚS, P-A.; RAFAEL, M-R; TANIA, M-A. Evolution of some physicochemical and antioxidant properties of black garnic whole bulbs and peeled cloves. **Food Chemistry**, V.199, p.135-139, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.128>

ANP. Resolução ANP No. 45 - 2014. Acesso em: 20 abr. 2021

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, Vol. 29, No. 6, p. 1401-1406, 2006.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**. Vol. 34, No. 2, 306-319, 2011.

BORSATO, Dionísio et al. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p.1726-1731, 24 ago. 2010. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000800020>. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n8/20.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2019.

BOSCHEN, N. L. **Estudo da aplicação de antioxidante natural para biodiesel e óleo de soja**. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Química, Universidade Estadual do Centro-oeste - Unicentro, Guarapuava, 2016.

BOSCHEN, N. L.; VALENGA, M. G. P.; MAIA, G. A. R.; GALLINA, A.L. RODRIGUES, P.R.P. Synergistic study of the antioxidant potential of barley waste for biodiesel. **Industrial Crops And Products**, v. 140, p.1-7, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111624>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901930634X>>. Acesso em: 10 ago.

BOSCHEN, N.L. **Estudo do sinergismo de antioxidantes naturais para o biodiesel**. 2020. 107 f. Tese Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em ampla associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química – Guarapuava/PR, 2020.

BOTAS, J.C.S. **Caracterização química e propriedades bioativas de Allium sativum L. com diferentes proveniências e processamentos**. 2017. 61F. Dissertação (Mestrado em Farmacia e Química de produtos naturais) – Instituto Politécnico de Bragança, 2017.

BRASIL. COMISSÃO DE ÉTICA DO MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - CEMME. (Org.). **Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 09 ago. 2019.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade Antioxidante Total de Óleos Vegetais Comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Rev. de Nutrição.**, vol. 24, n.1, Campinas jan./fev, 2011.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: grãos. Nono levantamento, safra 2019/2020, Brasília, DF, v. 7, n. 9, p. 1-31, jun. 2020.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão Crítica do status atual e perspectivas na academia de na indústria. **Química Nova**. Vol. 32, No. 3, p.776-792, 2009.

DE MORI, C.; TOMM, G. O.; ERNANI, P.; FERREIRA, P. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da canola no mundo e no Brasil. 36, 2014. **Retrieved from** <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/988475>

EN14214. Automotive fuels. Fatty Acid Esters (FAME) for diesel engines, requirements and test methods, 2019.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Oilseeds: World Markets and Trade. 2020. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>>. Acesso em: 16 dez. 2020.

FARIA, F. D. M.; CERQUEIRA, K.O.; LEAL, G.P.; NETO, M.J.R.G. Determination os ester contente in diferente kinds of biodiesel. **Journal of ASTM International**, v.7, n. 8, p.1-8, 2010.

FARIA, F. R. D. **Desenvolvimento de metodologias analíticas alternativas por cromatografia gasosa para análise de biodiesel**. 2013. Tese (Doutorado em ciências exatas e da terra) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RG.

FERRARI, I.P.L.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Vol. 32, No. 6, p.1596-1608, 2009.

FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade Oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidante. **Química Nova**, Vol. 32, No. 1, 106-111, 2009.

FONSECA, G.M.; PASSOS, T.C.; NINAHUAMAN, M.F.M.L.; CAROCI, A.S.; COSTA, L.S. Avaliação da atividade antimicrobiana do alho (*Allium sativum* Liliaceae) e de seu extrato aquoso. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Campinas, v.16, No.3, supl. I, p.679-684, 2014.

FUZZATI, S.C.; CRUZ, A.F.; GILENO, M.C. Pesquisa da atividade antioxidante do *ALLIUM SATIVUM L.* pelo ensaio químico do DPPH e ensaios ex vivo com neutrófilos humanos. **Revista Brasileira Multidisciplinar – ReBraM**. V.21, No. 1, 2018.

GALLINA, A.L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis–

Guarapuava/PR, 2011.

GALVAN, D.; ORIVES, J.R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C.H.F, SPACINO, K. R. PINTO, J. P.; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p.244-248, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140042>. Disponível em: <<http://www.quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n2a09.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

GARCÍA-MUENTES, A.; LAFARGUE-PEREZ, C.F.; LABRADA-VAZQUEZ, C.B.; DÍAZ-VELÁZQUEZ, C.M.; CAMPO-LAFITA, A.E.S. Propriedades físico-químicas de petróleo e biodiesel produzidos a partir de *Jatropha curcas* L. na província de Manabí, Equador. **Revista Cubana Química**, v. 30, n. 1, p. 142-158, Abr. 2018. Disponível em <http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212000100012&Ing-en&nrm-iso>. Acesso em 22 de jan. 2021.

GE, J.C.; KIM, H.Y.; YOON, S.K.; CHOI, N.J. Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends. **Fuel**, v.218, p.266-274, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.045>

GE, J.C.; YOON, S.K.; KIM, M.S.; CHOI, N.J. Application of canola oil biodiesel/diesel blends in a common rail diesel engine. **Applied Sciences**, v. 7, n. 1. p.1-34, 2017. <https://doi.org/10.3390/app7010034>

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, Salvador, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 14 maio 2007. Semanal. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5.pdf>>. Acesso em: 06 ago. 2019.

GIACOMIN, I.J.F.; SANTOS, K.C.; SOUZA, K.M.; BARAÑANO, A.G. Caracterização de matérias primas para a produção de biodiesel. In: Semana de engenharia química, Alegre-ES. **Anais...** Blucher Proceedings, 2016.

GULARTE, J. A.; MACEDO, V. G. K.; PANOZZO, L. E; Produção e mercado de sementes de canola no Brasil. *Applied Research & Agrotechnology*, Guarapuava-PR, v.13: e5834, 2020. DOI: 10.5935/PAeT.V13.e5834

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, V. 164, p. 870-875, May. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.084>

ICHIKAWA, M.; RYU, K.; YOSHIDA, J.; JDE, N.; KODERA, Y.; SASAOKA, T.; ROSEN, R.T. Identification os Six Phenylpropanoids from Garlic Skin as major Antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7313-7317, 2003. <https://doi.org/10.1021/jf034791a>.

INPI (Brasil). Oliveira, S. R. **PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE ANTIOXIDANTES CONTIDOS NO ALHO E NA CEBOLA**. BR nº PI 9103578-3 A2, 19 ago. 1991, 30 mar. 1993. INPI, p. 01-09, 1993. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&>

NumeroID=95c77266c7da29be1e1c0b96af85cc7a2ad3120983beba3d6a910aa857b7d659&certificado=undefined&numeroProcesso=&codPedido=437038>. Acesso em: 07 ago. 2019.

KALLEL, F.; DRISS, D.; CHAARI, F.; BELGHITH, L.; BOUAZIZ, F.; GHORBEL, R.; CHAABOUNI, S. E. Garlic (*Allium sativum* L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: Influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p.34-41, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.047>

LANDAU, E. C.; BARTOLOMEU, R. D. de S.; SILVA, G. A. da. Evolução da produção de alho (*Allium sativum*, Amaryllidaceae). **Embrapa Milho e Sorgo**, 2020. 1-26. Parte de livro. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1122644/evolucao-da-producao-de-alho-allium-sativum-amaryllidaceae>. Acesso em 29 de Abril de 2021.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia Líquida Moderna**, Átomo, 2009.

LOBÔ, I.P.; FERREIRA, S.L.C., Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. Vol. 32, No. 6, p.1596-1608, 2009.

LUO, M.; ZHANG, R.; ZHENG, Z.; WANG, J.; JI, J.B. Impact of Some Natural Derivatives on the Oxidative Stability of Soybean Oil Based Biodiesel. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 23, n. 2, p.241-246, fevereiro de 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000200008>.

MAIA, G. A. R.; ANTUNES, S. R. M.; WEIRICH-NETO, P. H.; BORBA, S.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Optimisation Of The Alcoholic Fermentation Of Aqueous Jerivá Pulp Extract. **Acta Scientiarum Technology**, v.36, n.4, p.699-705, 2014

MARTINS, N.; PETROPOULOS, S.; FERREIRA, I.C.F.R. Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and pos-harvest conditions: A review. **Food Chemistry**, v.211, p.41-50, 2016.

MAZZARRI, C.A.; SALAZAR, Y.; URRIBARRI, A.; DÁVILA, E.A.; FUENTES, J.S.; YSAMBERTT, F. Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café: esterificación con H₂SO₄ y transesterificación con KOH. **Cienc. Ing. Neogranad.** Bogotá, v.29, n.1, p.53-66, Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S012481702019000100053&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 22 Jan. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.18359/rcin.2899>.

OLIVEIRA, G.L.S. Determination in vitro of the antioxidant capacity of natural products by the DPPH method: review study. **Brazilian Journal of Medicinal Plants**, v. 17, 2015. https://doi.org/10.1590/1983-084X/12_165

OLIVEIRA, R.S. **Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (Glycine max)**. 2012. 60f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa de Pós- Graduação “Stricto sensu” em Bioenergia, 2012.

OLIVEIRA, R.S.; SILVA, E.A.; RODRIGUES, P.R.R.; SOUZA, S.N.M. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (Glycine Max). **ENGEVISTA**.

V.16, No.3, 410-419, Set/2014.

Os antioxidantes. Food Ingredients. Brasil. **Dossiê antioxidantes**, São Paulo – SP, No.6, 2009, 16-30. Revista/Dossiê. Disponível em: <http://www.unirio.br/ib/dmp/nutricao-integral/arquivos/fontes-de-consulta-complementar/Antioxidantes%20%20FOOD%20INGREDIENTS%20BRASIL%20No6%20-%202009.pdf> Acesso em 27 de Abril de 2021.

PEITER, G.C.; ALVES, H.J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I.R., Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.5, No. 4, p.519 – 537, 2016/set.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A. de P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, p.1313-1330, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleo, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. Vol. 29, No. 4, p.755-760, 2005. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2006/vol29n4/22-RV04183.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2019.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**. V. 9, No. 1, p. 317-369. Disponível em: <<http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v9n1a20.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2020.

REVISTA FINLAYS – FI. **Dossiê antioxidantes: Os antioxidantes**. São Paulo, Ed. 15, N. 6, p. 16-30, 2009. Disponível em <<http://www.unirio.br/ib/dmp/nutricao-integral/arquivos/fontes-de-consulta-complementar/Antioxidantes%20%20FOOD%20INGREDIENTS%20BRASIL%20No6%20-%202009.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 202.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRAO, M. F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Química Nova**, Vol.37, No.5, 810-815, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000500009&lng=en&nrm=iso>. Acesso dia 30 de Abril de 2021.

SALUJA, R.K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 62, p.866 – 881, 2016.

SANCHEZ, L.; CHÁVEZ, J.; RIOS, L.A.; CARDONA, S.M. Evaluación de un Antioxidante Natural extraído del Marañón (*Anacardium occidentale* L.) para mejorar la Estabilidad Oxidativa del Biodiesel de *Jatropha*. **Informações técnicas**. v. 26, n. 6, p.19-30, 2015. Disponível em <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642015000600004&lng=es&nrm=iso>. Acessado em 22 de abril. 2021. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642015000600004>.

SCABURI, G. R. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MADEIRA CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) COMO ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Bioenergia, Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-oeste - Unicentro, Guarapuava, 2017. Disponível em: <<https://www.unicentro.br/posgraduacao/mestrado/bioenergia/dissertacoes/11.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2019.

SILVA, F.L. **Validação de metodologia analítica empregando coluna curta em cromatografia gasosa para determinação de ésteres alquílicos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p.843-851, 25 jul. 2007. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22280/000639651.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 05 ago. 2019.

SILVA, R.F.S.; FREITAS, T.F.S.; Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v.38, n.3, p.843-851, 2008/ mai-jun. Revisão bibliográfica. Disponível em: < <https://www.scielo.br/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>>.

SOARES, S. E. Phenolic acids as antioxidants: A review. **Brazilian Journal of Nutrition**, v. 15, p. 71-81, 2002. <https://doi.org/10.1590/S1415-52732002000100008>

SOUZA, D.A.A.; CORREA, A.P.L.; SILVA, P.M.M.; CONCEIÇÃO, L.R.V. Avaliação do potencial de misturas de antioxidantes naturais e sintético na estabilidade Oxidativa do biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, Vol. 2, No. 2, 11782 – 11799, Fev/2021.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.2068-2071, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000800046>. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n8/a47v30n8.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2019.

TOMM, G. O. Indicativos tecnológicos para produção de canola no Rio Grande do Sul - Embrapa Trigo. **Sistemas de Produção online**, v. 03, p. 1-32, 2007. ISSN: 1809-2985.

VALENGA, M. G. P.; BOSHEN N.L.; RODRIGUES, P.R.P.; MAIA, G.A.R. Agro-industrial waste and Moringa oleifera leaves as antioxidants for biodiesel. **Industrial Crops And Products**, v. 128, p.331-337, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.031>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018310069>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

VIEIRA, J.S.; SOUSA, T.L.; ROSAS, L.S.; LIMA, A.L.; RONCONI, C.M.; MOTA, C.J.A. Esterificação e transesterificação homogênea dos óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**. Vol. 41, No. 1, 10-16, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. 78 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Bioenergia, Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, Universidade Estadual do Centro-oeste - Unicentro, Guarapuava, 2013.
Disponível em:

<https://www.unicentro.br/posgraduacao/mestrado/bioenergia/dissertacoes/disserta_oAline_final_517ff921e5bd5.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2019.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K, S.; AKBAR P.; M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, 2014.

YANJUN, Z.; WENHUI, L.; JIEMIN, L.; KAI, H.; CHUANDONG, W.; HUIQI, S.; HAIYING, C.; XINTONG, L. Modification of garlic peel by nitric acid and its application as a novel adsorbent for solid-phase extraction of quinolone antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 326, p. 745-755, Oct. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.139>

YOON, S.K.; KIM, M.S.; KIM, H.S.; CHOI, N.J. Effects of canola oil biodiesel fuel blends on combustion, performance, and emissions reduction in a common rail diesel engine. **Energies**, v. 7, n. 12, p. 8132-8149, 2014. <https://doi.org/10.3390/en7128132>