



**ADRIANO GOMES DE CASTRO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CURCUMINA NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE BIODIESIES E ÓLEOS VEGETAIS**

**CAMPINAS  
2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ADRIANO GOMES DE CASTRO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CURCUMINA NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE BIODIESEIS E ÓLEOS VEGETAIS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MATTHIEU TUBINO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR ADRIANO GOMES DE CASTRO, E ORIENTADA PELO PROF.DR.  
MATTHIEU TUBINO.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

C279e Castro, Adriano Gomes de (1982-).  
Estudo da influência da curcumina na estabilidade oxidativa de biodieseis e óleos vegetais / Adriano Gomes de Castro. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Matthieu Tubino.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Biodiesel. 2. Curcumina. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Cinética de oxidação. 5. Índice de iodo. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Study of the influence of curcumine in oxidative stability of biodiesel and vegetable oils

**Palavras-chave em inglês:**

Biodiesel  
Curcumine  
Oxidative stability  
Oxidation kinetics  
Index of iodine

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Matthieu Tubino [Orientador]  
Leonardo Pezza  
Tereza Cristina Rodrigues Elsholz  
Adriana Vitorino Rossi  
Pedro Luiz Onófrio Volpe

**Data de defesa:** 21/03/2013

**Programa de pós-graduação:** Química



Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito.

Albert Einstein.

"O Senhor Deus é a minha luz e salvação de quem terei medo?

O Senhor me livra de todo perigo, não ficarei com medo de ninguém.

Quando os meus inimigos me atacam, são eles que tropeçam e caem.

Ainda que um exército inteiro me cerque, não terei medo. Ainda que meus

inimigos me ataquem, continuarei confiando em Deus"

(SALMO 27)



A minha esposa (Marília), por todo o amor e companheirismo; Aos meus filhos (Ana Clara e Ruan) por serem a razão da minha vida; Meus pais (José Gomes e Cleonice) por todo amor, carinho, dedicação, confiança, valiosos ensinamentos e principalmente por tornar esse meu sonho em realidade; Minha irmã e meu sobrinho (Adriana e Arthur) pelo amor e carinho; A todos meus familiares, pela confiança e apoio; A todos meus amigos de infâncias e vizinhos da esquina pelos momentos de descontração e apoio.

DEDICO.



## AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela orientação, ajuda, paciência, ensinamentos e principalmente por confiar em mim para a realização deste trabalho.
- Aos professores Dr<sup>a</sup> Adriana Vitorino, Dr. Pedro Faria e o Dr. Pedro Volpe pelas valiosas sugestões feitas na qualificação.
- Aos professores Dr. Leonardo Pezza, Dr<sup>a</sup> Tereza Cristina, Dr<sup>a</sup> Adriana Vitorino e o Dr. Pedro Volpe por estarem presentes na banda de defesa.
- A Acácia pela imensa ajuda em quaisquer situações dentro e fora do laboratório.
- A todos meus conterrâneos piauienses da UNICAMP.
- A todos os amigos nordestinos que conheci na UNICAMP.
- A todos os amigos do laboratório GPQUAE.
- Ao CNPQ pela bolsa concedida.



## **CURRÍCULO VITAE**

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

#### **2006 – 2008. Mestrado em Química.**

Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.

Título: Produção de biodiesel por reator e leito fixo utilizando SrO como catalisador.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Carla Verônica Rodarte de Moura.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

#### **2002 – 2004. Bolsista de Iniciação Científica.**

Título: Preparo de Filmes Polimérico Sob Efeito de Campo Elétrico

Orientador: Prof. Dr. João Mariz de Guimarães Neto.

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

#### **2001 – 2005. Graduação em Bacharelado Em Química Com Atribuições Tecnológica.**

Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.

### **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

#### **2004 – 2004. Filmes Nanoestruturados.**

Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.

#### **2002 – 2002. Capacitação em Assistência Técnica a Laboratórios.**

Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.

### **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

**2005. Brasil Ecodiesel, Brasil.**

Enquadramento Funcional: Estagiário.

**2004 – 2006. Lapetro, Universidade Federal do Piauí, Brasil.**

Enquadramento Funcional: Técnico de Análise Térmica, TGA e DSC.

**PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

Moura, C. V. R. ; Castro, A. G. ; Moura, E. M. ; Santos Jr, J. R. ; Moita Neto, J. M. Heterogeneous Catalysis of Babassu Oil Monitored by Thermogravimetric Analysis. Energy & Fuels (Print), 2011.

**EVENTOS**

12th Eurasia Conference on Chemical Sciences. Study of the chemical composition versus the cold point filter plugging of biodiesel. 2012. (Congresso).

12th Eurasia Conference on Chemical Sciences. Kinetics of biodiesel oxidation stabilized with natural antioxidant additive. 2012. (Congresso).

51º Congresso Brasileiro de Química. 2011. (Congresso).

II Encontro do projeto do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos. II Encontro do projeto do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos. 2003. (Encontro).

XI Seminário de Iniciação Científica da UFPI. Determinação de ferro em água de bebedouros da UFPI. 2002. (Seminário).

## RESUMO

Óleos vegetais e biodieseis são facilmente oxidados, sendo necessário a adição de anti-oxidantes. Esse trabalho mostra que a curcumina age como antioxidante nos biodieseis de soja, girassol, milho, canola e coco babaçu. No óleo de coco babaçu ela age como antioxidante e nos demais óleos estudados não apresenta efeito ou age como pró-oxidante, de acordo com a sua concentração e do tipo de óleo. A curcumina apresenta-se termicamente estável até em torno de 175°C, podendo ser usada como aditivo até essa temperatura. Ela é solúvel em até 0,10% em massa, nos óleos e nos biodieseis. A estabilidade oxidativa depende da temperatura, da concentração de antioxidante e da composição química dos biodieseis. A ordem da estabilidade oxidativa para os biodieseis estudados é: girassol < soja < canola < milho < coco babaçu; e para os óleos vegetais é: girassol < coco babaçu < canola < milho < soja. A cinética de retardamento da oxidação dos biodieseis pode ser considerada como de primeira ordem devido às boas correlações linear apresentadas entre logaritmo natural da concentração de aditivo versus o período de indução. As energias de ativação foram obtidas pela equação de Arrhenius e os parâmetros termodinâmicos,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  pela equação de Eyring e o  $\Delta G^*$  pela equação fundamental da termodinâmica. O período de indução dos biodieseis e dos óleos à 25°C foi obtido pela equação que correlaciona o logaritmo natural do período de indução com a temperatura. Observou-se aumento da estabilidade oxidativa nos biodieseis de girassol e de coco babaçu de 0,98 e 149,82 meses respectivamente, com a adição de 0,05% em massa de curcumina, e para os biodieseis de soja, canola e milho, 2,41, 2,35 e 1,10 meses respectivamente, com a adição de 0,10% em massa de curcumina. Observou-se, também, que o período de indução dos biodieseis e dos óleos correlaciona linearmente com o índice de iodo dos mesmos.



## ABSTRACT

Vegetable oils and biodiesel are easily oxidized requiring the addition of antioxidants. This study shows that curcumine acts as antioxidant in biodiesel of soybean, sunflower, corn, canola and babassu coconut. In babassu coconut oil it acts as antioxidant however in the other oils studied it present no effect or act as a pro-oxidant, according to the oil and its concentration. Curcumine is thermally stable up to about 175 ° C, therefore it can be used as antioxidant until this temperature. It is soluble up to 0.10% by weight in oils and biodiesel. As expected, the oxidative stability is of biodiesel is dependent of the temperature, of its chemical composition and of the concentration of the antioxidant. The order of oxidative stability for biodiesel is: sunflower <soybean <canola <corn <babassu coconut, and for vegetable oil is: sunflower <babassu coconut <canola <corn <soybeans. The kinetics of the oxidation retarding of biodiesel can be considered as a first order due to the good linear correlations displayed between  $\ln$  additive concentration versus the induction period. The activation energies were obtained using Arrhenius equation and the thermodynamic parameters such as,  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  by Eyring equation and  $\Delta G^*$  by the equation fundamental of thermodynamic. The induction period of oils and biodiesels at 25°C was obtained by equation that correlates the natural logarithm of the induction period with the temperature. Increase in the oxidative stability biodiesel of babassu coconut and sunflower is of 149.82 months and 0.98 respectively, with the addition of 0.05 % w/w of curcumine, and for the biodiesel of soybean, canola and corn, 2.41, 2.35 and 1.10 months, respectively, by the addition of 0.10% w/w of curcumine. It was also observed that the induction period of biodiesel and oils has a linear relationship with its respective iodine values.



## SUMÁRIO

|                                                  |       |
|--------------------------------------------------|-------|
| Lista de Figuras.....                            | xxiii |
| Lista de Tabelas.....                            | xxvii |
| Lista de Equações.....                           | xxix  |
| Lista de Abreviações.....                        | xxxix |
| Capítulo 1 – Introdução.....                     | 1     |
| 1.Introdução.....                                | 3     |
| 1.1.Óleos e Gorduras.....                        | 3     |
| 1.2.Biodiesel.....                               | 7     |
| 1.2.1.Matriz Energética.....                     | 7     |
| 1.2.2.Histórico do Biodiesel.....                | 10    |
| 1.2.3.O biodiesel no Brasil.....                 | 14    |
| 1.2.4.Obtenção do Biodiesel.....                 | 17    |
| 1.3.Oxidação Lipídica.....                       | 20    |
| 1.4.Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....     | 24    |
| 1.5.Antioxidantes.....                           | 28    |
| 1.5.1.Classificação dos Antioxidantes.....       | 29    |
| 1.6.Curcumina.....                               | 31    |
| Capítulo 2 – Objetivos e Parte Experimental..... | 35    |
| 2.Objetivos.....                                 | 37    |
| 2.1.Geral.....                                   | 37    |
| 2.2.Específicos.....                             | 37    |
| 3.Parte Experimental.....                        | 39    |
| 3.1.Reagentes e Soluções.....                    | 39    |
| 3.2.Síntese do Biodiesel.....                    | 40    |
| 3.3.Análises Térmicas (TGA).....                 | 42    |

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.Tratamento das Amostras.....                                                                                | 42 |
| 3.5.Análise da Estabilidade Oxidativa.....                                                                      | 42 |
| 3.6.Limpeza das Peças do Rancimat.....                                                                          | 43 |
| 3.7.Análise do Índice de Iodo.....                                                                              | 43 |
| Capítulo 3 – Resultados e Discussões.....                                                                       | 45 |
| 4.Resultados e Discussões.....                                                                                  | 47 |
| 4.1.Curcumina.....                                                                                              | 47 |
| 4.1.1.Solubilidade da Curcumina.....                                                                            | 47 |
| 4.1.2.Análise Termogravimétrica da Curcumina.....                                                               | 47 |
| 4.1.3.Interação Entre Curcumina e Ácidos Graxos.....                                                            | 48 |
| 4.2.Biodiesel.....                                                                                              | 56 |
| 4.2.1.Tratamento Estatístico dos Valores da Estabilidade<br>Oxidativa dos Biodieseis.....                       | 56 |
| 4.2.2.Influência da Composição Química na Estabilidade<br>Oxidativa dos Biodieseis.....                         | 67 |
| 4.2.3.Influência da Temperatura e da Concentração de<br>Curcumina na Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis..... | 69 |
| 4.2.4.Cinética de Retardamento da Oxidação de Biodieseis<br>pela Adição de Curcumina.....                       | 75 |
| 4.2.4.1.Determinação das Constantes de Velocidade da<br>Reação.....                                             | 75 |
| 4.2.4.2.Determinação da Energia de Ativação da Reação.....                                                      | 82 |
| 4.2.4.3.Determinação da Entalpia, Entropia e Energia Livre<br>de Ativação da Reação.....                        | 88 |
| 4.2.5.Determinação da Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis à<br>Temperatura de 25°C.....                       | 95 |

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.6. Correlação entre Estabilidade Oxidativa e Índice de Iodo dos Biodieseis..... | 102 |
| 4.3. Óleos Vegetais.....                                                            | 105 |
| 4.3.1. Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais.....                                | 105 |
| Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas Futuras.....                                 | 117 |
| 5. Conclusões.....                                                                  | 119 |
| 6. Perspectivas Futuras.....                                                        | 121 |
| 7. Tratamento de Resíduos.....                                                      | 123 |
| 8. Referências Bibliográficas.....                                                  | 125 |



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1.1: Estrutura química do triglicerídeo.....                                                                                                                                             | 4  |
| Figura 1.2.1.1: Reservas mundiais de petróleo.....                                                                                                                                                | 8  |
| Figura 1.2.3.1: Biodiversidade Brasileira de oleaginosas.....                                                                                                                                     | 16 |
| Figura 1.2.4.1: Reação de esterificação.....                                                                                                                                                      | 17 |
| Figura 1.2.4.2: Reação de Transesterificação.....                                                                                                                                                 | 18 |
| Figura 1.2.4.3: Etapas da reação de transesterificação.....                                                                                                                                       | 19 |
| Figura 1.3.1: Mecanismo da auto-oxidação lipídica, exemplificada pela<br>do ácido linoléico.....                                                                                                  | 23 |
| Figura 1.4.1: Esquema de funcionamento do Rancimat.....                                                                                                                                           | 26 |
| Figura 1.4.2: Exemplo de registro de uma curva de oxidação no<br>equipamento Rancimat.....                                                                                                        | 27 |
| Figura 1.5.1.1: Mecanismo de ação dos antioxidantes primários. $\text{ROO}^\bullet$<br>e $\text{R}^\bullet$ são radicais livres; AH antioxidante; $\text{A}^\bullet$ radical do antioxidante..... | 29 |
| Figura 1.5.1.2: estrutura química do (A) BHT, (B) TBHQ e (C)<br>curcumina.....                                                                                                                    | 30 |
| Figura 1.5.1.3: Estrutura do ácido cítrico. ....                                                                                                                                                  | 30 |
| Figura 1.5.1.4: Estrutura de um removedor de oxigênio, ácido<br>ascórbico.....                                                                                                                    | 31 |
| Figura 1.6.1: Fórmula estrutural da curcumina (forma enólica).....                                                                                                                                | 32 |
| Figura 3.2.1: Fluxograma da síntese dos biodieseis.....                                                                                                                                           | 40 |
| Figura 4.1.2.1: Gráfico da análise termogravimétrica (TGA) da<br>curcumina.....                                                                                                                   | 48 |
| Figura 4.1.3.1: Mecanismo antioxidante da curcumina em face ao<br>linoleato de etila.....                                                                                                         | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.1.3.2: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol.....                                                                                                                         | 51 |
| Figura 4.1.3.3: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja.....                                                                                                                             | 52 |
| Figura 4.1.3.4: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de canola.....                                                                                                                           | 53 |
| Figura 4.1.3.5: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de milho.....                                                                                                                            | 54 |
| Figura 4.1.3.6: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de coco babaçu.....                                                                                                                      | 55 |
| Figura 4.2.3.1: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de girassol versus concentração de curcumina.....                                                                                                  | 70 |
| Figura 4.2.3.2: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de soja versus concentração de curcumina.....                                                                                                      | 71 |
| Figura 4.2.3.3: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de canola versus concentração de curcumina.....                                                                                                    | 72 |
| Figura 4.2.3.4: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de milho versus concentração de curcumina.....                                                                                                     | 73 |
| Figura 4.2.3.5: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de coco babaçu versus concentração de curcumina.....                                                                                               | 74 |
| Figura 4.2.4.1.1: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de girassol (A) $Y=2,06X-21,44$ , (B) $Y=4,24X-20,88$ e (C) $Y=9,50X-22,67$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente..... | 76 |
| Figura 4.2.4.1.2: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de soja (A) $Y=2,16X-23,71$ , (B) $Y=4,48X-23,58$ e (C) $Y=12,01X-28,77$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.....    | 77 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.2.4.1.3: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de canola (A) $Y=0,94X-17,14$ , (B) $Y=2,14X-18,26$ e (C) $Y=5,10X-20,22$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente..... | 78 |
| Figura 4.2.4.1.4: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de milho (A) $Y=1,13X-23,26$ , (B) $Y=3,39X-30,63$ e (C) $Y=7,33X-32,12$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.....  | 79 |
| Figura 4.2.4.1.5: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de coco babaçu (A) $Y=0,01X-5,07$ , (B) $Y=0,02X-4,87$ e (C) $Y=0,04X-4,81$ a 100, 110 e 120°C respectivamente..... | 80 |
| Figura 4.2.4.2.1: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de girassol, $Y=30,73-1.12 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                 | 83 |
| Figura 4.2.4.2.2: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de soja, $Y=34,39-1.26 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                     | 84 |
| Figura 4.2.4.2.3: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de canola, $Y=33,15-1.24 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                   | 85 |
| Figura 4.2.4.2.4: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de milho, $Y=36,97-1.37 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                    | 86 |
| Figura 4.2.4.2.5: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de coco babaçu, $Y=22,63-1,02 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                              | 87 |
| Figura 4.2.4.3.1: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de girassol, $Y=23,78-1,08 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                | 90 |
| Figura 4.2.4.3.2: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de soja, $Y=27,45-1,22 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                    | 91 |
| Figura 4.2.4.3.3: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de canola, $Y=26,20-1,20 \times 10^{-4}X$ .....                                                                                                  | 92 |
| Figura 4.2.4.3.4: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de milho,                                                                                                                                        |    |

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Y=30,02-1,33 $\times 10^{-4}$ X.....                                                                                                                  | 93  |
| Figura 4.2.4.3.5: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de coco<br>babaçu, Y=15,69-9,78 $\times 10^{-3}$ X.....                                  | 94  |
| Figura 4.2.5.1: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de<br>óleo de girassol, versus temperatura da reação em °C.....                 | 96  |
| Figura 4.2.5.2: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de<br>óleo de soja, versus temperatura da reação em °C.....                     | 97  |
| Figura 4.2.5.3: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de<br>óleo de canola, versus temperatura da reação em °C.....                   | 98  |
| Figura 4.2.5.4: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de<br>óleo de milho, versus temperatura da reação em °C.....                    | 99  |
| Figura 4.2.5.5: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de<br>óleo de coco babaçu, versus temperatura da reação em °C.....              | 100 |
| Figura 4.2.6.1: Relação entre o índice de iodo e a estabilidade oxidativa.                                                                            | 103 |
| Figura 4.3.1.1: Gráfico do período de indução versus concentração de<br>curcumina do óleo de girassol nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.....       | 109 |
| Figura 4.3.1.2: Gráfico do período de indução versus concentração de<br>curcumina do óleo de milho nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.....          | 110 |
| Figura 4.3.1.3: Gráfico do período de indução versus concentração de<br>curcumina do óleo de soja nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.....           | 111 |
| Figura 4.3.1.4: Gráfico do período de indução versus concentração de<br>curcumina do óleo de canola nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.....         | 112 |
| Figura 4.3.1.5: Gráfico do período de indução versus concentração de<br>curcumina do óleo de coco babaçu nas temperaturas de 100, 110 e<br>120°C..... | 113 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1.1.1: Alguns dados dos principais ácidos graxos presentes em oleaginosas.....                                                              | 5  |
| Tabela 1.1.2: Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e em sebo.....                                                                 | 6  |
| Tabela 1.2.1.1: Matriz energética mundial.....                                                                                                     | 8  |
| Tabela 1.2.2.1: Relação entre as propriedades do diesel e biodiesel.....                                                                           | 13 |
| Tabela 4.2.1.1: Períodos de indução do biodiesel de óleo de girassol puro e com curcumina.....                                                     | 58 |
| Tabela 4.2.1.2: Períodos de indução do biodiesel de óleo de soja puro e com curcumina.....                                                         | 59 |
| Tabela 4.2.1.3: Períodos de indução do biodiesel de óleo de canola puro e com curcumina.....                                                       | 62 |
| Tabela 4.2.1.4: Períodos de indução do biodiesel de óleo de milho puro e com curcumina.....                                                        | 64 |
| Tabela 4.2.1.5: Períodos de indução do biodiesel de óleo de coco babaçu puro e com curcumina.....                                                  | 66 |
| Tabela 4.2.2.1: Período de Indução (PI) dos biodieseis.....                                                                                        | 67 |
| Tabela 4.2.2.2: Composição dos principais ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....                                                              | 68 |
| Tabela 4.2.4.1.1: Resultados dos parâmetros cinéticos dos biodieseis.....                                                                          | 81 |
| Tabela 4.2.4.2.1: Valores da energia de ativação ( $E_a$ ) dos biodieseis estudados.....                                                           | 88 |
| Tabela 4.2.4.3.1: Valores de entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) e energia livre ( $\Delta G^*$ ) de ativação dos biodieseis..... | 95 |

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 4.2.5.1: Período de Indução dos Biodieseis, em meses, na temperatura de 25°C em várias concentrações de curcumina.....   | 101 |
| Tabela 4.2.6.1: Resultados de índice de iodo (IO) e período de indução (PI) dos biodieseis.....                                 | 103 |
| Tabela 4.3.1.1: Período de Indução (PI) dos óleos vegetais.....                                                                 | 105 |
| Tabela 4.3.1.2: Comparação do período de indução dos óleos vegetais com os biodieseis desses óleos sem adição de curcumina..... | 106 |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|                        |     |
|------------------------|-----|
| Equação 4.2.1.1.....   | 56  |
| Equação 4.2.4.1.1..... | 75  |
| Equação 4.2.4.2.1..... | 82  |
| Equação 4.2.4.3.1..... | 89  |
| Equação 4.2.4.3.2..... | 89  |
| Equação 4.2.6.1.....   | 104 |



## LISTA DE ABREVIACÕES

ANP – Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis

BCB00 – Biodiesel de óleo de coco babaçu sem curcumina

BCB01– Biodiesel de óleo de coco babaçu com 0,01% em massa de curcumina

BCB05 – Biodiesel de óleo de coco babaçu com 0,05% em massa de curcumina

BCB10 – Biodiesel de óleo de coco babaçu com 0,10% em massa de curcumina

BC00 – Biodiesel de óleo de canola sem curcumina

BC01– Biodiesel de óleo de canola com 0,01% em massa de curcumina

BC05 – Biodiesel de óleo de canola com 0,05% em massa de curcumina

BC10 – Biodiesel de óleo de canola com 0,10% em massa de curcumina

BG00– Biodiesel de óleo de girassol sem curcumina

BG01– Biodiesel de óleo de girassol com 0,01% em massa de curcumina

BG05 – Biodiesel de óleo de girassol com 0,05% em massa de curcumina

BG10 – Biodiesel de óleo de girassol com 0,10% em massa de curcumina

BM00 – Biodiesel de óleo de milho sem curcumina

BM01– Biodiesel de óleo de milho com 0,01% em massa de curcumina

BM05 – Biodiesel de óleo de milho com 0,05% em massa de curcumina

BM10 – Biodiesel de óleo de milho com 0,10% em massa de curcumina

BS00 – Biodiesel de óleo de soja sem curcumina

BS01– Biodiesel de óleo de soja com 0,01% em massa de curcumina

BS05 – Biodiesel de óleo de soja com 0,05% em massa de curcumina

BS10 – Biodiesel de óleo de soja com 0,10% em massa de curcumina

BHT – Butil-hidroxi-tolueno

C08:0 – Ácido Caprílico

C10:0 – Ácido Cáprico

C12:0 – Ácido Láurico

C14:0 – Ácido Mirístico

C16:0 – Ácido Palmítico

C16:1 – Ácido Palmitoléico

C18:0 – Ácido Esteárico

C18:1 – Ácido Oléico

C18:2 – Ácido Linoléico

C18:3 – Ácido Linolênico

$E_a$  – Energia de ativação

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

IO – Índice de iodo

$k_B$  – Constante de Boltzmann's

PI – Período de Indução

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

TGA – Análise termogravimétrica

$[M]_{crit.}$  – Concentração crítica

$\Delta G^*$  –Energia livre de ativação

$\Delta H^*$  –Entalpia de ativação

$\Delta S^*$  –Entropia de ativação

# *CAPÍTULO 1 –*

## *Introdução*



# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. ÓLEOS E GORDURAS**

Dentre os derivados mais importantes das plantas estão os óleos. Eles são muito empregados como matérias-primas para as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias.

Óleos e gorduras são mundialmente reconhecidos como nutrientes essenciais na alimentação humana e animal e proporcionam a fonte mais concentrada de energia que se tem conhecimento (Reda e Carneiro, 2007; Reda e Carneiro, 2009).

Óleos e gorduras têm um papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K1 (Silva et al., 1998).

Bailey chamou de gorduras os óleos sólidos e de óleos as gorduras líquidas à temperatura ambiente, pois quimicamente quase não há distinção entre as duas espécies (Markley, 1960). Outros autores preferem defini-los como uma classe de compostos que consiste em ésteres-gliceróis de ácidos graxos e seus derivados (Morrison e Boyde, 1995; Markley, 1960).

A resolução RDC nº270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de 22 de setembro de 2005 (ANVISA, 2005), define os óleos vegetais como substâncias líquidas à temperatura de 25°C e gorduras vegetais como formas sólidas ou pastosas à temperatura de 25°C. Os óleos e gorduras vegetais podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos, como os fosfolipídeos, glicolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (ANVISA, 2005).

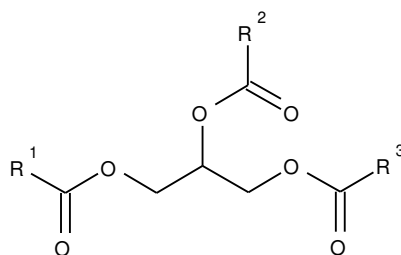
Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), podendo ser de origem animal vegetal ou mesmo microbiana. Pertencem à

classe química dos lipídeos, que formam a classe de maior abundância na natureza, constituídos basicamente por uma mistura de diferentes compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados (Moretto e Fett, 1998).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que se diferem entre si pela ausência de dupla ligação ou pela sua posição e quantidade na cadeia carbônica (Sanibal e Mancini-Filho, 2002). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural (Reda e Carneiro, 2007).

Os ácidos graxos de cadeia longa são os principais componentes dos óleos e gorduras, sendo constituídos por átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo carboxila, sendo que o número de átomos de carbono pode variar de 4 a 24.

Os ácidos graxos são encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associada nos quais encontram-se esterificados como o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triglicerídeos ou triacilgliceróis (Reda e Carneiro, 2007), Figura 1.1.1. Na forma de ácidos graxos livres, ocorrem em quantidades pequenas como componentes naturais dos óleos e gorduras. Na forma associada formando glicerídeos e não glicerídeos chegam a representar até 96% da massa total dessas moléculas (Moretto, 1998). Os óleos e gorduras também contêm tocoferol (importante antioxidante), esteróis e vitaminas de gorduras solúveis.

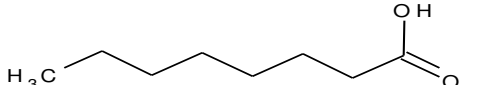
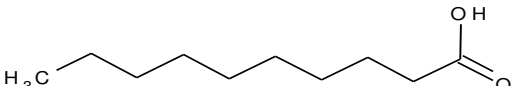
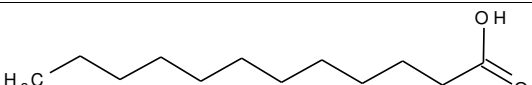
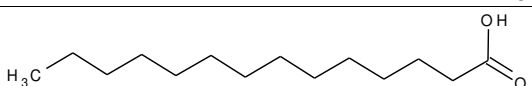
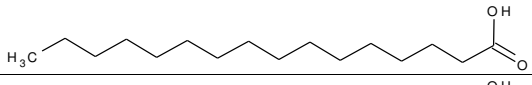
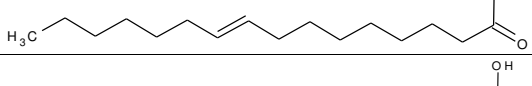
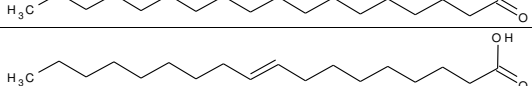
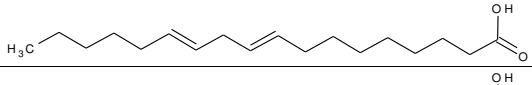
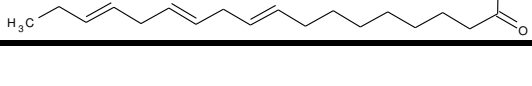


R¹;R²;R³: cadeia carbônica do ácido graxo.

Figura 1.1.1: Estrutura química do triglicerídeo.

Quando estes ácidos graxos possuem apenas ligações simples entre os carbonos de cadeia hidrocarbonada, são denominados de ácidos graxos saturados. Ocorrendo uma ou mais duplas ligações são denominados insaturados (monoinsaturados ou polinsaturados, respectivamente). As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devidas ao comprimento da cadeia, ao número e posição de duplas ligações na cadeia de carbono e à configuração (*cis* ou *trans*), como mostra a Tabela 1.1.1. Estas diferenças conferem a estes propriedades diferentes (Guner et al., 2006).

Tabela 1.1.1: Alguns dados dos principais ácidos graxos presentes em oleaginosas (Guner et al., 2006).

| Nome               | Identificação<br>(carbono:duplas) | Formula           | Estrutura                                                                            |
|--------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ácido Caprílico    | 08:0                              | $C_8H_{16}O_2$    |   |
| Ácido Cáprico      | 10:0                              | $C_{10}H_{20}O_2$ |  |
| Ácido Láurico      | 12:0                              | $C_{12}H_{24}O_2$ |  |
| Ácido Mirístico    | 14:0                              | $C_{14}H_{28}O_2$ |  |
| Ácido Palmítico    | 16:0                              | $C_{16}H_{32}O_2$ |  |
| Ácido Palmitoléico | 16:1                              | $C_{16}H_{30}O_2$ |  |
| Ácido Estearico    | 18:0                              | $C_{18}H_{36}O_2$ |  |
| Ácido Oléico       | 18:1                              | $C_{18}H_{34}O_2$ |  |
| Ácido Linoléico    | 18:2                              | $C_{18}H_{32}O_2$ |  |
| Ácido Linolênico   | 18:3                              | $C_{18}H_{30}O_2$ |  |

As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos e gorduras vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas (Tabela 1.1.2). Dentro de uma espécie ocorrem variações que são determinadas pelas condições climáticas e pelo tipo do solo em que são cultivados.

Tabela 1.1.2: Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e em sebo (Rinaldi et al., 2007).

| Óleo ou Gordura | Composição em ácidos graxos (% em massa) |         |        |         |         |         |         |         |        |
|-----------------|------------------------------------------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|                 | C08:0                                    | C10:0   | C12:0  | C14:0   | C16:0   | C18:0   | C18:1   | C18:2   | C18:3  |
| Algodão         | -                                        | -       | -      | 1,5     | 22      | 5       | 19      | 50      | -      |
| Amendoim        | -                                        | -       | -      | 0,5     | 6-11,4  | 3,0-6,0 | 42,3-61 | 13-33,5 | -      |
| Babaçu          | 2,6-7,3                                  | 1,2-7,6 | 44 -45 | 15-16,5 | 5,8-8,5 | 2,5-5,5 | 12-16   | 1,4-2,8 | -      |
| Canola          | -                                        | -       | -      | -       | 1,5-6   | 1-2,5   | 52-66,9 | 16,1-31 | 6,4-14 |
| Dendê           | -                                        | -       | -      | 0,6-2,4 | 32-45   | 4,0-6,3 | 38-53   | 6-12    | -      |
| Girassol        | -                                        | -       | -      | -       | 3,6-6,5 | 1,3-3   | 14-43   | 44-68   | -      |
| Linhaça         | -                                        | -       | -      | -       | 6       | 4       | 13-37   | 5-23    | 26-58  |
| Milho           | -                                        | -       | -      | -       | 7       | 3       | 43      | 39      | -      |
| Oliva           | -                                        | -       | -      | 1,3     | 7-16    | 1,4-33  | 64-84   | 4-15    | -      |
| Soja            | -                                        | -       | -      | -       | 2,3-11  | 2,4-6   | 23,5-31 | 49-51,5 | 2-10,5 |
| Sebo            | -                                        | -       | -      | 3-6     | 25-37   | 14-29   | 26-50   | 1-2,5   | -      |

O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras, no que diz respeito à ausência ou presença de ligações duplas na cadeia de grupos acila ( $R-CO-$ ), contribui no desenvolvimento do processo de rancidez oxidativa dos mesmos, que é favorecido devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico, linoléico e linolênico. Quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, menor será sua estabilidade à oxidação. Portanto, é importante saber qual a composição de cada óleo em termos de ácidos graxos, quando ele for empregado na produção de biodiesel (Ferrari e Oliveira, 2005; Knothe, 2005).

## **1.2. BIODIESEL**

### **1.2.1. Matriz Energética**

Um dos fatores para o crescimento, desenvolvimento e riqueza dos povos é a energia produzida e utilizada por eles (Schuchardt et al., 1998). Historicamente pode se dizer que a disponibilidade e a acessibilidade que as pessoas têm à energia estão ligadas ao maior conforto humano e à produção de bens.

A necessidade crescente de maiores quantidades de combustível conduziu o homem a utilizar energias não renováveis da terra, como carvão e petróleo. Estas fontes de energia foram estocadas, pela natureza, por milhões de anos no subsolo e durante muito tempo, foram consideradas como se fossem inesgotáveis. O uso dessas fontes de energia proporcionou o desenvolvimento dos povos e conseqüentemente o da indústria (Rabelo et al., 2001).

O início da exploração do petróleo, que data do século XIX, juntamente com a invenção do motor de combustão interna, promoveram uma revolução no mundo industrial, tornando as fontes não renováveis a base da matriz energética mundial (Meher et al., 2006). Nesta matriz estão inclusas, em mais de 80%, fontes de carbono fóssil, sendo 33,1% de petróleo, 27% de carvão mineral e 21,1% de gás natural, como mostra a Tabela 1.2.1.1.

Pode-se observar na Figura 1.2.1.1 que as reservas mundiais de petróleo em 2005 totalizavam 1.147,80 bilhões de barris e o consumo anual deste combustível fóssil era estimado em 80 milhões de barris por dia, com isso, pode-se estimar que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046. Além disso, é importante ressaltar que nesse cálculo não foi contabilizada a tendência do crescimento no consumo, o que leva a conclusão

de que, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse prazo diminuiria ainda mais.

Tabela 1.2.1.1: Matriz energética mundial (2011).

| Fonte                      | (%)  |
|----------------------------|------|
| Petróleo e derivados       | 33,1 |
| Carvão mineral e derivados | 27,0 |
| Gás natural                | 21,1 |
| Biomassa                   | 10,7 |
| Energia nuclear            | 5,8  |
| Energia hidroelétrica      | 2,2  |
| Outras energias            | 0,1  |

Fonte: MME, 2011 – Balanço Energético Nacional (2011, ano base 2010).

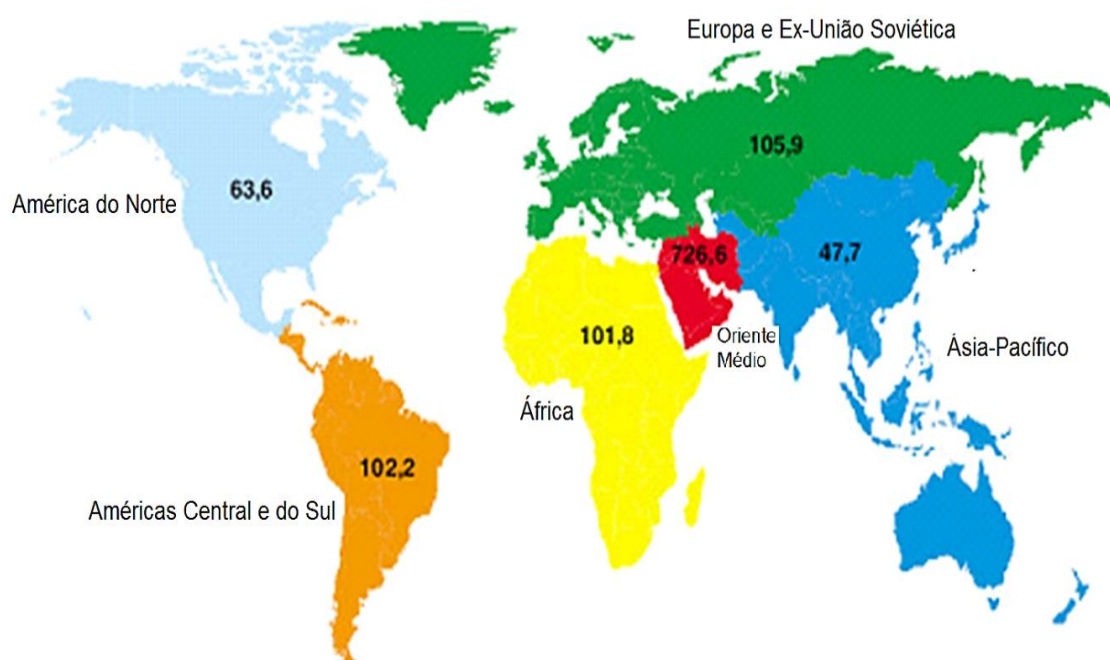


Figura 1.2.1.1: Reservas mundiais de petróleo.

A demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de

petróleo por ano, de acordo com o cenário base traçado pelo Instituto Internacional de Economia. Não havendo alteração da matriz energética mundial, os combustíveis fósseis responderiam por 90% do aumento projetado na demanda mundial até 2030 (Sorrell et al., 2009; Sorrell et al., 2012).

É de se prever que antes do esgotamento das reservas o preço do petróleo ficará tão elevado que, sua utilização como combustível não seria mais interessante, denotando uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição dessa fonte de energia.

Em face deste quadro, inúmeras pesquisas sugerem a utilização de outras fontes de energia, preferencialmente renováveis e ambientalmente corretas. Uma matriz que vem chamando atenção do mundo é o uso da biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de uso como combustível. É importante ressaltar que biomassa são todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia: a cana-de-açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se extrai álcool), o biogás (produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos), lenha, carvão vegetal, óleos vegetais como os de amendoim, babaçu, soja, dendê, mamona, etc.

Estudos já apontam que a utilização da biomassa para fins energéticos, vem tendo uma participação crescente perante a matriz energética mundial. Estima-se de que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível. Uma alternativa que apresenta crescente interesse é a utilização de combustíveis obtidos de fontes vegetais (etanol, biodiesel, etc) (Rashid e Anwar, 2008; Xie et al., 2006).

### 1.2.2. Histórico do Biodiesel

A história do biodiesel como biocombustível tem como início a criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente em agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, e por isso recebeu este nome. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França, em 1898. O combustível então utilizado era o óleo de amendoim (Biodiesel, 2008).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação:

*“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”*

Um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado foi o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores norte-americanos durante a década de 40, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para produzir bombas, no período de guerra (Pla, 2003).

No Brasil, o pioneiro do uso de biocombustíveis foi o Conde Francisco Matarazzo. Nos anos 60, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas, impróprias para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel (Parente et al., 2003).

Após a morte de Rudolf Diesel, a indústria do petróleo criou um tipo de óleo que denominou de "Óleo Diesel" que, por ser mais barato que os demais

combustíveis, passou a ser largamente utilizado. Foi esquecido, desta forma, o princípio básico que levou à sua invenção, ou seja, um motor que funcionasse com óleo vegetal e que pudesse ajudar de forma substancial no desenvolvimento da agricultura dos diferentes países.

A abundância de petróleo aliada aos baixos custos dos seus derivados fez com que o uso dos óleos vegetais caísse no esquecimento. Mas os conflitos entre países e o efeito estufa foram elementos que marcaram de forma definitiva a consciência do Desenvolvimento Auto-sustentável pelos ambientalistas. Dessa maneira, a fixação do homem no campo e o aumento do consumo de combustíveis fósseis fez com que houvesse, mais uma vez, a preocupação com a produção de óleo vegetal para ser utilizado em motores (Biodiesel, 2008).

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia ao longo prazo. Outra característica importante é sua contribuição para a melhoria da qualidade do ar, devido à redução na emissão de gases poluentes e gases contendo enxofre. O fato de ser facilmente utilizado em motores a diesel como aditivo, sem necessidade de adaptação, torna o biodiesel uma alternativa mais viável do que outras fontes de energia alternativas, como o GNV ou a energia elétrica.

Combustíveis alternativos vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento em escala industrial. O biodiesel pode ser utilizado em veículos automotores ou em motores estacionários para geração de energia elétrica (Pla, 2003).

Até meados de 2003 a União Européia produzia anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado (Pla, 2003).

Em setembro de 2011, o Brasil conquistou a posição de maior consumidor de biodiesel do mundo e atualmente, sendo segundo maior produtor mundial, com a produção anual de 2,4 bilhões de toneladas (ANP).

A Resolução da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, Nº14 de 11 de maio de 2012, define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. Sob o aspecto químico, o biodiesel é um produto composto de ácidos graxos de cadeias longas, os quais encontram-se ligadas a um álcool, sendo definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural (ANP; Ma e Hanna, 1999; Cão et al., 2008; Zheng et al., 2008).

O biodiesel tem propriedades bastante similares àquelas apresentadas pelo diesel derivado de petróleo. Entretanto, as propriedades de emissão são melhores para o biodiesel do que para o diesel convencional como mostra a Tabela 1.2.2.1.

Tabela 1.2.2.1: Relação entre as propriedades do diesel e biodiesel.

| Parâmetros                   | Diesel                       | Biodiesel                    |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Viscosidade Cinemática a 40° | 2,5 a 5,5 mm <sup>2</sup> /s | 3,7 a 5,8 mm <sup>2</sup> /s |
| Massa Específica             | 820 a 860 kg/m <sup>3</sup>  | 870 a 890 kg/m <sup>3</sup>  |
| Número de Cetano             | Mínimo 42                    | 46 a 70                      |
| Poder Calorífico             | Ao redor de 45 MJ/kg         | 39,4 a 41,8 MJ/kg            |
| Enxofre                      | 0,0 a 0,2000%                | 0,0 a 0,0024%                |
| Ponto de Fulgor              | >50°C                        | >130°C                       |

Além do biodiesel ser um combustível oriundo de fontes renováveis, apresenta outras vantagens com relação ao diesel mineral, tanto no âmbito ambiental como social. A primeira delas é o fato de ser físico-quimicamente semelhante ao diesel mineral e dispensar drásticas alterações nos motores do ciclo diesel. O consumo e rendimento do biodiesel são praticamente iguais ao do diesel. O biodiesel é obtido de fonte renovável, biomassa, podendo ter uma produção praticamente infinita. Em motores de combustão interna, sua queima é mais completa do que a do diesel pelo fato de ser um combustível oxigenado. Não elimina como gás de exaustão, óxidos de enxofre, pois sua matéria-prima é isenta deste elemento. Elimina muito menos material particulado na atmosfera devido a sua queima mais eficiente. Como é obtido da biomassa, todo seu conteúdo carbonífero lançado na atmosfera na forma de gases será assimilado pelos vegetais quando do processo de fotossíntese, colaborando, assim, com a diminuição, ou pelo menos estabilização, do efeito estufa. Por ser livre de aromáticos não liberará esses tipos de resíduos. Ele possibilita o fortalecimento do setor industrial, a geração de empregos no campo, incentiva a agricultura familiar e melhora a geração e distribuição da

renda, contribuindo para a erradicação da fome, proporcionando um equilíbrio do êxodo rural (Atabani et al., 2012; Cao et al., 2008; Ferrari e Oliveira, 2005; Holanda, 2004; Lapuerta et al., 2008; Ma e Hanna, 1999).

Porém, nem tudo é só vantagem, pois para a produção de biodiesel é necessária uma grande quantidade de óleo comestível, com isso pode-se prever que haja um desequilíbrio no preço deste tipo de produto. Entretanto, para que se tenha uma grande quantidade de óleos é necessário uma grande área de plantio. Outra desvantagem é que devido à grande quantidade de glicerina produzida poderá desestabilizar o mercado deste produto. Também não há uma visão clara sobre os possíveis impactos potenciais desta oferta de glicerina. O biodiesel pode ser mais caro do que o diesel mineral dependendo da área e da matéria-prima utilizada. A utilização de biodiesel de má qualidade provoca serias consequências nos motores que o utilizam (Benvenuti, 2005; Lapuerta et al., 2008; Ma e Hanna, 1999).

### **1.2.3.O Biodiesel no Brasil**

O solo e clima favoráveis fazem do Brasil um destaque mundial quando se trata da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. O Governo Federal assumiu o compromisso da viabilização do biodiesel, tomando iniciativas de organização das cadeias de produção, sem esquecer os estímulos para a pequena agricultura. A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu a partir da criação de seu marco regulatório com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado por Decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Sendo que desde janeiro de 2010 já se utiliza 5% (B5) de biodiesel no diesel.

O objetivo é incentivar a produção do combustível em diversas regiões do país e promover a inclusão social. Para isso, o governo criou o Selo Combustível Social, que é concedido aos produtores de biodiesel que comprem matéria-prima da agricultura familiar (Oliveira, 2008; Padula et al., 2012; Silva e Otavio, 2010).

A agricultura familiar encontra papel importante no programa, já que ela oferece condições de produzir, em forma econômica, matérias primas para as indústrias. O Plano Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) estabelece vários incentivos para a agricultura familiar. As fábricas de óleo que venham a adquirir matérias primas de agricultores familiares recebem do governo o Selo Combustível Social, que lhes permite participar dos leilões de venda de biodiesel para a Petrobras, além de reduzir sua carga impositiva e de favorecê-las na obtenção de créditos (Oliveira, 2008; Padula et al., 2012; Silva e Otavio, 2010).

O biodiesel pode ser produzido a partir de sementes de plantas oleaginosas, como soja, mamona, dendê, babaçu, palma, da gordura animal, etc, como mostrado na Figura 1.2.3.1. O Brasil se destaca por possuir um imenso potencial para enfrentar a competitividade mundial, já que por aqui existem cerca de 40 variedades dessas plantas, enquanto na Europa existe apenas uma e nos Estados Unidos três (Canal, 2006; Padula et al., 2012).



Figura 1.2.3.1: Biodiversidade Brasileira de oleaginosas.

Quanto à sua utilização, a taxa de 2% não demanda alterações nos motores dos veículos, mas com o aumento gradativo do uso do biodiesel será necessária a adaptação.

As empresas brasileiras que utilizarem a fonte renovável de energia podem obter ganhos financeiros através do Protocolo de Kyoto. Trata-se de um compromisso dos países desenvolvidos quanto à redução das taxas de emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa. Empresas que diminuïrem a taxa de emissão em países pobres poderão gerar créditos de carbono e vender aos países desenvolvidos. Entrar para esse projeto é algo complexo e que demanda tempo, mas o governo federal já anunciou que investirá R\$ 80

milhões para ajudar as empresas que utilizarem o biodiesel a se inserirem no mercado de carbono.

### 1.2.4 Obtenção do Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de monoalquilesteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais (Moura et al., 2010). Ele pode ser preparado por dois métodos diferentes:

i - Reação de esterificação, Figura 1.2.4.1. O método de esterificação consiste na obtenção de ésteres (Biodiesel) a partir da reação reversível de um ácido carboxílico (ácido graxo) com um álcool (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto. A reação é equimolar, uma vez que cada molécula de ácido graxo presente no óleo reagirá com uma molécula de álcool utilizado (Ma e Ranna, 1999; Marchetti et al., 2007; Rashid e Anwar, 2008).

ii - Reação de transesterificação ou álcoolise, Figura 1.2.4.2. Consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia pequena na presença de um catalisador, obtendo-se os trialcilesteres e a glicerina (Ma e Ranna, 1999; Marchetti et al., 2007; Rashid e Anwar, 2008).

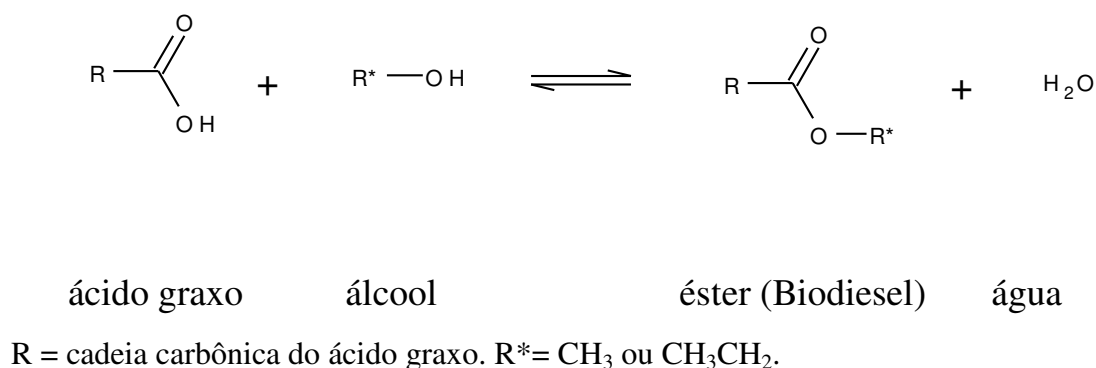
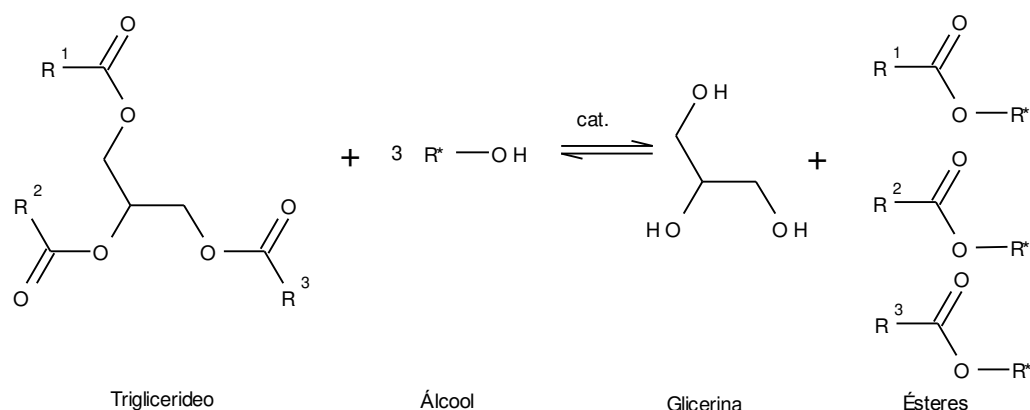


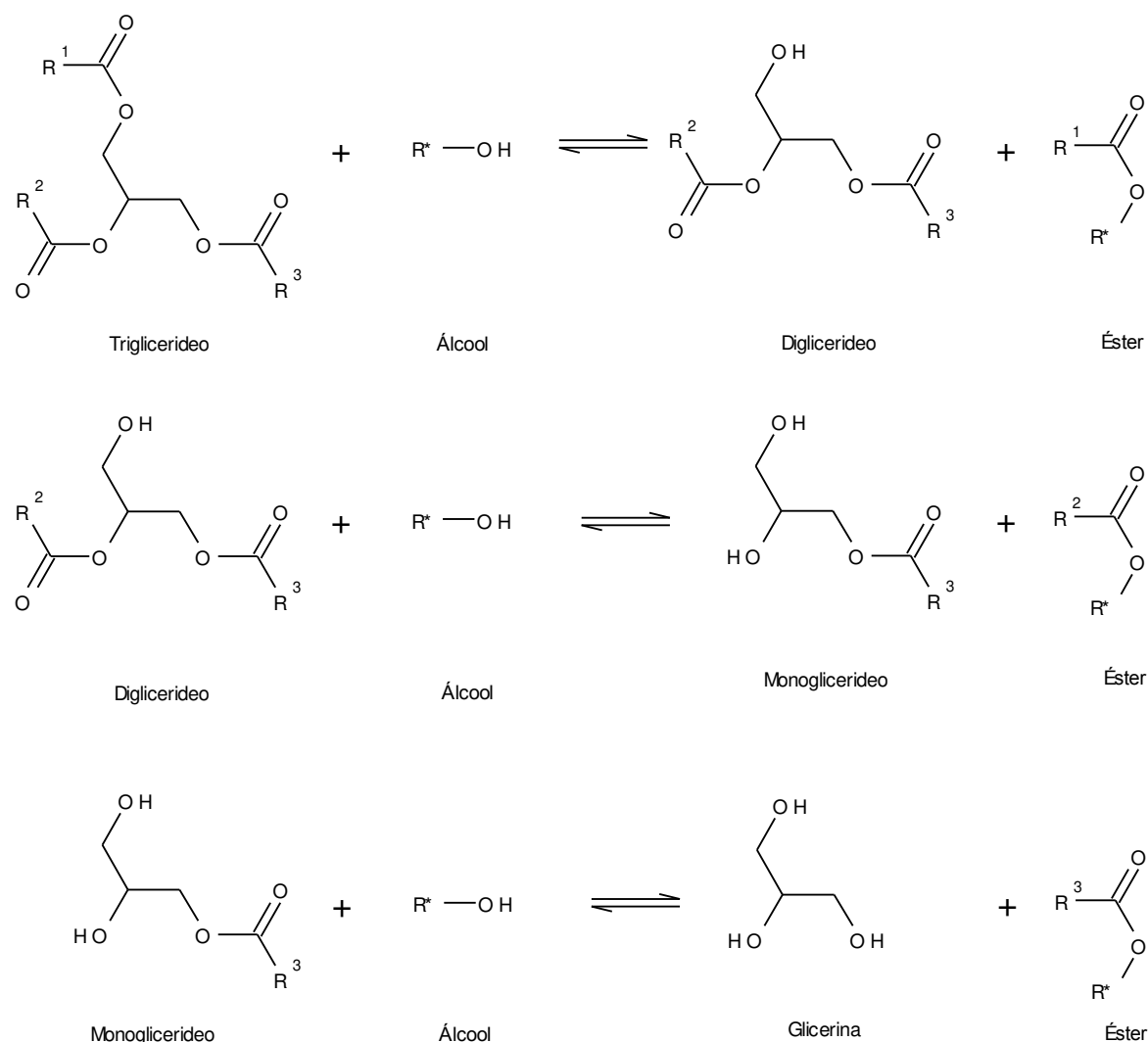
Figura 1.2.4.1: Reação de esterificação.



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  = cadeia carbônica dos ácidos graxos.  $\text{R}^* = \text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ .

Figura 1.2.4.2: Reação de Transesterificação.

A reação de transesterificação é a reação mais utilizada para a produção de biodiesel. A Figura 1.2.4.3 mostra as três etapas da reação de transesterificação, que são reversíveis. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage como o álcool na presença do catalisador formando o diglicerídeo, a partir do diglicerídeo obtém-se o monoglicerídeo, e na última etapa, a glicerina é obtida do monoglicerídeo. Em todas as etapas é produzido um mol do éster. A relação estequiométrica entre álcool e óleo é de 3:1. No entanto, um excesso de álcool é utilizado para obter-se um melhor rendimento da reação (Ma e Hanna, 1999).



$R^1, R^2, R^3$  = cadeia carbônica dos ácidos graxos.  $R^* = CH_3$  ou  $CH_3CH_2$ .

Figura 1.2.4.3: Etapas da reação de transesterificação.

Diversos fatores, incluindo o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/óleo, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente o conteúdo de água) e presença de ácidos graxos livres têm influência no curso da transesterificação (Schuchardt et al., 1998).

A razão molar álcool/óleo é um dos principais fatores que influenciam na transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação dos produtos. Entretanto, uma quantidade excessiva de álcool torna difícil a separação do

glicerol formado na reação, tanto que a razão molar ideal álcool/óleo é estabelecida empiricamente, considerando cada processo individual (Schuchardt et al., 1998).

### 1.3. OXIDAÇÃO LIPÍDICA

Óleos e gorduras podem ser oxidados por diferentes caminhos, dentre os quais se destacam a auto-oxidação e a termo-oxidação, que geram odores e sabores estranhos, ocasionando perda do valor nutricional além de formar compostos poliméricos potencialmente tóxicos, sendo esses problemas mais relevantes para óleos alimentícios (Silvagni et al., 2012).

O principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras é a auto-oxidação. Essa reação ocorre em cadeia não sendo, ainda, bem compreendida devido à sua complexidade. Existem evidências que apontam que a auto-oxidação é responsável pela formação dos primeiros hidroperóxidos, e que a iniciação, em amostras aquecidas, é devida à temperatura (Gunstone et al., 1983).

Farmer e colaboradores (Farmer et al., 1942) com o objetivo de explicar a reação de auto-oxidação dos lipídeos, propuseram uma sequência de reações inter relacionadas, Figura 1.3.1 que ilustra a auto-oxidação do ácido linoléico.

Essa figura mostra que a auto-oxidação dos lipídeos está associada à reação do oxigênio ( $O_2$ ) com ácidos graxos insaturados em três fases: iniciação, propagação e término.

1. *Iniciação*: Na iniciação a formação de radicais livres do ácido graxo é devida à retirada de um hidrogênio do carbono alílico (da dupla ligação) da molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor (Frankel, 1980).

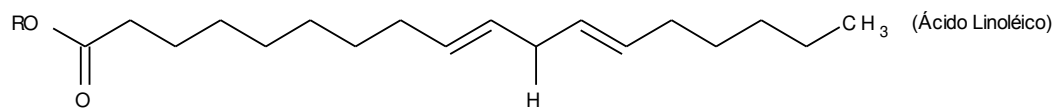
Quando há a formação do radical livre, o grupamento metílico adjacente a uma ligação dupla é ativado por um elétron da dupla ligação, tendo-se com isso um sítio mais propício ao ataque da molécula de oxigênio.

2. *Propagação*: Na propagação os radicais livres, que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários da oxidação (peróxidos e os hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos envolvidos (Frankel, 1980).

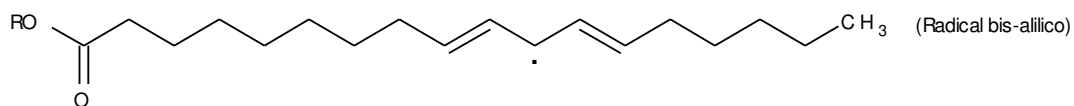
Nessa etapa os radicais livres atuam como propagadores da reação, tornando o processo autocatalítico. A formação do hidroperóxido é iniciada nas cadeias dos ácidos graxos mais insaturados (Del Ré, 2003). A velocidade da oxidação de triglicerídeos que possuem quantidades de ácido linolênico (três duplas ligações) maior do que de ácido linoléico (duas duplas ligações) é duas vezes mais alta (Reda e Carneiro, 2007).

3. *Terminação*: A terminação, como o nome já diz corresponde a etapa onde termina a oxidação do triglicerídeo. Nessa etapa há o acúmulo de peróxidos e hidroperóxidos que se decompõem dando origem a compostos de oxidação secundários (aldeídos e cetonas) e, também à formação de três categorias de produtos oxidados: os compostos voláteis, os polares e os polímeros (Frankel, 1980).

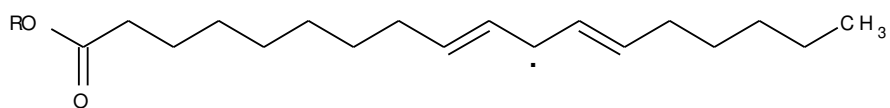
Iniciação



Calor ou Luz  
↓



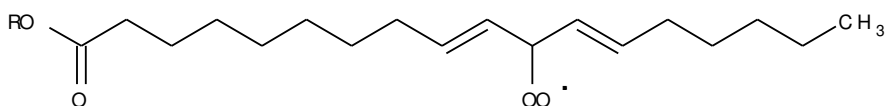
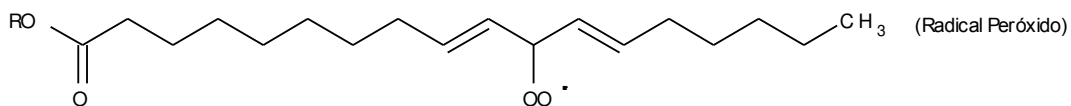
Propagação



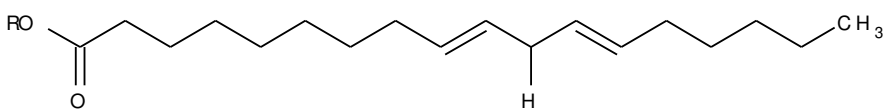
+

$\text{O}_2$

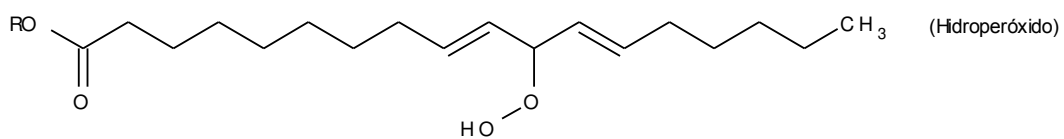
↓



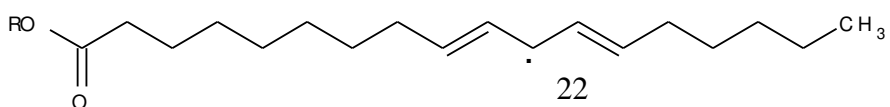
+



↓



+



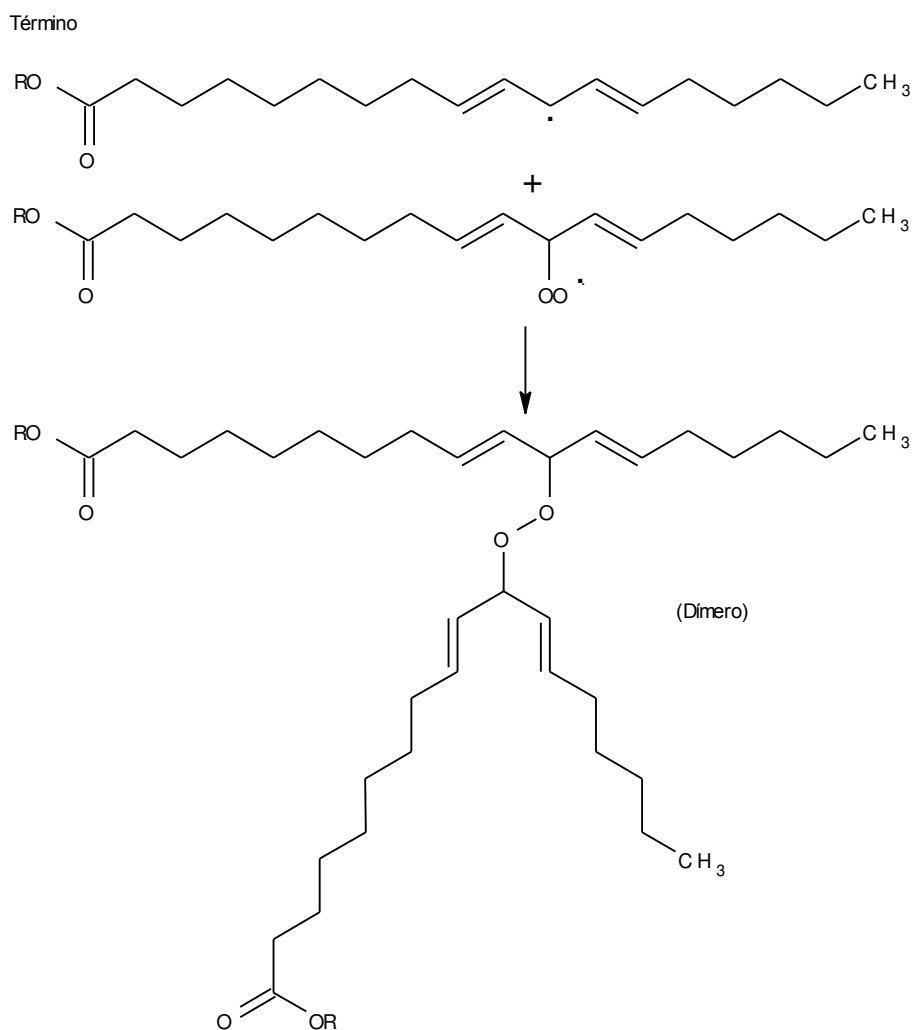


Figura 1.3.1: Mecanismo da auto-oxidação lipídica, exemplificada pela do ácido linoléico.

Para impedir a auto-oxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem: diminuir ao máximo os níveis de energia (temperatura e luz); evitar a presença de traços de íons metálicos no óleo; diminuir o contato com o oxigênio, pois todos esses fatores são responsáveis pelo desencadeamento dos processos de oxidação.

Também é interessante a utilização de substâncias antioxidantes, que atuam no sentido de bloquear a formação de radicais livres, as quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídeos.

#### **1.4. ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL**

As especificações para a comercialização do biodiesel em todo o território nacional e o controle de qualidade do produto são estabelecidas através de Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Diferentes métodos analíticos para a determinação das propriedades físico-químicas do biodiesel são necessários para o acompanhamento da qualidade do mesmo ao longo de toda a cadeia, desde o produto até a distribuição e revenda. Um aspecto importante sobre a qualidade do biodiesel está relacionado à estabilidade e armazenamento.

O biodiesel é relativamente instável durante o armazenamento, uma vez que ele é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, sendo também afetado por elevadas temperaturas, pela umidade e pela luz (Barreto et al., 2012; Jain e Sharma, 2011; Monyem e Van Germen, 2001).

A oxidação do biodiesel ocorre com certa facilidade, pois os óleos vegetais utilizados como suas matérias-primas, que originam as longas cadeias dos ésteres, contêm compostos insaturados, os quais estão sujeitos à reações de oxidação que se processam à temperatura ambiente. A “auto-oxidação”<sup>1</sup> dos ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel representa um processo

---

<sup>1</sup> A denominação de auto-oxidação usada correntemente para este processo não é exata, pois para que ocorra este processo é necessária a presença de oxigênio, comumente o proveniente do ar. Porém, uma vez que esta expressão é amplamente utilizada na literatura especializada será adotada neste trabalho apesar da presente ressalva.

complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies (Ferrari e Oliveira, 2005).

A razão para auto-oxidação é a existência de ligações duplas nas cadeias de muitos ácidos graxos além, evidentemente, da presença de oxigênio. A oxidação de compostos graxos insaturados prossegue com velocidades diferentes, dependendo do número e da posição das ligações duplas (Knothe, 2005).

As posições alílicas são especialmente suscetíveis à oxidação. As posições bis-alílicas nos compostos graxos poli-insaturados tais como, o ácido linoléico (ligação dupla entre C-9 e C-10, e C-12 e C-13, dando uma posição bis-alílico em C-11) e ácido linolênico (ligação dupla entre C-9 e C-10, e C-12 e C-13, e C-5 e C-16, dando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14), são ainda mais propensas à auto-oxidação do que as posições alílicas (Knothe, 2005). Taxas relativas de oxidação (ou seja, o quanto uma substância é mais propícia a oxidar) dadas na literatura (Frankel, 1998) são 1 para os oleatos (metilo, ésteres etílicos), 41 para os linoleatos, e 98 para os linolenatos. Isto é essencial porque, a maioria dos biodieseis contém quantidades significativas de ésteres de ácidos oléico, linoléico ou linolênico, que influenciam na estabilidade oxidativa.

Os produtos formados na oxidação primária normalmente são peróxidos e os que se formam na oxidação secundária incluem ácidos orgânicos de baixa massa molecular, além de outros compostos orgânicos voláteis e substâncias de natureza polimérica (goma), que podem provocar corrosão nas peças do motor e depósitos, ocasionando obstrução nos filtros e no sistema de injeção.

Portanto, quanto menos sujeito à oxidação, melhor a qualidade do biodiesel no que se refere à estabilidade (Ferrari e Oliveira, 2005; Hoshino et al., 2007; Silva et al., 1999).

Bondioli et al. (2004) observaram, ao longo do tempo de estocagem, alterações da qualidade de biodiesel e de misturas, como elevação da sua acidez, corrosividade e formação de produtos indesejáveis, como polímeros e depósitos. Também são encontrados na literatura trabalhos que comprovam a formação de ácidos em decorrência dos processos de oxidação, demonstrando os problemas que um biodiesel oxidado traz para os sistemas de injeção de combustível (Bondioli et al., 2003; Bondioli et al., 2004).

Dentre as análises que são realizadas para o controle da qualidade do biodiesel, a estabilidade oxidativa é de fundamental importância, pois ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo.

A técnica utilizada para a determinação da estabilidade oxidativa é denominada Rancimat e é determinada de acordo com a metodologia proposta por Hadorn & Zurcher, 1974, que consiste em expor a amostra a uma vazão de ar de 10 L/h à 110°C, Figura 1.4.1.

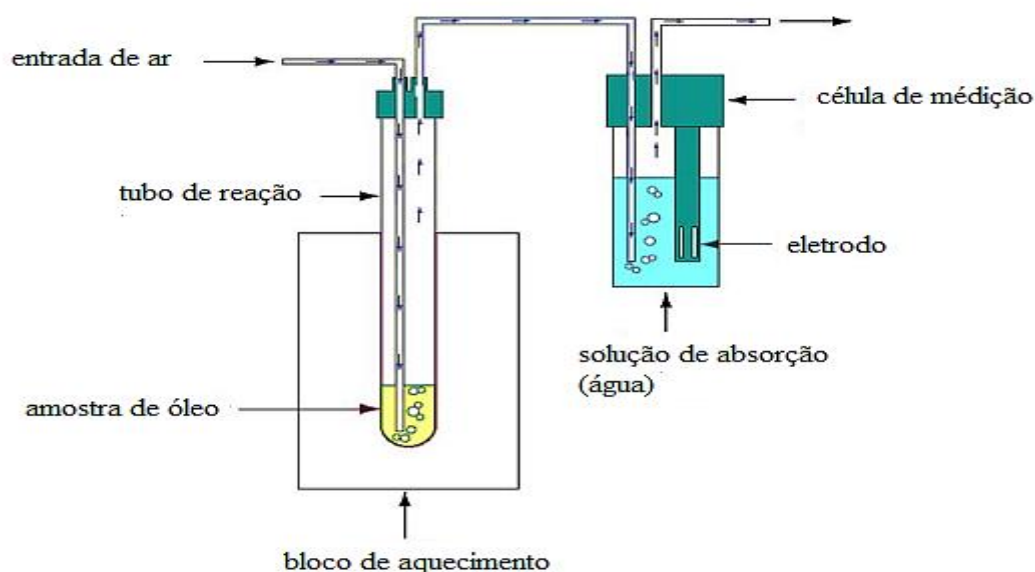


Figura 1.4.1: Esquema de funcionamento do Rancimat.

Nestas condições a formação de compostos resultantes da oxidação é intensificada, sendo os gases levados para a célula de medição contendo água deionizada, cuja condutividade é medida continuamente.

A Figura 1.4.2 mostra um gráfico da estabilidade oxidativa. Nela é observado um súbito aumento na condutividade onde se tem o período de indução (PI) ou medida da estabilidade oxidativa, no qual tem início o processo de propagação da reação de oxidação. Acima deste ponto é constatado um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis devido à decomposição dos produtos da oxidação primária (hidroperóxidos), produzindo uma mistura de produtos secundários incluindo ácidos carboxílicos de cadeia curta, aldeídos, cetonas, compostos mono e di-hidroxilados e também polímeros ou sedimentos (Ferrari e Oliveira, 2005; Hoshino et al., 2007; Silva et al., 1999). O PI é obtido pela intersecção das retas tangentes ao início e a inclinação da curva.

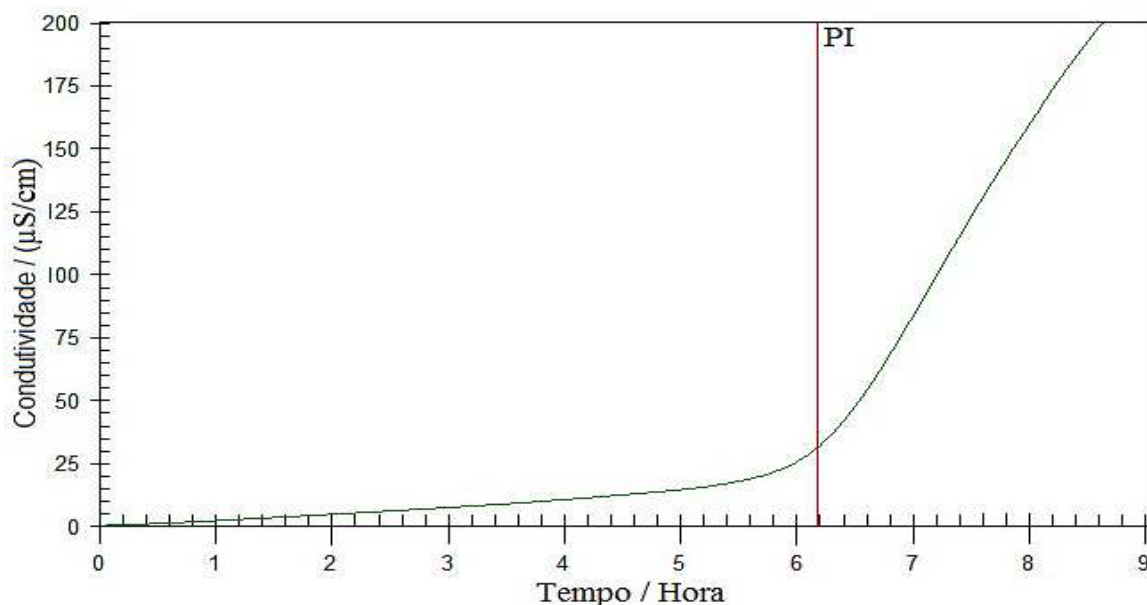


Figura 1.4.2: Exemplo de registro de uma curva de oxidação no equipamento Rancimat.

Trata-se de um parâmetro comparativo muito aplicado para o controle de qualidade de matérias-primas sendo muito útil para a avaliação de diferentes tipos de óleos e de biodiesel, bem como na determinação da eficiência de aditivos antioxidantes. No Brasil esta metodologia encontra-se normatizada pela resolução ANP Nº14 de 11 de maio de 2012 de acordo com a norma EN 14112 (EN 14112, 2003) que estabelece o valor mínimo de 6 horas para o período de indução.

## **1.5. ANTIOXIDANTES**

Os antioxidantes são substâncias químicas usadas para prevenir a oxidação de outras às quais são misturadas em pequenas concentrações. No caso específico dos seres vivos elas diminuem os danos oxidativos uma vez que são capazes de retardar a velocidade de reações de oxidação (Gulçin, 2012).

A ANVISA define os antioxidantes como compostos aromáticos que apresentam no mínimo uma hidroxila, devendo ser capazes de impedir ou retardar a formação de peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, que são formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, impedindo a etapa inicial da auto-oxidação e, conseqüentemente, a formação de radicais livres, removendo-os do meio. Os antioxidantes podem ser sintéticos ou naturais (Ramalho et al., 2006).

A propriedade dos antioxidantes está relacionada com a sua capacidade de bloquear os radicais livres, e assim impedir a propagação de reações radicalares oxidativas no meio (Ramalho et al., 2006; Buck, 1981).

Para a escolha de um antioxidante é importante avaliar algumas características como: eficácia em baixas concentrações; estabilidade nas

condições de processo e de armazenamento; não pode ser tóxico; não pode promover reações paralelas com os reagentes; baixo custo.

### 1.5.1. Classificação dos Antioxidantes

**Antioxidantes Primários:** Os antioxidantes primários são bloqueadores da ação dos radicais livres, convertendo-os em produtos estáveis por meio de doação de hidrogênio ou elétrons (Ramalho et al., 2006). Eles funcionam removendo os radicais livres ( $R^\bullet$  ou  $ROO^\bullet$ ) no momento de sua formação, ou seja, são mais eficientes na fase inicial da oxidação, quando a concentração de radicais livres é baixa. Já na fase de propagação, quando a concentração de radical peroxil ( $ROO^\bullet$ ) é elevada, o antioxidante é rapidamente consumido (Ramalho et al., 2006).

A ação dos antioxidantes primários é através da transferência de hidrogênio para o radical  $ROO^\bullet$  formando o radical fenoxil, que se torna estável e inerte por ressonância e perde sua capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas como mostra a Figura 5.1.1 (Ramalho et al., 2006).

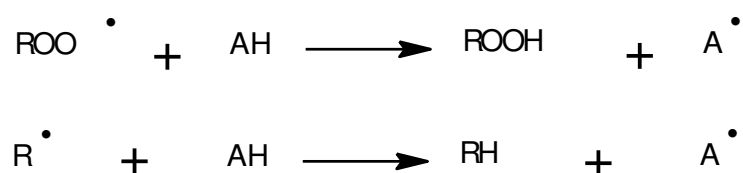


Figura 1.5.1.1: Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.  $ROO^\bullet$  e  $R^\bullet$  são radicais livres; AH antioxidante;  $A^\bullet$  radical do antioxidante.

A Figura 1.5.1.2 mostra exemplos de antioxidantes primários. Os exemplos A e B são substâncias sintéticas, butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-

butil-hidroquinona (TBHQ) respectivamente, e o exemplo C é a substância natural curcumina.

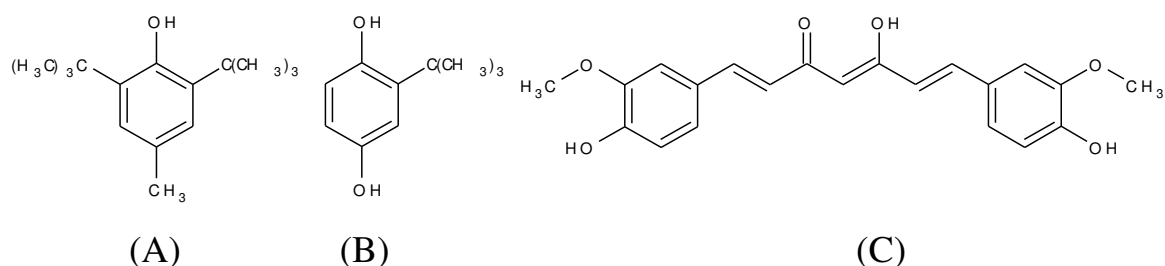


Figura 1.5.1.2: estrutura química do (A) BHT, (B) TBHQ e (C) curcumina.

**Antioxidantes sinergistas:** Antioxidantes sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas quando adequadamente combinados com os antioxidantes primários aumentam a atividade antioxidante desses compostos (Ramalho et al., 2006).

**Agentes quelantes:** São espécies de sinergistas que imobilizam íons metálicos, aumentando a energia de ativação das reações iniciais de auto-oxidação. A complexação ocorre principalmente em íons de cobre e ferro, que catalisam a oxidação. Os mais comuns são ácido cítrico, Figura 1.5.1.3, e seus sais, fosfatos e sais de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (Ramalho et al., 2006).

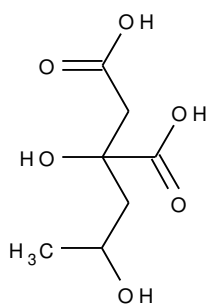


Figura 1.5.1.3: Estrutura do ácido cítrico.

**Removedores de oxigênio:** São compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio. Após reagir, o oxigênio do meio torna-se indisponível para atuar na auto-oxidação. A exemplo desses compostos pode-se mencionar o ácido ascórbico, Figura 1.5.1.4, ascorbatos, sulfito e eritorbatos (Ramalho et al., 2006).

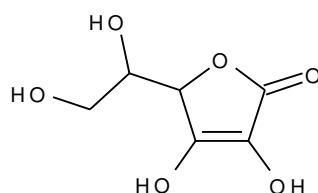


Figura1.5.1.4: Estrutura de um removedor de oxigênio, ácido ascórbico.

**Antioxidantes biológicos:** Estão incluídos neste grupo varias enzimas, como glicoseoxidase, superóxido dismutase e catalase. Estas substâncias podem remover oxigênio de um sistema alimentício (Ramalho et al., 2006).

## 1.6. CURCUMINA

A origem da planta *Curcuma longa* L., que pertence à família Zingiberaceae, é a Índia. A planta é distribuída pelas regiões tropicais e subtropicais do mundo, sendo amplamente cultivada em países do sudeste asiático. A cúrcuma, ou seja, os rizomas moídos de *Curcuma longa* L., têm uma longa história de uso como especiaria na alimentação, principalmente como ingrediente de muitas variedades de pó de caril e de molhos, onde a curcumina da cúrcuma é a substância corante principal.

Quimicamente, a curcumina é denominada dibenzoil-metano(1,7bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5diona e dois grupos metoxila (OCH<sub>3</sub>) (Anand et al., 2007) ou de acordo com a IUPAC (1E,6E)-1,7-bis (4-

hydroxy-3-methoxyphenyl) -1,6-heptadiene-3,5-dione, Figura1.6.1. Ela foi isolada pela primeira vez em 1815 do rizoma da planta *Curcuma longa* L., e obtida em forma cristalina em 1870. A curcumina é um pó amarelo alaranjado, solúvel em óleo, pouquíssimo solúvel em água em pH ácido e neutro, e solúvel em solução aquosa alcalina, etanol e acetona. A solubilidade em água é muito baixa em pH<7,5 obtendo-se soluções de cor amarela. Em pH> 7,5, a cor muda para vermelho (Goel et al., 2008).

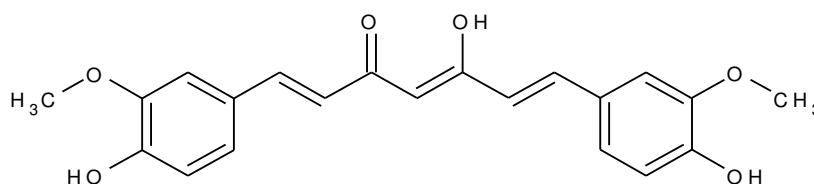


Figura1.6.1: Fórmula estrutural da curcumina (forma enólica).

A curcumina vem sendo tratada, nos últimos anos, como panacéia pelos meios de comunicação ávidos por “dicas” de saúde. Corante rotineiro na indústria alimentícia, ela está presente nos mais diversos produtos, de biscoitos a sorvetes, de sopas a margarinas. Também é a base de condimentos como o “curry” (Antunes et al., 2000; Bianchi et al., 1999; Kunchandy et al., 1990; Pintão, 2008; Silva et al., 2001).

Na Índia, aliás, seguindo a dieta típica do país, as pessoas chegam a consumir ao redor de dois gramas de curcumina por dia. Nos países ocidentais, onde a sua presença nos alimentos é bem menor, a expectativa de que a curcumina possa melhorar a qualidade de vida e prevenir doenças a transformou num suplemento alimentar (Antunes et al., 2000; Bianchi et al., 1999; Kunchandy et al., 1990; Pintão, 2008; Silva et al., 2001).

Vários estudos demonstraram seus efeitos benéficos no tratamento de várias patologias, tais como: doenças biliares (Niederau e Gopfert, 1999), diabetes (Srivivasan et al., 2003), câncer (Aggarwal et al., 2003; Youssef et al., 2004), mal de Alzheimer (Ringman et al., 2005), catarata (Suryanarayana et al., 2005), psoríase (Bosman, 1994), mal de Parkinson (Zbarsky et al., 2005), osteoporose (Notoya et al., 2006), doenças pulmonares (Kalpana et al., 2005), esclerose múltipla (Verbeek et al., 2005), dislipidemia (Babu e Srinivasan, 1999), epilepsia (Sumanont et al., 2006; Gupta et al., 2009), doenças renais (Kuwabara et al., 2006), depressão (Xu et al., 2005; Xu et al., 2005), AIDS (Mazumder et al., 1996). Apresenta ainda propriedades: antiinflamatória (Balasubramanyam et al., 2003), antiparasitária (Perez-Arriaga et al., 2006), antioxidante (Scartezzini e Speroni, 2000; Fujisawa et al., 2004; Youssef et al., 2004; Ak e Gulçin, 2008), antibacteriana (Negri et al., 2005; Naz et al., 2010), antifúngica (Kim et al., 2003), antimalárica (Nandakumar et al., 2006), antiaterogênica (Olszanecki et al., 2005), anti-espasmódica (Itthipanichpong et al., 2003), atividade contra bactérias alimentares (Uechi et al., 2000), fungos e leveduras dermatófitos como *Trichophyton* spp. e *Cândida* spp. (Apisariyakulet et al., 1995).

As propriedades anti-inflamatórias e antitumorais da curcumina despertaram o interesse na investigação dos mecanismos moleculares associados a estas atividades biológicas (Antunes e Ianchini, 2004; Aggarwal et al., 2003; Mesa, 2006). Sua ação antiinflamatória é devida à presença de grupos fenólicos na molécula, sendo essencial para inibição das prostaglandinas e de leucotrieno. Postula-se que a sua ação antitumoral ocorra através da indução de apoptose (Khar et al., 1999).

Quanto à ação antioxidante, a curcumina impede a peroxidação lipídica, atuando, portanto, na proteção de biomoléculas, incluindo também o DNA, em

relação a danos oxidativos (Kunchandy e Rao, 1990). Alguns estudos revelaram que a tetrahidrocurcumina é tão eficiente quanto à curcumina em relação à sua capacidade antioxidante e na prevenção do câncer (Okada et al., 2001; Somparn et al., 2007).

Há controvérsias na literatura sobre o local da atividade e do mecanismo de reação responsável pelos efeitos antioxidantes, sendo que a maioria dos autores reivindicam que a atividade antioxidante é devida ao grupo hidroxila presente (Sun et al., 2002; Sreejayan e Rao, 1996; Barclay et al., 2000; Osawa et al., 1995; Venkatesan e Rao, 2000). Outros apontam a participação das duplas ligações e dos grupos carbonila, separadamente ou em conjunto, com os grupos para-hidroxilicos (Tonnesen e Greenhill, 1992; Sugiyama et al., 1996; Sreejayan e Rao, 1997).

Estudos mostraram que a curcumina apresenta um efeito antioxidante muito eficaz (Sreejayan e Rao 1994; Osawa et al., 1995). A curcumina provou ser significativamente mais eficaz do que outras especiarias na sua capacidade para evitar a peroxidação lipídica. O seu efeito antioxidante foi oito vezes mais eficaz que a vitamina E (Reddy E Lokesh, 1992) e foi significativamente mais eficaz na prevenção da formação de peróxido lipídicos do que o antioxidante sintético BHT (Majeed et al., 2000).

# *CAPÍTULO 2 – Objetivos e Parte Experimental*



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. GERAL**

- ✓ Estudar a ação da curcumina na estabilidade oxidativa de biodieseis e óleos vegetais.

### **2.2. ESPECÍFICOS**

- ✓ Estudar a solubilidade da curcumina em biodieseis e óleos vegetais;
- ✓ Estudar o comportamento térmico da curcumina;
- ✓ Estudar os efeitos na estabilidade oxidativa de biodieseis pela ação da temperatura, concentração de curcumina e composição química de biodieseis de diferentes óleos vegetais;
- ✓ Estudar a cinética de retardamento da oxidação dos biodieseis pela ação da curcumina;
- ✓ Determinar os parâmetros termodinâmicos da reação de retardamento da oxidação de biodieseis pela ação da curcumina;
- ✓ Estudar a correlação entre estabilidade oxidativa e índice de iodo de biodieseis de diferentes óleos vegetais e sebo bovino.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Água desionizada de alta pureza, resistividade 18,2 M $\Omega$  cm, obtida em sistema de Milli-Q® Plus.
- Óleos vegetais de canola, coco babaçu, girassol, milho e soja da Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA.
- Sebo bovino adquirido no comércio local.
- Álcool metílico (metanol) grau analítico da Synth.
- Solução metanólica de 30% (m/m) de metóxido de sódio grau analítico da Vetec.
- Resina AMBERLITE BD10 DRY (*HomeHaas lanxess*).
- Curcumina grau analítico da Sigma-Aldrich.
- Solução padrão aquosa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Tiosulfato de Sódio, preparada a partir de Tiosulfato de Sódio grau analítico da Synth padronizada com Iodato de Potássio.
- Solução aquosa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Iodeto de Potássio, preparada a partir de Iodeto de Potássio grau analítico da Synth.
- Iodato de Potássio grau analítico da Synth.
- Solução etanólica de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Iodo, preparada a partir de Iodo grau analítico da Synth.
- Álcool Etílico (etanol) grau analítico Synth.
- Álcool Etílico hidratado 96° GL.

### 3.2. SÍNTESE DO BIODIESEL

As amostras de biodiesel foram produzidas a partir dos óleos vegetais de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu e também de sebo bovino, sendo todos os óleos e o sebo, adquiridos no comércio local.

A reação de transesterificação foi realizada seguindo um procedimento desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, sendo realizado em duas etapas como mostra a figura 3.2.1.

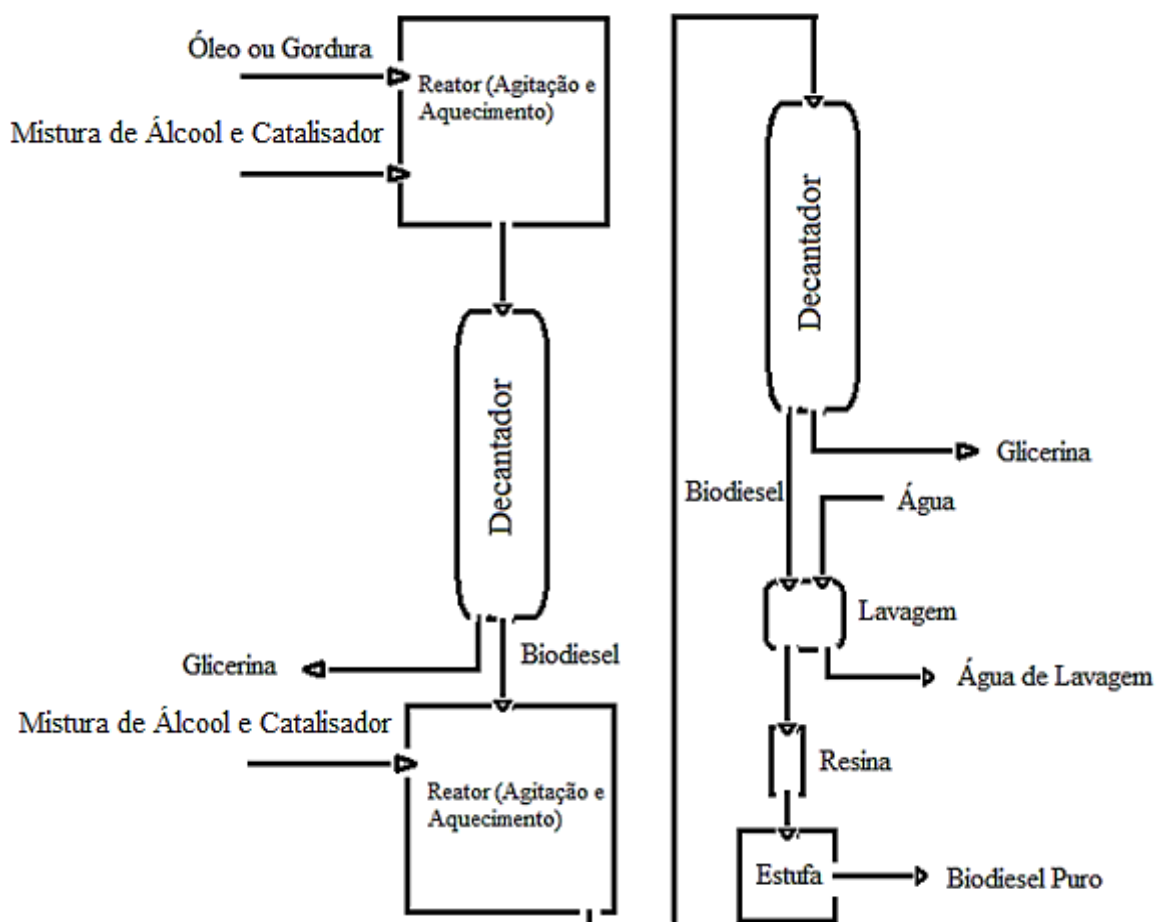


Figura 3.2.1: Fluxograma da síntese dos biodieseis.

As etapas de transesterificação consiste:

i - Na primeira etapa adicionou-se 16 % de metanol e 0,56 % de catalisador (metóxido de sódio). Tais porcentagens foram calculadas em relação à massa do óleo vegetal ou do sebo bovino. A reação foi realizada à temperatura de aproximadamente 60 °C por 1 hora, sob refluxo. Após a reação os produtos obtidos foram colocados num funil de separação até que as duas fases se definissem. Com as duas fases bem definidas, descartou-se a fase inferior (óleo não transesterificado e glicerina) e como a fase superior foi iniciada a segunda etapa da síntese.

ii – Na segunda etapa, a fase superior foi colocada para reagir com mais 4,0 % m/m de metanol (em relação ao óleo) e 0,14 % m/m do metóxido de sódio (em relação ao óleo) na temperatura de aproximadamente 60 °C por mais 1 hora, sob refluxo. Após a segunda etapa da reação, os produtos foram colocados num funil de decantação até que as duas fases se separassem. A fase inferior (glicerina) foi descartada e a fase superior foi lavada com cinco porções de água desionizada aquecida a 60 °C para retirada das impurezas (metanol e catalisador). Em seguida, com o objetivo de absorver a glicerina, os monoglicerídeos e diglicerídeos e de neutralizar o catalisador que por ventura ainda tenha restado no produto final, passou-se a fase superior por uma resina denominada AMBERLITE BD10 DRY (*HomeHaas lanxess*). Sendo esse biodiesel posteriormente aquecido em estufa por 1 hora a 110°C, obtendo-se o biodiesel puro.

Com este método foram obtidos os biodieseis de girassol, soja, canola, milho, coco babaçu e de sebo bovino. Após a síntese eles foram armazenados em frascos âmbar para serem submetidos a análises de estabilidade oxidativa e índice de iodo.

### **3.3. ANÁLISES TÉRMICAS (TGA)**

A fim de observar a comportamento térmico da curcumina fez-se a análise de termogravimetria (TGA). Foi usado um aparelho da TA Instruments modelo 2050. A análise termogravimétrica foi feita na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de argônio.

### **3.4. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS**

A fim de verificar a dependência da estabilidade oxidativa dos biodieseis pela adição de curcumina como antioxidante, foram pesadas porções de 50 gramas de biodiesel em balança analítica e adicionou-se curcumina de modo a obter as seguintes concentrações: 0,10; 0,05 e 0,01% em massa. Em seguida a curcumina foi dissolvida completamente nos biodieseis sob agitação por 3 minutos. Para o estudo da estabilidade oxidativa foram usadas alíquotas de 3 gramas das misturas.

Esse tratamento não foi feito para o biodiesel de sebo bovino, pois nesse caso não foi feito o estudo cinético.

### **3.5. ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Para o estudo da estabilidade oxidativa dos biodieseis e óleos vegetais sem e com adição de curcumina usou-se o aparelho 873 Biodiesel Rancimat da Metrohm de acordo com o método EN 14112. Esse método consiste em utilizar 3 gramas de amostra de biodiesel e/ou óleo, que são aquecidos a temperatura constante de 110°C sob um fluxo de ar com vazão de 10 L h<sup>-1</sup>. Com o objetivo de fazer um estudo cinético da oxidação desses lipídeos pela adição de curcumina, também foram feitas análises da estabilidade oxidativa

dos biodieseis e dos óleos nas temperaturas de 100 e 120°C. Os resultados obtidos foram da média da quaduplicata das análises para os biodieseis de soja, girassol, canola e milho, e da duplicata do biodiesel de coco babaçu. Sendo que, para os óleos os resultados foram obtidos da média da quaduplicata das análises dos óleos de canola e soja e da duplicata dos óleos de coco babaçu, milho e girassol. Para o biodiesel de sebo bovino a análise foi feita somente sem adição curcumina na temperatura de 100°C, sendo o resultado obtido da média da duplicata dessa análise.

### **3.6. LIMPEZA DAS PEÇAS DO RANCIMAT**

É importante que todas as peças do rancimat estejam completamente limpas que evitar resultados falsos, pois uma pequena contaminação pode levar a esses resultados. Por isso, a limpeza das peças do Rancimat utilizados para o estudo da estabilidade oxidativa foram feitas com álcool etílico hidratado, para a melhor remoção do material gorduroso. Posteriormente lavou-se com bastante água de torneira juntamente com as demais peças. Em seguida todas as peças foram colocadas num recipiente contendo água de torneira e detergente onde permanecia por uma noite. Após esse tempo, retirou-se o detergente com bastante água de torneira. Em seguida todas as peças foram lavadas com pequenas porções de álcool etílico hidratado.

Logo após todas as peças foram secas em estufa a 60°C por 2 horas, obtendo-se assim as peças limpas e secas.

### **3.7. ANÁLISE DO ÍNDICE DE IODO**

Foram pesadas, em balança analítica, alíquotas entre 0,1 e 0,15 g de amostra em vidraria adequada. Transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. A amostra foi dissolvida em 15 mL de álcool etílico e agitada fortemente com

agitador magnético durante 2 minutos, com aquecimento de 50 °C, em chapa de aquecimento.

Após a solubilização da amostra, o frasco foi retirado da chapa de aquecimento e resfriado. Com a amostra fria, adicionou-se 20,00 mL de solução de iodo 0,1 mol L<sup>-1</sup> em etanol. Agitou-se, com agitador magnético durante 5 minutos com agitação moderada. A seguir, adicionou-se 200 mL de água destilada e gelada e tampou-se o frasco de titulação com uma rolha de borracha. A solução teve a agitação reduzida para lenta, onde permaneceu durante mais 5 minutos.

Em seguida, a solução foi titulada utilizando um titulador automático Titrand 808, Metrohm e eletrodo de platina Pt Titrode Metrohm. Foi usada buretas de 20 mL de capacidade, sendo a solução titulante uma de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, padronizada com iodato potássio. Todas as titulações das amostras foram acompanhadas por uma prova de branco. Os resultados obtidos foram da triplicata das análises.

# *CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussões*



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. CURCUMINA**

#### **4.1.1. Solubilidade da Curcumina**

Para que uma substância possa ser utilizada como antioxidante é necessário que esta seja solúvel no meio ao qual vai ser usada. Com isso, fez-se teste de solubilidade da curcumina em biodieseis de óleos de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu bem como nos óleos a partir dos quais esses biodieseis foram sintetizados.

Os testes de solubilidade mostraram que a curcumina é solúvel tanto nos biodieseis como nos óleos vegetais até a concentração de 0,10% em massa em temperatura ambiente. Além deste valor dessa concentração observou-se o aparecimento de resíduo sólido. Assim, a concentração máxima de curcumina utilizada como aditivo antioxidante foi de 0,10% em massa, tanto em biodiesel como óleo vegetal.

#### **4.1.2 Análise Termogravimétrica da Curcumina**

Com o objetivo de verificar a estabilidade térmica da curcumina fez-se a análise termogravimétrica (TGA) (Figura 4.1.2.1), uma vez que nos estudos cinéticos de estabilidade oxidativa é necessário realizar experimentos nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

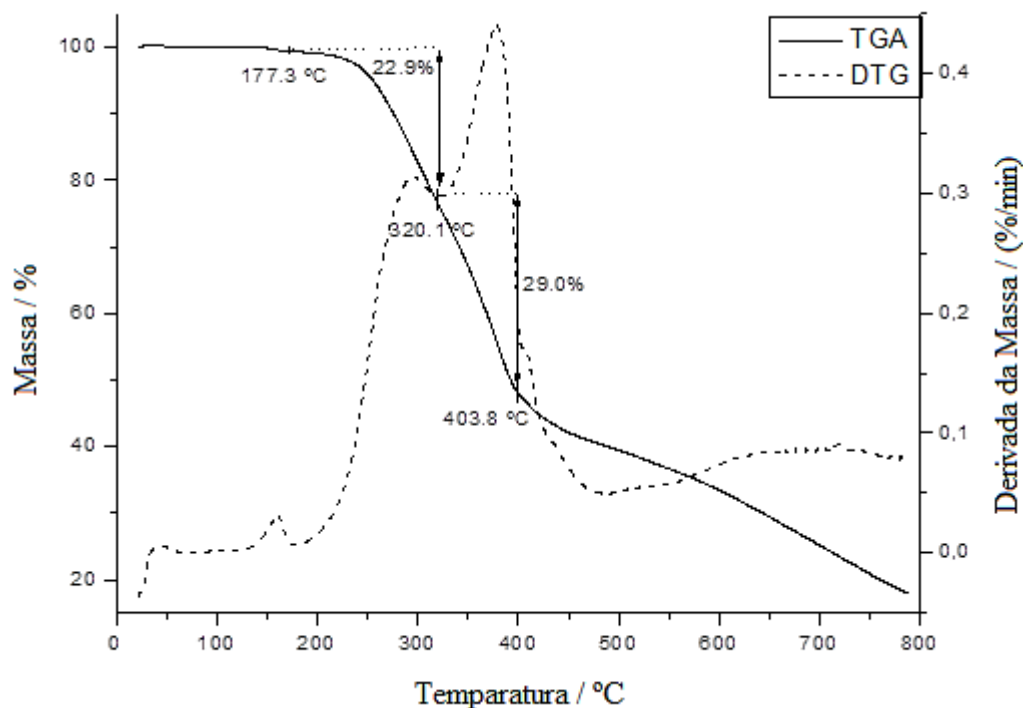
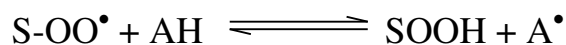


Figura 4.1.2.1: Gráfico da análise termogravimétrica (TGA) da curcumina.

A análise termogravimétrica da curcumina mostrou que a mesma apresenta-se termicamente estável até 177°C, aproximadamente, pois até essa temperatura não é observada perda de massa. Com isso, de acordo com os estudos realizados nesse trabalho, a máxima temperatura usada para a análise da estabilidade oxidativa foi de 120°C, de forma que a curcumina pode ser utilizada nos experimentos no Rancimat, sem que haja a sua decomposição térmica.

#### 4.1.3 Interação entre Curcumina e Ácidos Graxos

O mecanismo da ação antioxidante da curcumina tem atraído muita atenção (Noguchi et al., 1994; Khopde et al., 1999; Jovanoic et al., 1999), no entanto, ainda não é bem compreendido. Geralmente, o processo antioxidante de compostos fenólicos é dividido em duas fases:



onde, S é a substância oxidada; AH é o antioxidante fenólico; A<sup>•</sup> é o radical do antioxidante; X<sup>•</sup> é outra espécie de radical ou idêntica ao radical A<sup>•</sup>. Embora a primeira etapa da reação seja um processo reversível, a segunda é irreversível e deve produzir compostos terminais estáveis.

Masuda et al.(2001) propõem um mecanismo da ação antioxidante da curcumina, na presença de linoleato de etila como ilustrado na Figura 4.1.3.1.

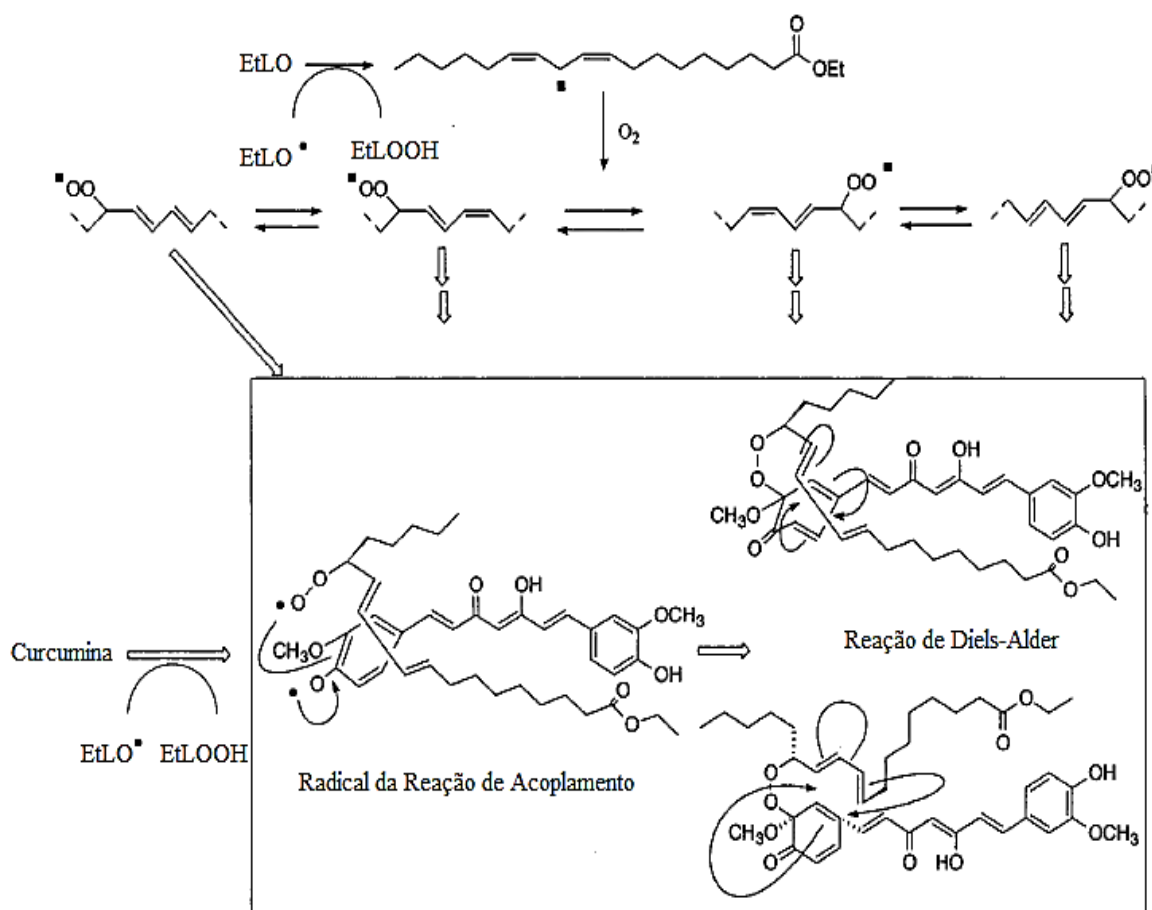


Figura 4.1.3.1: Mecanismo antioxidante da curcumina em face ao linoleato de etila.

Como mostra a Figura 4.1.3.1, a curcumina libera um hidrogênio da hidroxila ligada ao anel aromático e é convertida para curcumina radical. A curcumina radical reage com um radical peroxil do linoleato de etila, produzindo um produto de acoplamento através de uma ligação peroxil.

O produto de acoplamento não é muito estável, porque a estabilidade do anel aromático é interrompida pela reação de acoplamento. Assim, uma reação subsequente de Diels-Alder ocorre no produto de acoplamento, sendo os produtos obtidos de acordo com o tipo de isômero, pois admite-se que o ácido linoleico dá quatro radicais peroxila isoméricas durante a sua auto-oxidação que são: 9-trans-11-trans-dieno 13-hidroperóxido; 9-cis-11-trans-dieno 13-hidroperóxido; 10-trans-12-cis-9-dieno hidroperóxido; e 10-trans-12-trans-9-dieno hidroperóxido (Frankel, 1998).

Masuda et al. (2001) concluem nesse trabalho que a atividade antioxidante da curcumina é devida à quebra da cadeia na etapa de terminação da reação pelo acoplamento dos radicais  $A^{\bullet}$  e  $X^{\bullet}$ . Quando a curcumina está na presença de um ácido graxo insaturado, o radical hidroperoxil desse ácido atua como radical  $X^{\bullet}$  formando vários isômeros hidroperóxidos por reação de acoplamento. Os hidroperóxidos, em seguida, reagem intramolecularmente para produzir compostos tricíclicos.

Como é observado nas Figuras de 4.1.3.2 a 4.1.2.6, a curcumina exerce uma ação antioxidante nos biodieseis de óleos de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu, pois a mesma proporciona um aumento no período de indução deles. Isso mostra que nesses casos a ação antioxidante da curcumina pode ser atribuída a interação da mesma com esses biodieseis de acordo com Masuda e colaboradores.

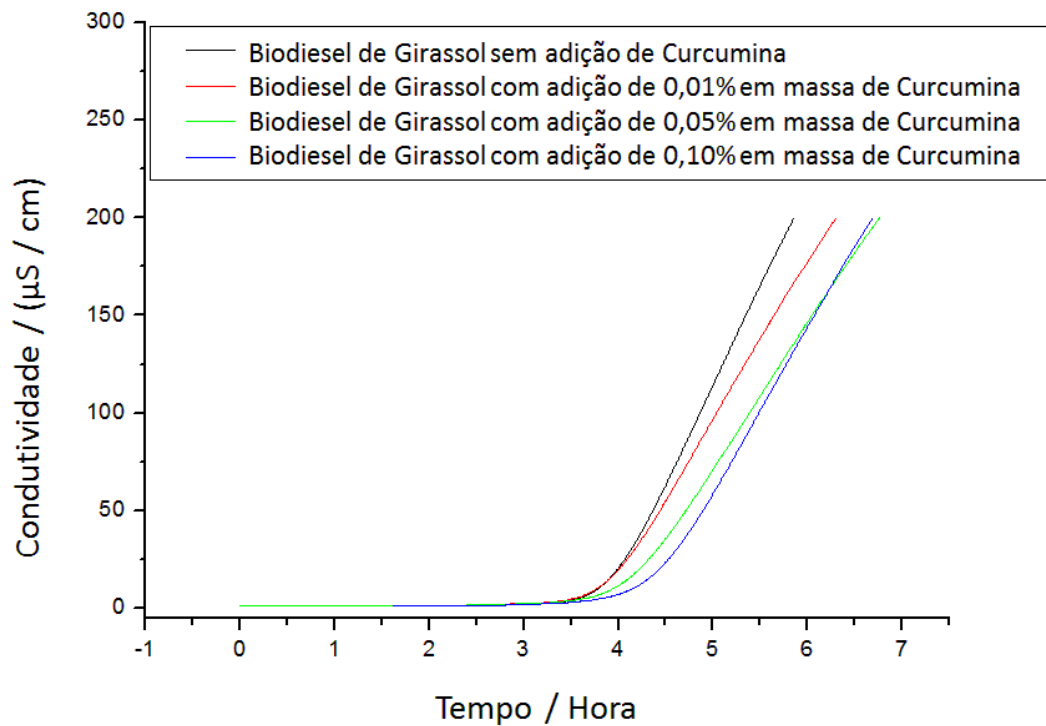


Figura 4.1.3.2: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol.

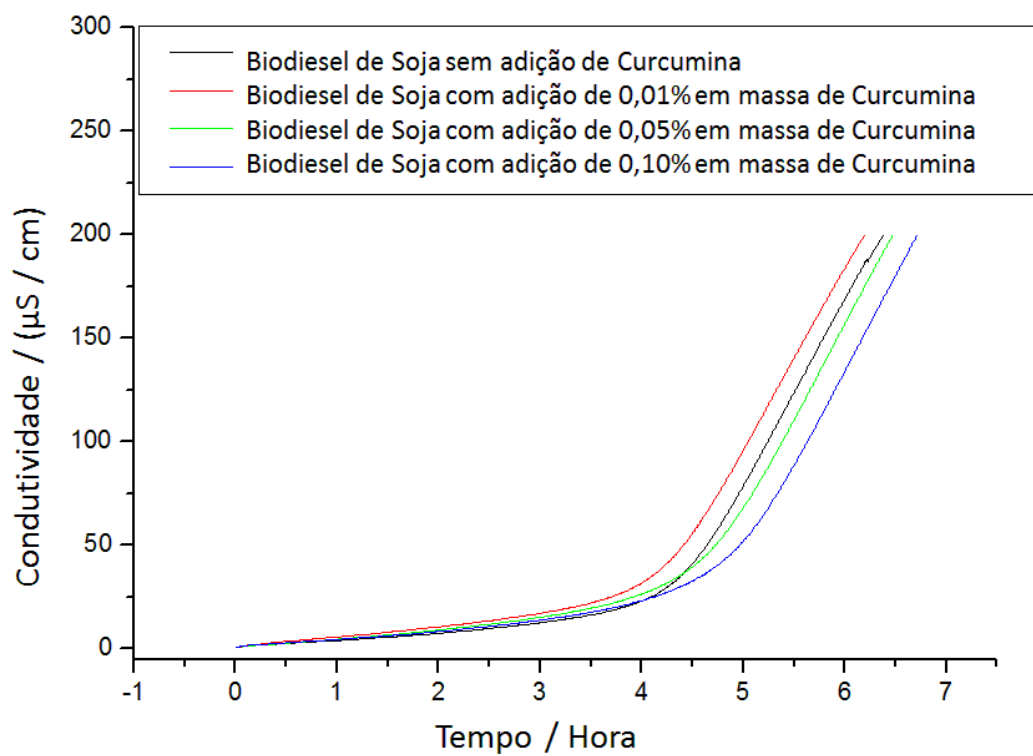


Figura 4.1.3.3: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja.

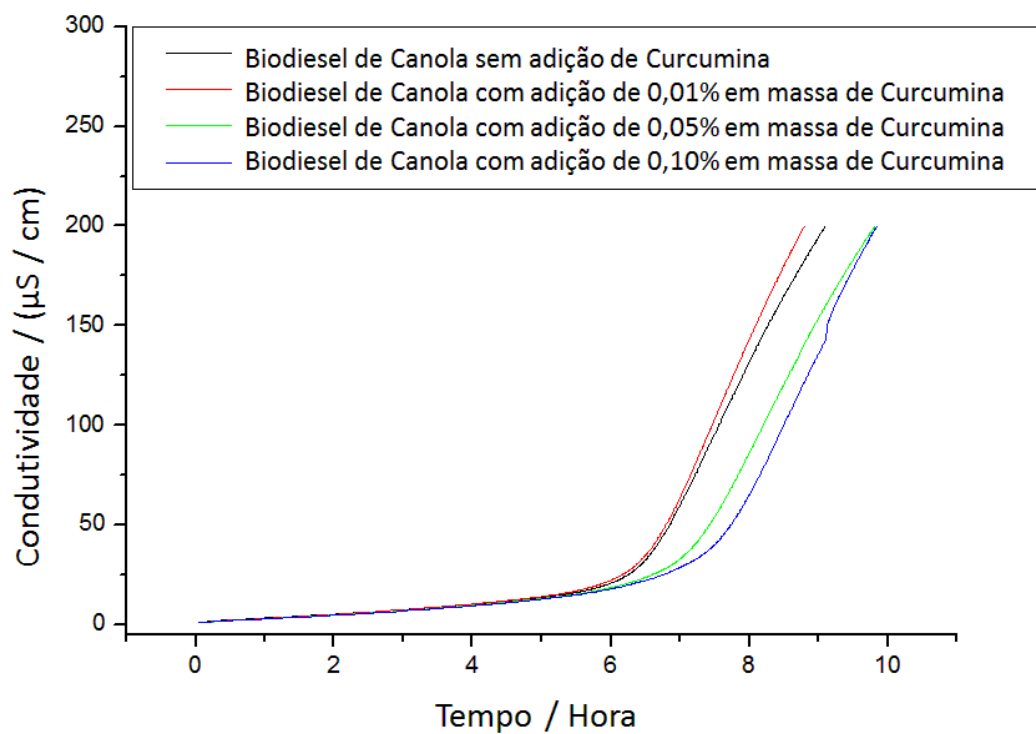


Figura 4.1.3.4: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de canola.

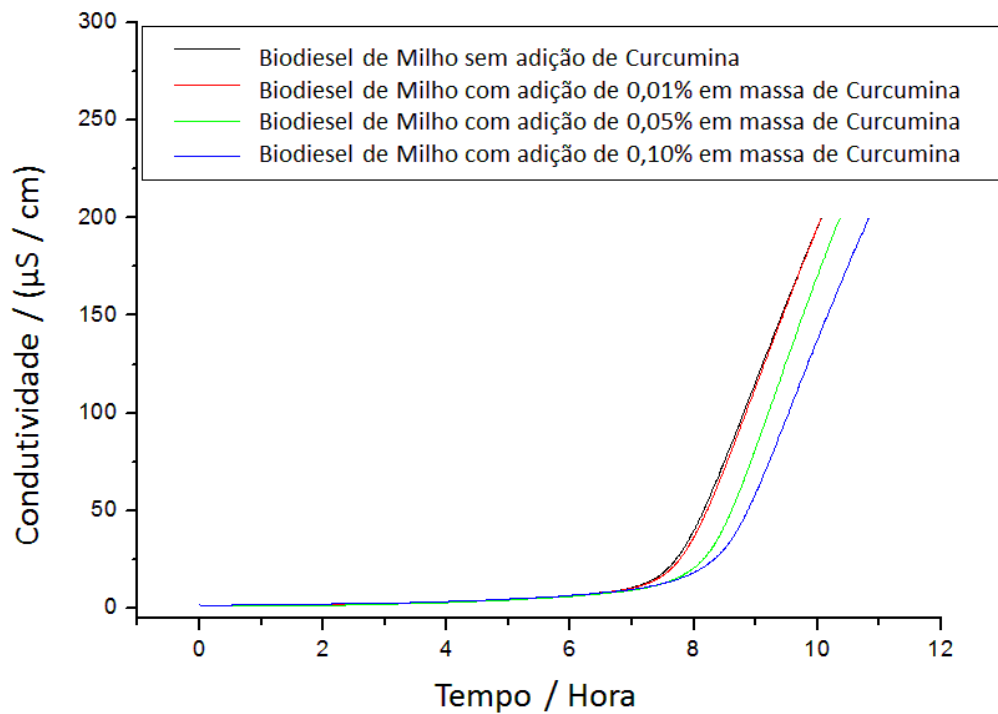


Figura 4.1.3.5: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de milho.

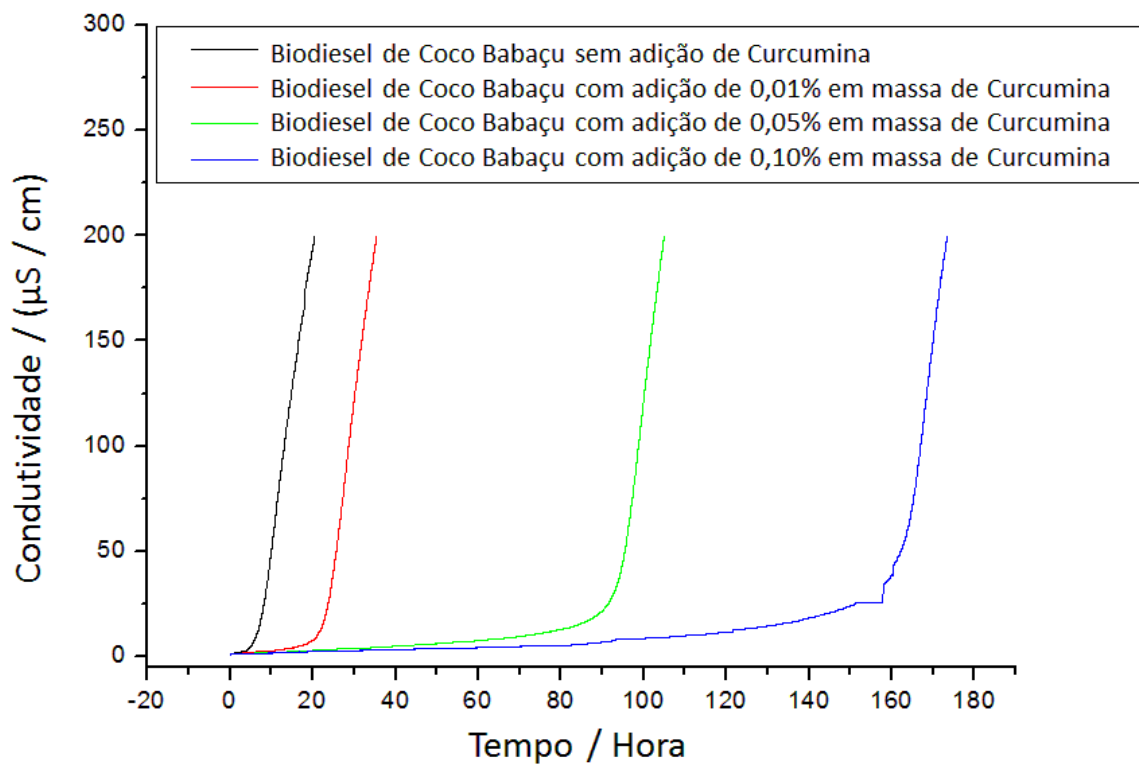


Figura 4.1.3.6: Gráfico da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de coco babaçu.

## 4.2 BIODIESEL

### 4.2.1 Tratamento Estatístico dos valores da Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis

Os valores das estabilidades oxidativas, ou períodos de indução, dos biodieseis aqui apresentados nas tabelas são médias de quadruplicatas realizadas para os biodieseis de óleo de girassol, soja, canola e milho e da duplicata do biodiesel de óleo de coco babaçu. Os períodos de indução foram obtidos nas temperaturas de 100, 110 e 120°C, sendo que em cada temperatura foram usados biodieseis sem curcumina e nas concentrações de 0,01; 0,05 e 0,10% em massa.

A fim de verificar se existem diferenças significativas entre as amostras de biodieseis nas diversas concentrações de curcumina, em cada temperatura estudada, foi feito o teste de Student independente para duas populações num intervalo de confiança de 95%.

O teste de Student, ou simplesmente teste t é um teste estatístico utilizado para se avaliar as diferenças entre as médias de dois grupos. Esse teste pode ser usado mesmo que se tenha poucas amostras, desde que seja admitido que as populações que deram origem às amostras tenham distribuição normal. O teste t é um teste de hipóteses onde consiste em estabelecer uma hipótese nula e, conseqüentemente uma hipótese alternativa. O valor de t é calculado de acordo com a Equação 4.2.1.1, para duas amostras independentes. Se o valor de t calculado for menor que o valor de t tabelado as médias não são significativamente diferentes.

$$t = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (\text{Equação 4.2.1.1}).$$

Onde  $X_1$  e  $X_2$  são as médias das amostras;  $S_1$  e  $S_2$  são as variâncias das amostras; e  $n_1$  e  $n_2$  são os números de amostras.

Outro parâmetro que serve para verificar se as médias das amostras são significativamente diferentes é o p valor, ou valor-p, que é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto aquela observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula. Quando esse valor é menor que  $\alpha$ , intervalo de confiança, as amostras são significativamente diferentes.

A Tabela 4.2.1.1 mostra os resultados obtidos para o biodiesel de óleo de girassol. Os resultados mostram que nas temperaturas de 100 e 110°C as médias das amostras do biodiesel de óleo de girassol sem curcumina e em todas as concentrações de curcumina estudadas são significativamente diferentes, pois em todos os casos os valores de t obtidos foram maiores que o de t tabelado, que nesse caso é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor-p foram menores que 0,05.

Na temperatura de 100°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de girassol de 1,26 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 10,19%.

Já a 110°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de girassol de 0,56 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 14,51%.

Tabela 4.2.1.1: Períodos de indução do biodiesel de óleo de girassol puro e com curcumina.

|                                                                                                             | Biodiesel de<br>Óleo de Girassol<br>sem curcumina<br>(BG00) | Biodiesel de<br>Óleo de Girassol<br>com 0,01% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BG01) | Biodiesel de<br>Óleo de Girassol<br>com 0,05% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BG05) | Biodiesel de<br>Óleo de Girassol<br>com 0,10% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BG10) |                           |         |          |                           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|----------|---------------------------|---------|
| Média a 100°C<br>/ hora                                                                                     | 8,09 ± 0,01                                                 | 8,22 ± 0,05                                                                         | 8,85 ± 0,02                                                                         | 9,35 ± 0,02                                                                         |                           |         |          |                           |         |
| Média a 110°C<br>/ hora                                                                                     | 3,86 ± 0,01                                                 | 3,89 ± 0,01                                                                         | 4,12 ± 0,02                                                                         | 4,42 ± 0,02                                                                         |                           |         |          |                           |         |
| Média a 120°C<br>/ hora                                                                                     | 1,95 ± 0,01                                                 | 1,98 ± 0,01                                                                         | 1,99 ± 0,01                                                                         | 2,15 ± 0,01                                                                         |                           |         |          |                           |         |
| Teste-t. <b>t<sub>crit</sub>=1,943</b> para 6 graus de liberdade com 95% de confiança ( <b>p&lt;0,05</b> ). |                                                             |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                           |         |          |                           |         |
| Temperatura                                                                                                 | 100°C                                                       |                                                                                     |                                                                                     | 110°C                                                                               | 120°C                     |         |          |                           |         |
|                                                                                                             | <b>t</b>                                                    | <b>p</b>                                                                            | Signif.                                                                             | <b>t</b>                                                                            | <b>p</b>                  | Signif. | <b>T</b> | <b>p</b>                  | Signif. |
| BG00<br>BG01                                                                                                | 5,80                                                        | 1,15×<br>10 <sup>-3</sup>                                                           | S                                                                                   | 5,42                                                                                | 1,63×<br>10 <sup>-3</sup> | S       | 2,40     | 5,32×<br>10 <sup>-2</sup> | N       |
| BG00<br>BG05                                                                                                | 64,27                                                       | 9,54×<br>10 <sup>-10</sup>                                                          | S                                                                                   | 28,48                                                                               | 1,24×<br>10 <sup>-7</sup> | S       | 4,32     | 4,96×<br>10 <sup>-2</sup> | S       |
| BG00<br>BG10                                                                                                | 138,03                                                      | 9,75×<br>10 <sup>-12</sup>                                                          | S                                                                                   | 47,47                                                                               | 5,86×<br>10 <sup>-9</sup> | S       | 28,28    | 1,29×<br>10 <sup>-7</sup> | S       |
| BG01<br>BG05                                                                                                | 24,40                                                       | 3,12×<br>10 <sup>-7</sup>                                                           | S                                                                                   | 21,61                                                                               | 6,40×<br>10 <sup>-7</sup> | S       | 1,63     | 1,54×<br>10 <sup>-1</sup> | N       |
| BG01<br>BG10                                                                                                | 45,61                                                       | 7,44×<br>10 <sup>-9</sup>                                                           | S                                                                                   | 41,06                                                                               | 1,40×<br>10 <sup>-8</sup> | S       | 18,28    | 1,73×<br>10 <sup>-6</sup> | S       |
| BG05<br>BG10                                                                                                | 34,30                                                       | 4,09×<br>10 <sup>-8</sup>                                                           | S                                                                                   | 21,13                                                                               | 7,32×<br>10 <sup>-7</sup> | S       | 16,20    | 3,53×<br>10 <sup>-6</sup> | S       |

BG00 representa o biodiesel de óleo de girassol sem adição de curcumina e BG01, BG05 e BG10 representa o biodiesel de óleo de girassol com a adição de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina respectivamente. **S** (de sim) indica que os resultados são significativamente diferentes; **N** (de não) indica que não são significativamente diferentes; **p** é o valor-p estatístico; Signif. = significativamente diferentes.

A Tabela 4.2.1.2 mostra os resultados estatísticos para o biodiesel de óleo de soja.

Tabela 4.2.1.2: Períodos de indução do biodiesel de óleo de soja puro e com curcumina.

|                                                                                                             | Biodiesel de<br>Óleo de Soja<br>sem curcumina<br>(BS00) | Biodiesel de<br>Óleo de Soja<br>com 0,01% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BS01) | Biodiesel de<br>Óleo de Soja<br>com 0,05% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BS05) | Biodiesel de<br>Óleo de Soja<br>com 0,10% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BS10) |                           |         |          |                           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|----------|---------------------------|---------|
| Média a 100°C<br>/ hora                                                                                     | 7,50 ± 0,36                                             | 8,82 ± 0,10                                                                     | 9.66 ± 0,06                                                                     | 9,83 ± 0,16                                                                     |                           |         |          |                           |         |
| Média a 110°C<br>/ hora                                                                                     | 4,25 ± 0,03                                             | 4,26 ± 0,06                                                                     | 4,55 ± 0,08                                                                     | 4,78 ± 0,05                                                                     |                           |         |          |                           |         |
| Média a 120°C<br>/ hora                                                                                     | 2,01 ± 0,02                                             | 2,01 ± 0,03                                                                     | 2,17 ± 0,03                                                                     | 2,18 ± 0,05                                                                     |                           |         |          |                           |         |
| Teste-t. <b>t<sub>crit</sub>=1,943</b> para 6 graus de liberdade com 95% de confiança ( <b>p&lt;0,05</b> ). |                                                         |                                                                                 |                                                                                 |                                                                                 |                           |         |          |                           |         |
| Temperatura                                                                                                 | 100°C                                                   |                                                                                 |                                                                                 | 110°C                                                                           | 120°C                     |         |          |                           |         |
|                                                                                                             | <b>t</b>                                                | <b>p</b>                                                                        | Signif.                                                                         | <b>t</b>                                                                        | <b>p</b>                  | Signif. | <b>t</b> | <b>p</b>                  | Signif. |
| BS00<br>BS01                                                                                                | 7,10                                                    | 3,93×<br>10 <sup>-4</sup>                                                       | S                                                                               | 0,30                                                                            | 7,78×<br>10 <sup>-1</sup> | N       | 0,41     | 6,95×<br>10 <sup>-1</sup> | N       |
| BS00<br>BS05                                                                                                | 11,86                                                   | 2,17×<br>10 <sup>-5</sup>                                                       | S                                                                               | 6,66                                                                            | 5,56×<br>10 <sup>-4</sup> | S       | 8,93     | 1,10×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BS00<br>BS10                                                                                                | 11,82                                                   | 2,22×<br>10 <sup>-5</sup>                                                       | S                                                                               | 18,23                                                                           | 1,75×<br>10 <sup>-6</sup> | S       | 6,67     | 5,51×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BS01<br>BS05                                                                                                | 14,28                                                   | 7,39×<br>10 <sup>-6</sup>                                                       | S                                                                               | 5,54                                                                            | 1,46×<br>10 <sup>-3</sup> | S       | 7,98     | 2,06×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BS01<br>BS10                                                                                                | 10,61                                                   | 4,13×<br>10 <sup>-5</sup>                                                       | S                                                                               | 13,32                                                                           | 1,11×<br>10 <sup>-5</sup> | S       | 6,15     | 8,46×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BS05<br>BS10                                                                                                | 1,89                                                    | 1,08×<br>10 <sup>-1</sup>                                                       | N                                                                               | 4,87                                                                            | 2,80×<br>10 <sup>-3</sup> | S       | 0,19     | 8,57×<br>10 <sup>-1</sup> | N       |

BS00 representa o biodiesel de óleo de soja sem adição de curcumina e BS01, BS05 e BS10 representa o biodiesel de óleo de soja com a adição de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina respectivamente. **S** (de sim) indica que os resultados são significativamente diferentes; **N** (de não) indica que não são significativamente diferentes; **p** é o valor-p estatístico; Signif. = significativamente diferentes.

A 100°C as médias das amostras de biodiesel de óleo de soja com 0,05 (BS05) e 0,10% em massa de curcumina (BS10) não são significativamente diferentes, pois nesse caso o valor de t obtido foi menor que o de t tabelado,

que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e o valor-p foi maior que 0,05.

Então, a 100°C, uma adição superior a 0,05% em massa de curcumina não proporciona mais efeito no retardamento da oxidação desse biodiesel. Com isso, a adição de 0,05% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de soja de 2,16 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 28,80%.

A 110°C as médias das amostras de biodiesel de óleo de soja sem curcumina (BS00) e com 0,01% em massa de curcumina (BS01) não são significativamente diferentes, pois nesse caso o valor de t obtido foi menor que o de t tabelado, que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e o valor-p foi maior que 0,05.

Então, a adição de 0,01% em massa de curcumina, a 110°C, não causa efeito no retardamento da oxidação desse biodiesel. Já a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução no biodiesel de óleo de soja de 0,53 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 12,47%.

Na temperatura de 120°C as médias das amostras de biodiesel de óleo de soja sem curcumina (BS00) e com 0,01% em massa de curcumina (BS01) não são significativamente diferentes, o mesmo é observado para as amostras de biodiesel de óleo de soja com 0,05 (BS05) e 0,10% massa de curcumina (BS10), pois em ambos os casos os valores de t obtidos foram menores que o de t tabelado, que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor-p foram maiores que 0,05.

Isso mostra que a 120°C somente é necessário à adição de 0,05% em massa de curcumina, pois inferior a essa concentração a curcumina não causa efeito no retardamento da oxidação do biodiesel de óleo de soja, e superior a essa concentração não é mais observado efeito no retardamento da oxidação desse biodiesel.

Com isso, nessa temperatura, a adição de 0,05% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de soja de 0,16 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 7,96%.

A Tabela 4.2.1.3 mostra os resultados estatísticos para o biodiesel de óleo de canola. Os resultados mostram que nas temperaturas de 100 e 110°C as médias das amostras do biodiesel de óleo de canola sem curcumina e em todas as concentrações de curcumina estudadas são significativamente diferentes, pois em todos os casos os valores de  $t$  obtidos foram maiores que o de  $t$  tabelado, que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor- $p$  foram menores que 0,05.

Na temperatura de 100°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de canola de 3,04 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 23,82%.

Já a 110°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de canola de 1,27 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 20,35%.

Na temperatura de 120°C as médias das amostras de biodiesel de óleo de canola sem curcumina (BC00) e com 0,01% em massa de curcumina (BC01) não são significativamente diferentes, pois nesse caso o valor de  $t$

obtido foi menor que o de t tabelado, que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e o valor-p foi maior que 0,05.

Tabela 4.2.1.3: Períodos de indução do biodiesel de óleo de canola puro e com curcumina.

|                                                                                                             | Biodiesel de<br>Óleo de Canola<br>sem curcumina<br>(BC00) | Biodiesel de<br>Óleo de Canola<br>com 0,01% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BC01) | Biodiesel de<br>Óleo de Canola<br>com 0,05% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BC05) | Biodiesel de<br>Óleo de Canola<br>com 0,10% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BC10) |                            |         |          |                           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------|----------|---------------------------|---------|
| Média a 100°C<br>/ hora                                                                                     | 12,76 ± 0,09                                              | 13,33 ± 0,14                                                                      | 14,82 ± 0,17                                                                      | 15,80 ± 0,23                                                                      |                            |         |          |                           |         |
| Média a 110°C<br>/ hora                                                                                     | 6,24 ± 0,01                                               | 6,42 ± 0,05                                                                       | 7,05 ± 0,03                                                                       | 7,51 ± 0,03                                                                       |                            |         |          |                           |         |
| Média a 120°C<br>/ hora                                                                                     | 3,04 ± 0,01                                               | 3,06 ± 0,04                                                                       | 3,38 ± 0,02                                                                       | 3,51 ± 0,05                                                                       |                            |         |          |                           |         |
| Teste-t. <b>t<sub>crit</sub>=1,943</b> para 6 graus de liberdade com 95% de confiança ( <b>p&lt;0,05</b> ). |                                                           |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                            |         |          |                           |         |
| Temperatura                                                                                                 | 100°C                                                     |                                                                                   |                                                                                   | 110°C                                                                             | 120°C                      |         |          |                           |         |
|                                                                                                             | <b>t</b>                                                  | <b>p</b>                                                                          | Signif.                                                                           | <b>t</b>                                                                          | <b>p</b>                   | Signif. | <b>t</b> | <b>p</b>                  | Signif. |
| BC00<br>BC01                                                                                                | 6,91                                                      | 4,53×<br>10 <sup>-4</sup>                                                         | S                                                                                 | 6,49                                                                              | 6,34×<br>10 <sup>-4</sup>  | S       | 1,13     | 3,03×<br>10 <sup>-1</sup> | N       |
| BC00<br>BC05                                                                                                | 21,14                                                     | 7,29×<br>10 <sup>-7</sup>                                                         | S                                                                                 | 55,12                                                                             | 2,39×<br>10 <sup>-9</sup>  | S       | 31,48    | 6,93×<br>10 <sup>-8</sup> | S       |
| BC00<br>BC10                                                                                                | 25,19                                                     | 2,58×<br>10 <sup>-7</sup>                                                         | S                                                                                 | 90,75                                                                             | 1,21×<br>10 <sup>-10</sup> | S       | 18,93    | 1,41×<br>10 <sup>-6</sup> | S       |
| BC01<br>BC05                                                                                                | 13,37                                                     | 1,08×<br>10 <sup>-5</sup>                                                         | S                                                                                 | 20,55                                                                             | 8,64×<br>10 <sup>-7</sup>  | S       | 13,75    | 9,21×<br>10 <sup>-6</sup> | S       |
| BC01<br>BC10                                                                                                | 18,70                                                     | 1,51×<br>10 <sup>-6</sup>                                                         | S                                                                                 | 36,12                                                                             | 3,00×<br>10 <sup>-8</sup>  | S       | 13,90    | 8,64×<br>10 <sup>-6</sup> | S       |
| BC05<br>BC10                                                                                                | 6,93                                                      | 4,47×<br>10 <sup>-4</sup>                                                         | S                                                                                 | 25,41                                                                             | 2,45×<br>10 <sup>-7</sup>  | S       | 5,10     | 2,22×<br>10 <sup>-3</sup> | S       |

BC00 representa o biodiesel de óleo de canola sem adição de curcumina e BC01, BC05 e BC10 representa o biodiesel de óleo de canola com a adição de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina respectivamente. S (de sim) indica que os resultados são significativamente diferentes; N (de não) indica que não são significativamente diferentes; p é o valor-p estatístico; Signif. = significativamente diferentes.

Isso mostra que a adição de 0,01% em massa de curcumina no biodiesel de óleo de canola não causa efeito no retardamento de sua oxidação, a 120°C. No entanto a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento do período de indução do biodiesel de óleo de canola de 0,47 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 15,46%.

A Tabela 4.2.1.4 mostra os resultados estatísticos para o biodiesel de óleo de milho. Os resultados mostram que na temperatura de 120°C as médias das amostras do biodiesel de óleo de milho sem curcumina e em todas as concentrações de curcumina estudadas são significativamente diferentes, pois em todos os casos os valores de *t* obtidos foram maiores que o de *t* tabelado, que é 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor-*p* foram menores que 0,05.

Sendo que nessa temperatura a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de milho de 0,35 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 9,56%.

Nas temperaturas de 100 e 110°C as médias das amostras do biodiesel de óleo de milho sem curcumina (BM00) e com 0,01% em massa de curcumina (BM01) não são significativamente diferentes, pois os valores de *t* obtidos foram menores que os de *t* tabelado, que é de 1,943 para 6 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor-*p* foram maiores que 0,05.

Isso mostra que a adição de 0,01% em massa de curcumina no biodiesel de óleo de milho nas temperaturas de 100 e 110°C não causa efeito no retardamento da oxidação desses biodieseis.

Tabela 4.2.1.4: Períodos de indução do biodiesel de óleo de milho puro e com curcumina.

|                                                                                                             | Biodiesel de<br>Óleo de Milho<br>sem curcumina<br>(BM00) | Biodiesel de<br>Óleo de Milho<br>com 0,01% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BM01) | Biodiesel de<br>Óleo de Milho<br>com 0,05% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BM05) | Biodiesel de<br>Óleo de Milho<br>com 0,10% em<br>massa de<br>curcumina<br>(BM10) |                           |         |          |                           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|----------|---------------------------|---------|
| Média a 100°C<br>/ hora                                                                                     | 16,47 ± 0,09                                             | 16,51 ± 0,13                                                                     | 18,03 ± 0,11                                                                     | 18,51 ± 0,14                                                                     |                           |         |          |                           |         |
| Média a 110°C<br>/ hora                                                                                     | 7,69 ± 0,11                                              | 7,73 ± 0,06                                                                      | 8,07 ± 0,14                                                                      | 8,41 ± 0,13                                                                      |                           |         |          |                           |         |
| Média a 120°C<br>/ hora                                                                                     | 3,66 ± 0,04                                              | 3,75 ± 0,05                                                                      | 3,98 ± 0,03                                                                      | 4,01 ± 0,06                                                                      |                           |         |          |                           |         |
| Teste-t. <b>t<sub>crit</sub>=1,943</b> para 6 graus de liberdade com 95% de confiança ( <b>p&lt;0,05</b> ). |                                                          |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                  |                           |         |          |                           |         |
| Temperatura                                                                                                 | 100°C                                                    |                                                                                  |                                                                                  | 110°C                                                                            | 120°C                     |         |          |                           |         |
|                                                                                                             | <b>t</b>                                                 | <b>p</b>                                                                         | Signif.                                                                          | <b>t</b>                                                                         | <b>p</b>                  | Signif. | <b>t</b> | <b>p</b>                  | Signif. |
| BM00<br>BM01                                                                                                | 0,47                                                     | 6,53×<br>10 <sup>-1</sup>                                                        | N                                                                                | 0,61                                                                             | 5,67×<br>10 <sup>-1</sup> | N       | 2,82     | 3,02×<br>10 <sup>-2</sup> | S       |
| BM00<br>BM05                                                                                                | 22,65                                                    | 4,85×<br>10 <sup>-7</sup>                                                        | S                                                                                | 4,30                                                                             | 5,10×<br>10 <sup>-3</sup> | S       | 13,46    | 1,04×<br>10 <sup>-5</sup> | S       |
| BM00<br>BM10                                                                                                | 24,47                                                    | 3,06×<br>10 <sup>-7</sup>                                                        | S                                                                                | 8,47                                                                             | 1,48×<br>10 <sup>-4</sup> | S       | 11,69    | 2,36×<br>10 <sup>-5</sup> | S       |
| BM01<br>BM05                                                                                                | 17,66                                                    | 2,12×<br>10 <sup>-6</sup>                                                        | S                                                                                | 4,51                                                                             | 4,04×<br>10 <sup>-3</sup> | S       | 7,52     | 2,87×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BM01<br>BM10                                                                                                | 20,41                                                    | 9,00×<br>10 <sup>-7</sup>                                                        | S                                                                                | 4,49                                                                             | 7,81×<br>10 <sup>-5</sup> | S       | 7,86     | 2,24×<br>10 <sup>-4</sup> | S       |
| BM05<br>BM10                                                                                                | 5,37                                                     | 1,71×<br>10 <sup>-3</sup>                                                        | S                                                                                | 3,57                                                                             | 1,17×<br>10 <sup>-2</sup> | S       | 2,50     | 4,68×<br>10 <sup>-2</sup> | S       |

BM00 representa o biodiesel de óleo de milho sem adição de curcumina e BM01, BM05 e BM10 representa o biodiesel de óleo de milho com a adição de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina respectivamente. S (de sim) indica que os resultados são significativamente diferentes; N (de não) indica que não são significativamente diferentes; p é o valor-p estatístico; Signif. = significativamente diferentes.

Com isso, a 100°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de milho

de 2,04 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 12,39%.

Já a 110°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de milho de 0,72 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em 9,36%.

A Tabela 4.2.1.5 mostra os resultados estatísticos para o biodiesel de coco babaçu. Os resultados mostram que nas temperaturas de 100, 110 e 120°C as médias das amostras do biodiesel de óleo de coco babaçu sem curcumina e em todas as concentrações de curcumina estudadas são significativamente diferentes, pois em todos os casos os valores de  $t$  obtidos foram maiores que o de  $t$  tabelado, que nesse caso é 2,920 para 2 graus de liberdade num nível de confiança de 95%, e os valor- $p$  foram menores que 0,05.

A 100°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de coco babaçu de 286,69 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em  $2,15 \times 10^3\%$ .

Já a 110°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de coco babaçu de 147,16 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em  $1,79 \times 10^3\%$ .

E a 120°C a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona um aumento no período de indução do biodiesel de óleo de coco babaçu de 65,76 horas, ou seja, a curcumina, nessa concentração, aumenta o valor da estabilidade oxidativa desse biodiesel em  $1,47 \times 10^3\%$ .

Tabela 4.2.1.5: Períodos de indução do biodiesel de óleo de coco babaçu puro e com curcumina.

|                                                                                                             | Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu sem curcumina (BCB00) | Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,01% em massa de curcumina (BCB01) | Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,05% em massa de curcumina (BCB05) | Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,10% em massa de curcumina (BCB10) |                       |         |                      |                       |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------|----------------------|-----------------------|---------|
| Média a 100°C / hora                                                                                        | 13,31 ± 0,08                                           | 52,54 ± 0,04                                                             | 209,90 ± 0,96                                                            | >300                                                                     |                       |         |                      |                       |         |
| Média a 110°C / hora                                                                                        | 8,21 ± 0,08                                            | 22,61 ± 0,52                                                             | 92,36 ± 0,23                                                             | 155,37 ± 0,12                                                            |                       |         |                      |                       |         |
| Média a 120°C / hora                                                                                        | 4,47 ± 0,02                                            | 9,65 ± 0,02                                                              | 39,69 ± 0,01                                                             | 70,23 ± 0,38                                                             |                       |         |                      |                       |         |
| Teste-t. <b>t<sub>crit</sub>=2,920</b> para 2 graus de liberdade com 95% de confiança ( <b>p&lt;0,05</b> ). |                                                        |                                                                          |                                                                          |                                                                          |                       |         |                      |                       |         |
| Temperatura                                                                                                 | 100°C                                                  |                                                                          |                                                                          | 110°C                                                                    | 120°C                 |         |                      |                       |         |
|                                                                                                             | <b>t</b>                                               | <b>p</b>                                                                 | Signif.                                                                  | <b>t</b>                                                                 | <b>p</b>              | Signif. | <b>t</b>             | <b>p</b>              | Signif. |
| BCB00<br>BCB01                                                                                              | 626,26                                                 | 2,55×10 <sup>-6</sup>                                                    | S                                                                        | 38,42                                                                    | 6,77×10 <sup>-4</sup> | S       | 2,44×10 <sup>2</sup> | 1,68×10 <sup>-5</sup> | S       |
| BCB00<br>BCB05                                                                                              | 288,17                                                 | 1,20×10 <sup>-5</sup>                                                    | S                                                                        | 4,92×10 <sup>2</sup>                                                     | 4,12×10 <sup>-6</sup> | S       | 1,95×10 <sup>3</sup> | 2,62×10 <sup>-7</sup> | S       |
| BCB00<br>BCB10                                                                                              | 5,21×10 <sup>3</sup>                                   | 3,68×10 <sup>-8</sup>                                                    | S                                                                        | 1,41×10 <sup>3</sup>                                                     | 5,00×10 <sup>-7</sup> | S       | 2,43×10 <sup>2</sup> | 1,69×10 <sup>-5</sup> | S       |
| BCB01<br>BCB05                                                                                              | 231,19                                                 | 1,87×10 <sup>-5</sup>                                                    | S                                                                        | 1,73×10 <sup>2</sup>                                                     | 6,40×10 <sup>-7</sup> | S       | 1,67×10 <sup>3</sup> | 3,60×10 <sup>-7</sup> | S       |
| BCB01<br>BCB10                                                                                              | 8,24×10 <sup>3</sup>                                   | 1,47×10 <sup>-8</sup>                                                    | S                                                                        | 3,49×10 <sup>2</sup>                                                     | 8,18×10 <sup>-6</sup> | S       | 2,24×10 <sup>2</sup> | 1,99×10 <sup>-5</sup> | S       |
| BCB05<br>BCB10                                                                                              | 132,50                                                 | 5,70×10 <sup>-5</sup>                                                    | S                                                                        | 3,47×10 <sup>2</sup>                                                     | 8,27×10 <sup>-6</sup> | S       | 1,13×10 <sup>2</sup> | 7,83×10 <sup>-5</sup> | S       |

BCB00 representa o biodiesel de óleo de coco babaçu sem adição de curcumina e BCB01, BCB05 e BCB10 representa o biodiesel de óleo de coco babaçu com a adição de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina respectivamente. **S** (de sim) indica que os resultados são significativamente diferentes; **N** (de não) indica que não são significativamente diferentes; **p** é o valor-p estatístico; Signif. = significativamente diferentes.

## 4.2.2 Influência da Composição Química na Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis

Os valores da estabilidade oxidativa, ou períodos de indução, dos biodieseis foram obtidos pelo método Rancimat de acordo com a norma padrão (EN 14112, 2003), que estabelece uma temperatura fixa de 110°C num fluxo de ar com vazão de 10 litros por hora. Além da norma padrão, também foram medidos os períodos de indução dos biodieseis nas temperaturas de 100 e 120°C no mesmo fluxo de ar. Com isso, os períodos de indução dos biodieseis sem adição de curcumina e nas concentrações de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa de curcumina, nas temperaturas de 100, 110 e 120°C foram obtidos no intuito de realizar um estudo cinético, como mostra a Tabela 4.2.2.1.

Tabela 4.2.2.1: Período de Indução (PI) dos biodieseis.

|                                | PI sem curcumina<br>/ hora |                                 |                   | PI com 0,01% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                  |                   | PI com 0,05% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                  |                    | PI com 0,10% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                   |                    |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Temperatura<br>/ °C            | 100                        | <b>110*</b>                     | 120               | 100                                             | <b>110*</b>                      | 120               | 100                                             | <b>110*</b>                      | 120                | 100                                             | <b>110*</b>                       | 120                |
| Biodiesel de<br>Girassol       | 8,09<br>±<br>0,01          | <b>3,86</b><br>±<br><b>0,01</b> | 1,95<br>±<br>0,01 | 8,22<br>±<br>0,05                               | <b>3,89</b><br>±<br><b>0,01</b>  | 1,98<br>±<br>0,01 | 8,85<br>±<br>0,02                               | <b>4,12</b><br>±<br><b>0,02</b>  | 1,99<br>±<br>0,01  | 9,35<br>±<br>0,02                               | <b>4,42</b><br>±<br><b>0,02</b>   | 2,15<br>±<br>0,01  |
| Biodiesel de<br>Soja           | 7,50<br>±<br>0,36          | <b>4,25</b><br>±<br><b>0,03</b> | 2,01<br>±<br>0,02 | 8,82<br>±<br>0,10                               | <b>4,26</b><br>±<br><b>0,06</b>  | 2,01<br>±<br>0,03 | 9,66<br>±<br>0,06                               | <b>4,55</b><br>±<br><b>0,08</b>  | 2,17<br>±<br>0,03  | 9,83<br>±<br>0,16                               | <b>4,78</b><br>±<br><b>0,05</b>   | 2,18<br>±<br>0,05  |
| Biodiesel de<br>Canola         | 12,76<br>±<br>0,09         | <b>6,24</b><br>±<br><b>0,01</b> | 3,04<br>±<br>0,01 | 13,33<br>±<br>0,14                              | <b>6,42</b><br>±<br><b>0,05</b>  | 3,06<br>±<br>0,04 | 14,82<br>±<br>0,17                              | <b>7,05</b><br>±<br><b>0,03</b>  | 3,38<br>±<br>0,02  | 15,80<br>±<br>0,23                              | <b>7,51</b><br>±<br><b>0,03</b>   | 3,51<br>±<br>0,05  |
| Biodiesel de<br>Milho          | 16,47<br>±<br>0,09         | <b>7,69</b><br>±<br><b>0,11</b> | 3,66<br>±<br>0,04 | 16,51<br>±<br>0,11                              | <b>7,73</b><br>±<br><b>0,06</b>  | 3,75<br>±<br>0,05 | 18,03<br>±<br>0,11                              | <b>8,07</b><br>±<br><b>0,14</b>  | 3,98<br>±<br>0,03  | 18,51<br>±<br>0,14                              | <b>8,41</b><br>±<br><b>0,13</b>   | 4,06<br>±<br>0,06  |
| Biodiesel de<br>Coco<br>Babaçu | 13,31<br>±<br>0,08         | <b>8,21</b><br>±<br><b>0,08</b> | 4,47<br>±<br>0,02 | 52,54<br>±<br>0,04                              | <b>22,61</b><br>±<br><b>0,52</b> | 9,65<br>±<br>0,02 | 209,90<br>±<br>0,96                             | <b>92,36</b><br>±<br><b>0,23</b> | 39,69<br>±<br>0,01 | >300                                            | <b>155,37</b><br>±<br><b>0,12</b> | 70,23<br>±<br>0,38 |

\* Dados em negrito são referentes às determinações feitas na temperatura prevista pelo método padrão.

Os resultados obtidos utilizando a técnica rancimat, apresentam um baixo desvio padrão, de uma maneira geral, para todas as amostras analisadas,

mostrando que a técnica é precisa, evidenciando uma ótima repetibilidade dos resultados.

De acordo com os resultados expostos na Tabela 4.2.2.1, para a determinação do período de indução dos biodieseis conforme o método padrão, resultados apresentados em negrito, à ordem crescente da estabilidade oxidativa para os biodieseis dos óleos estudados é: **girassol < soja < canola < milho < coco babaçu**. Essa ordem pode ser entendida comparando-se as Tabelas 4.2.2.1 e 4.2.2.2.

Tabela 4.2.2.2: Composição dos principais ácidos graxos de alguns óleos vegetais (Rinaldi et al, 2007).

| Óleo           | Composição em ácidos graxos (% em massa) |         |       |         |         |         |         |         |        |
|----------------|------------------------------------------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|                | C08:0                                    | C10:0   | C12:0 | C14:0   | C16:0   | C18:0   | C18:1   | C18:2   | C18:3  |
| Canola         | -                                        | -       | -     | -       | 1,5-6   | 1-2,5   | 52-66,9 | 16,1-31 | 6,4-14 |
| Coco<br>Babaçu | 2,6-7,3                                  | 1,2-7,6 | 44-45 | 15-16,5 | 5,8-8,5 | 2,5-5,5 | 12-16   | 1,4-2,8 | -      |
| Girassol       | -                                        | -       | -     | -       | 3,6-6,5 | 1,3-3   | 14-43   | 44-68   | -      |
| Milho          | -                                        | -       | -     | -       | 7       | 3       | 43      | 39      | -      |
| Soja           | -                                        | -       | -     | -       | 2,3-11  | 2,4-6   | 23,5-31 | 49-51,5 | 2-10,5 |

É observado que o biodiesel de óleo de girassol apresenta menor período de indução quando comparado ao de biodiesel de óleo de soja. O menor período de indução do biodiesel de óleo de girassol ao biodiesel de óleo de soja deve ser provavelmente porque ele contém em sua composição maior quantidade de ácido C18:2 (44-68%) que o de soja (49-51,1%), que são mais susceptíveis a oxidação por apresentar duas duplas ligações, e também por possuir menor quantidade de ácido C16:0 (3,6-6,5%) em relação à soja (2,3-11%) que são menos susceptíveis a oxidação por não apresentar ligações duplas.

Já o maior período de indução do biodiesel de óleo de canola quando comparado ao biodiesel de óleo de soja deve ser por que ele apresenta quase a metade de C18:2 (16,1-31%) em relação ao de soja (49-51,1%), que é um ácido mais fácil de oxidar por possuir duas duplas, e mais que o dobro de ácido C18:1 (52-66,9 e 23,5-31%, girassol e soja respectivamente), que são menos propício a oxidação que o ácido C18:2, por apresentar uma dupla ligação a menos.

O fato do biodiesel de óleo de milho ter maior período de indução que o biodiesel de óleo de canola, mesmo o biodiesel de óleo de milho apresentando menor quantidade de C18:1 (43 e 52-66,9%, milho e canola respectivamente) e maior quantidade de C18:2 (39 e 16,1-31%, milho e canola respectivamente), deve ser pelo fato do biodiesel de óleo de canola apresentar uma quantidade significativa de ácido C18:3 (6,4-14%), que é um ácido que apresenta três duplas ligações tornando-se o mais propício a oxidação, coisa que o biodiesel de óleo de milho não apresenta em sua composição.

Já o maior período de indução apresentado pelo biodiesel de óleo de coco babaçu quando comparado aos demais biodieseis estudados, deve ser pelo fato do mesmo apresentar em sua composição em maior quantidade os ácidos graxos saturados, principalmente o C12:0 (44-45%), que são ácidos sem a presença de ligações duplas ou triplas tornando-os mais difíceis de se oxidar.

#### **4.2.3 Influência da Temperatura e da Concentração de Curcumina na Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis**

Com o objetivo de mostrar visualmente a influência da temperatura e da concentração de aditivo no valor da estabilidade oxidativa dos biodieseis, foram feitos gráficos de período de indução versus concentração de aditivo

para cada temperatura estudada, como mostram as Figuras 4.2.3.1(biodiesel de óleo de girassol), 4.2.3.2 (biodiesel de óleo de soja), 4.2.3.3 (biodiesel de óleo de canola), 4.2.3.4 (biodiesel de óleo de milho) e 4.2.3.5 (biodiesel de óleo de coco babaçu).

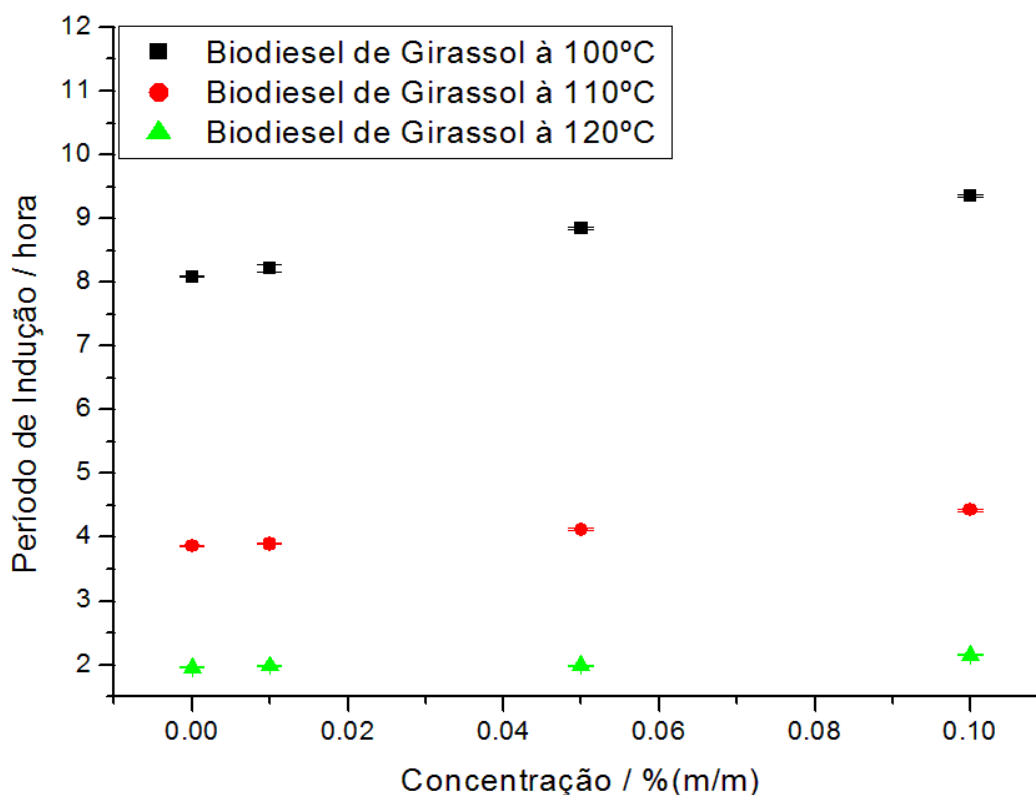


Figura 4.2.3.1: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de girassol versus concentração de curcumina.

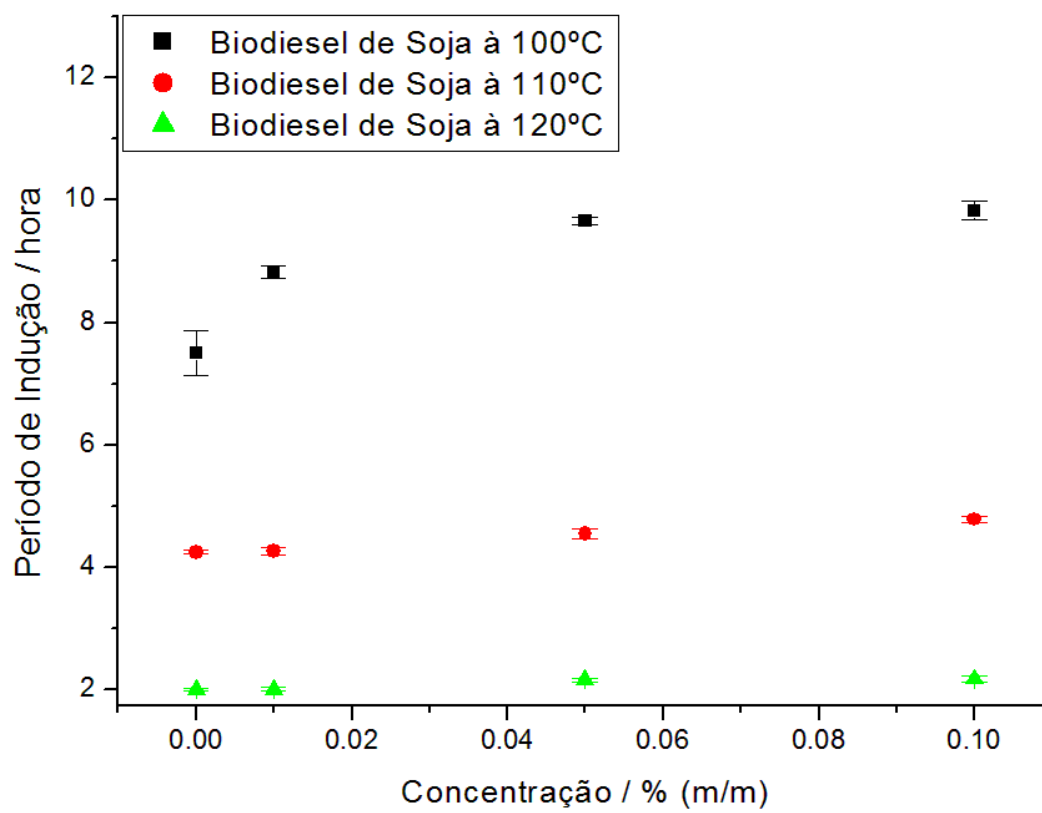


Figura 4.2.3.2: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de soja versus concentração de curcumina.

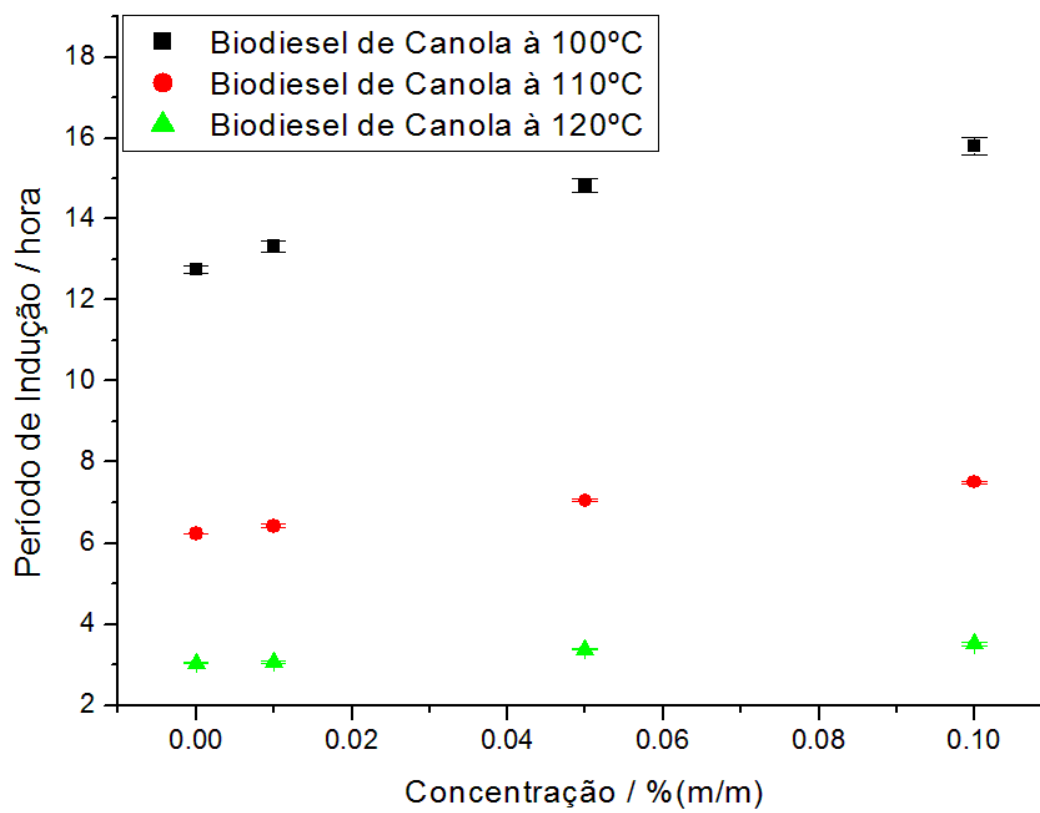


Figura 4.2.3.3: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de canola versus concentração de curcumina.

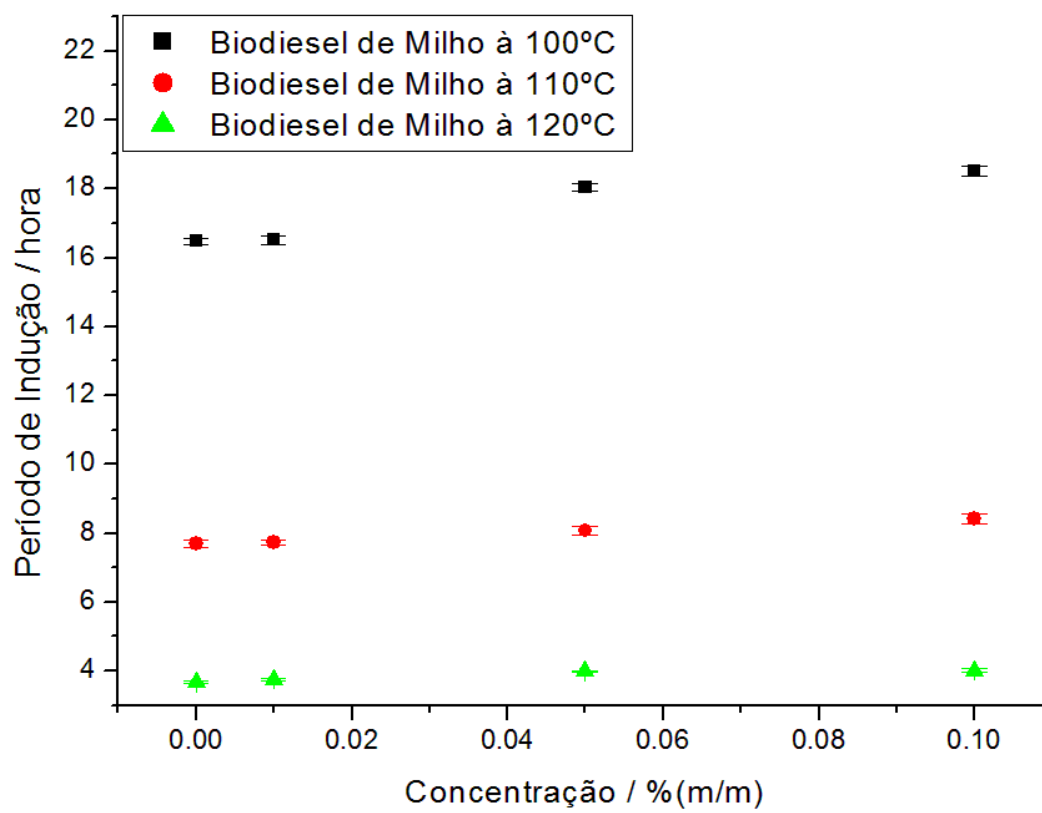


Figura 4.2.3.4: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de milho versus concentração de curcumina.

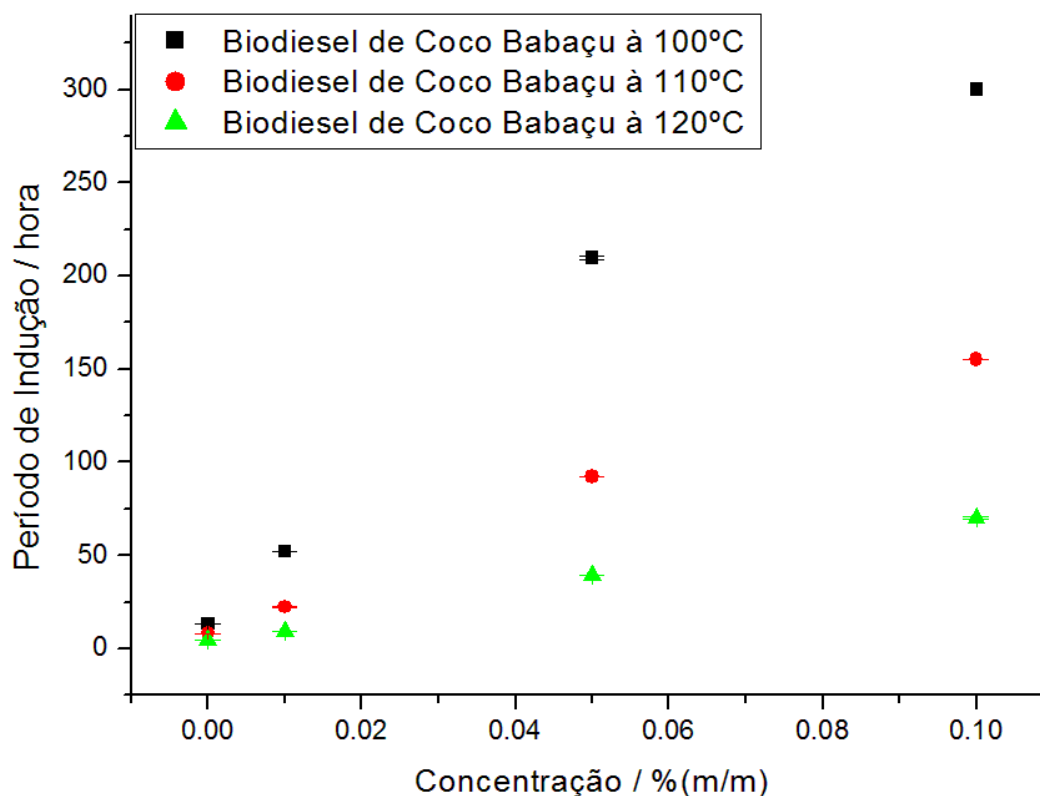


Figura 4.2.3.5: Período de indução (PI) do biodiesel de óleo de coco babaçu versus concentração de curcumina.

De acordo com as Figuras de 4.2.3.1 a 4.2.3.5, como era esperado, há um aumento no período de indução dos biodieseis com a diminuição da temperatura, pois com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética média das moléculas e consequentemente o número de colisões efetivas entre elas. E o aumento do número de colisões acarreta no aumento da velocidade de reação, com isso mais rápida é a reação de oxidação do biodiesel.

Também se nota que o período de indução aumenta em função do aumento da concentração de curcumina, pois quanto maior sua concentração haverá mais espécies ativa para promover o retardamento da oxidação.

## 4.2.4 Cinética de Retardamento da Oxidação de Biodieseis pela Adição de Curcumina

### 4.2.4.1 Determinação das Constantes de Velocidade da Reação

Uma reação de primeira ordem, Equação 4.2.4.1.1, é aquela em que a velocidade da reação química é diretamente proporcional à concentração de um reagente (Levine, 2002). Ou seja, apresenta uma relação linear entre  $\ln[\text{Concentração}]$  versus o tempo, isso porque, a  $[\text{Concentração}]_{\text{crit}}$  é uma constante. A inclinação da reta será a constante da velocidade de primeira ordem,  $k$ , expressa em unidades de tempo<sup>-1</sup>.

$$\ln[\text{Concentração}] = -kt + \ln[\text{Concentração}]_{\text{crit}} \text{ (Equação 4.2.4.1.1).}$$

Onde:  $[\text{Concentração}]$  é a concentração de aditivo;  $k$  é a constante de velocidade;  $[\text{Concentração}]_{\text{crit}}$  é a concentração crítica, à concentração de aditivo abaixo da qual não se observa nenhum efeito sobre a oxidação do biodiesel.

Neste caso, em particular, trabalha-se com a concentração de curcumina que indica a diminuição da concentração da substância que é oxidada, biodiesel.

A fim de observar se a reação de retardamento da oxidação dos biodieseis pela adição de curcumina obedece a lei de velocidade de primeira ordem, segundo os experimentos realizados, foi construído um gráfico do logaritmo natural da concentração de aditivo versus o período de indução, PI, como mostram as Figuras de 4.2.4.1.1 a 4.2.4.1.5, para os biodieseis de óleo de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu respectivamente, nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

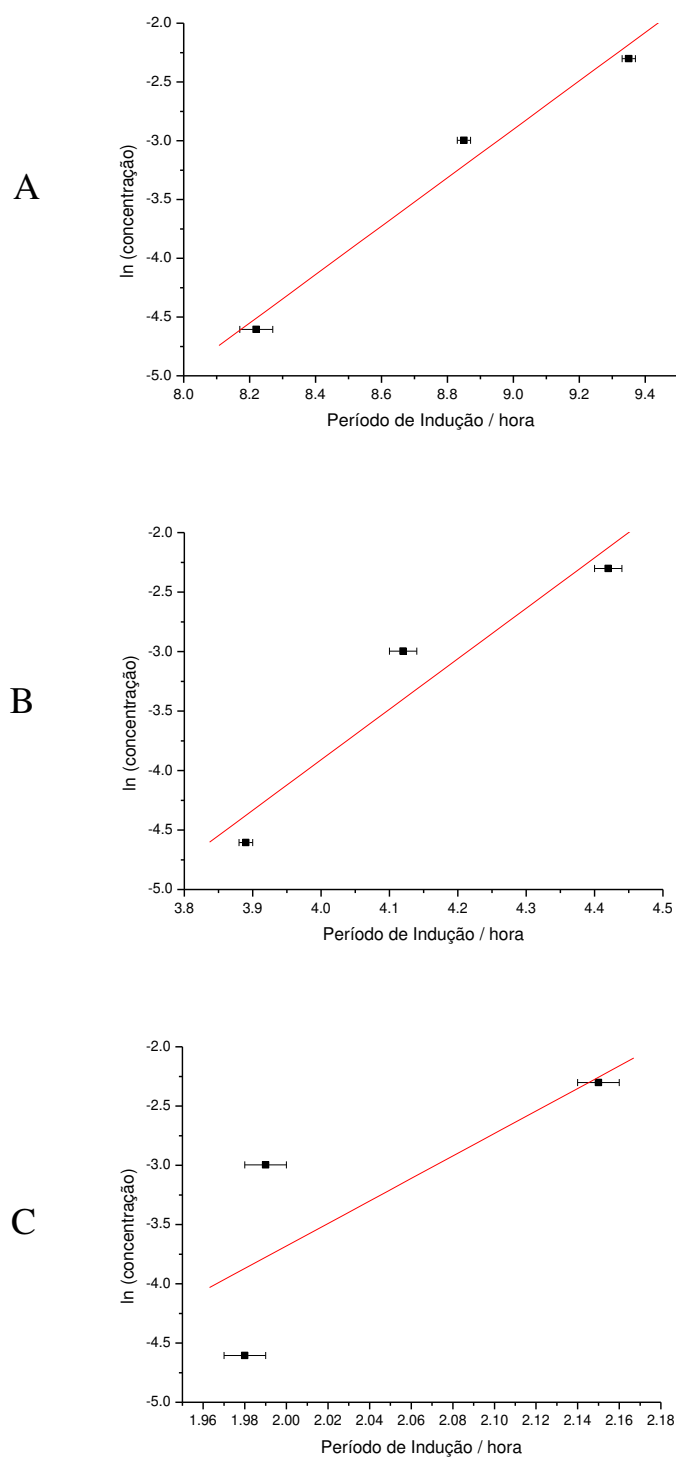


Figura 4.2.4.1.1: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de girassol (A)  $Y=2,06X-21,44$ , (B)  $Y=4,24X-20,88$  e (C)  $Y=9,50X-22,67$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.

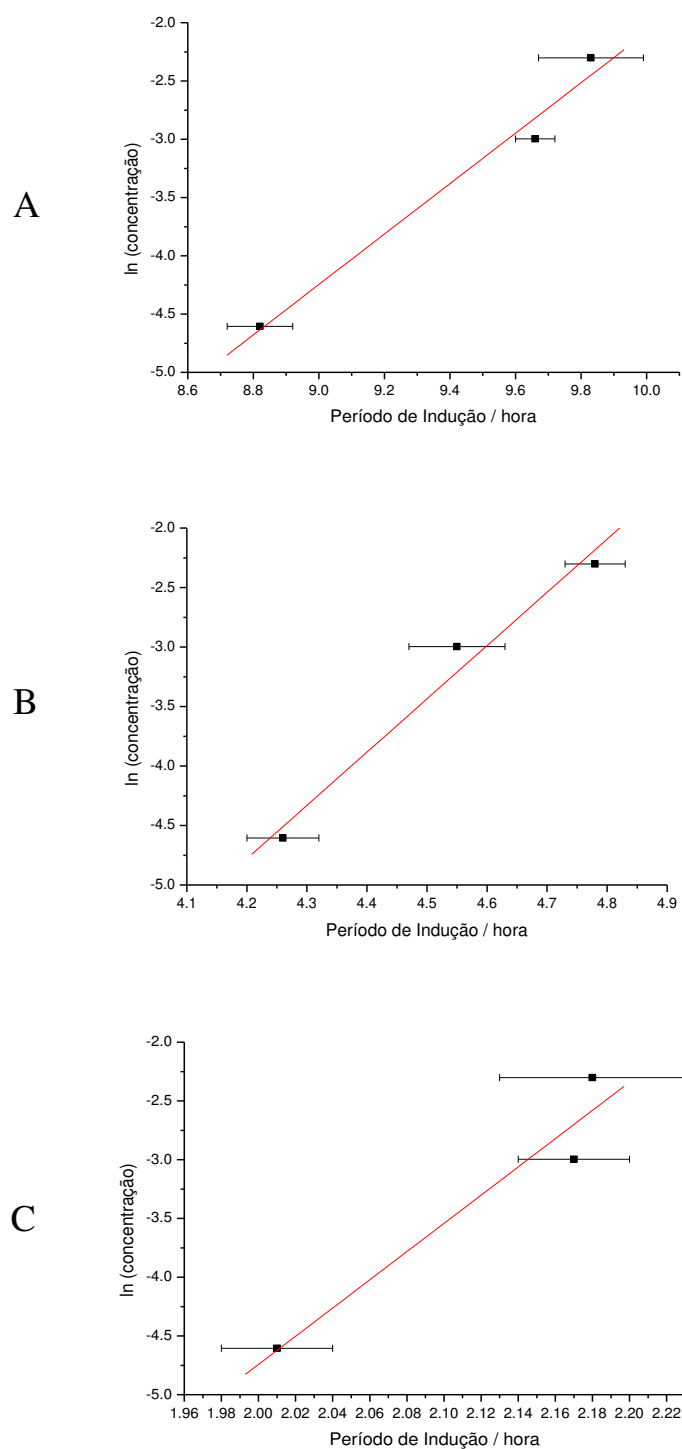


Figura 4.2.4.1.2: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de soja (A)  $Y=2,16X-23,71$ , (B)  $Y=4,48X-23,58$  e (C)  $Y=12,01X-28,77$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.

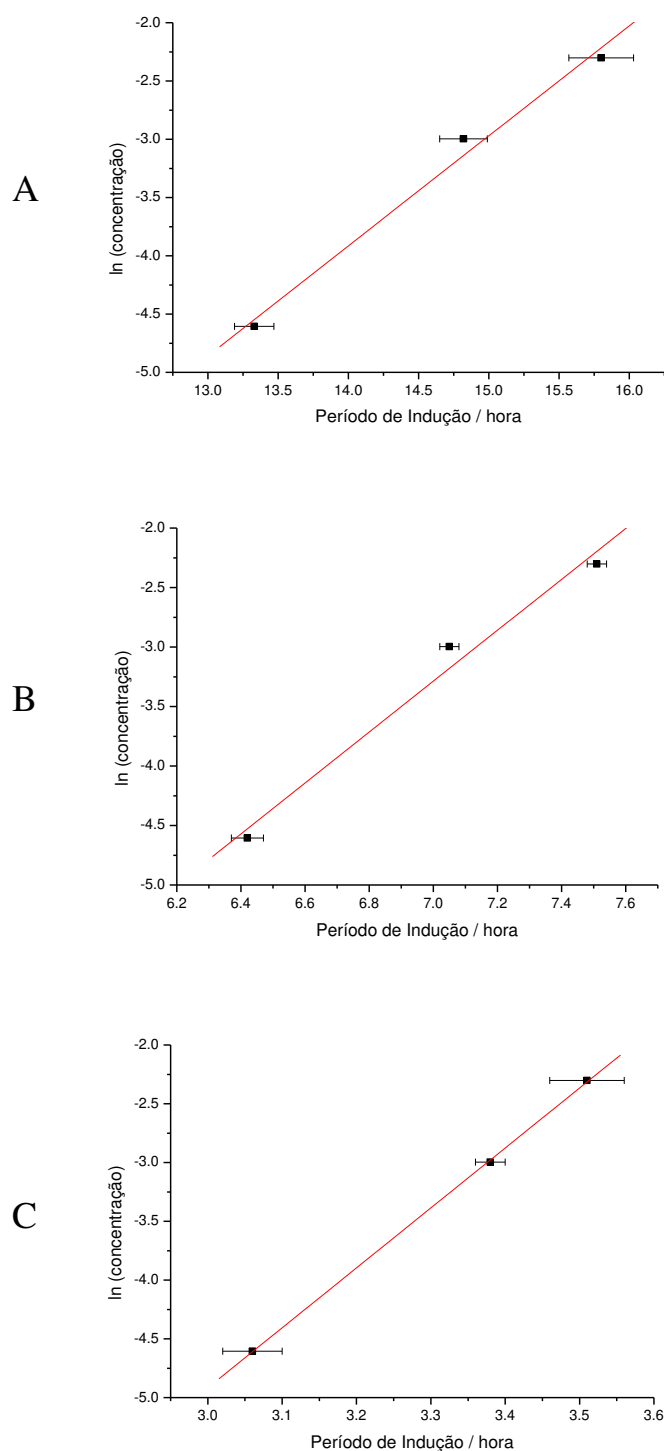


Figura 4.2.4.1.3: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de canola (A)  $Y=0,94X-17,14$ , (B)  $Y=2,14X-18,26$  e (C)  $Y=5,10X-20,22$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.

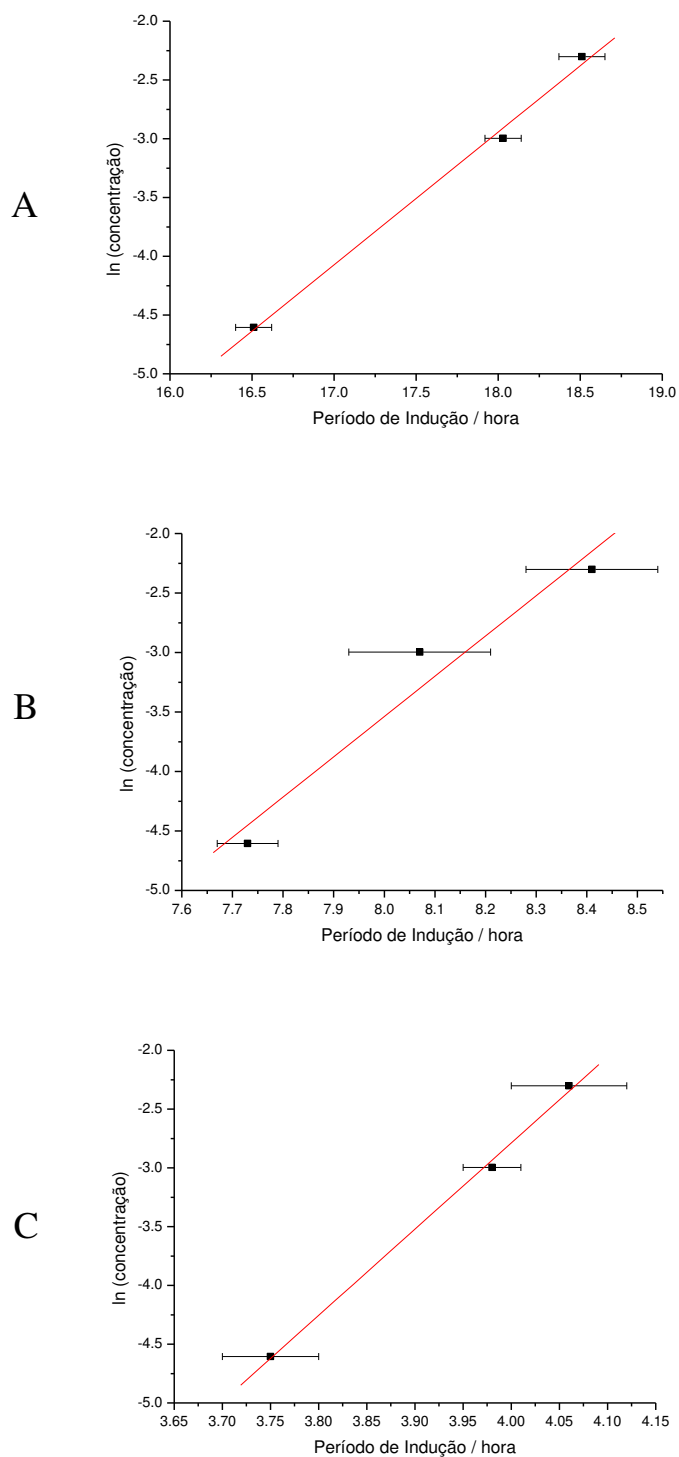


Figura 4.2.4.1.4: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de milho (A)  $Y=1,13X-23,26$ , (B)  $Y=3,39X-30,63$  e (C)  $Y=7,33X-32,12$ , a 100, 110 e 120°C respectivamente.

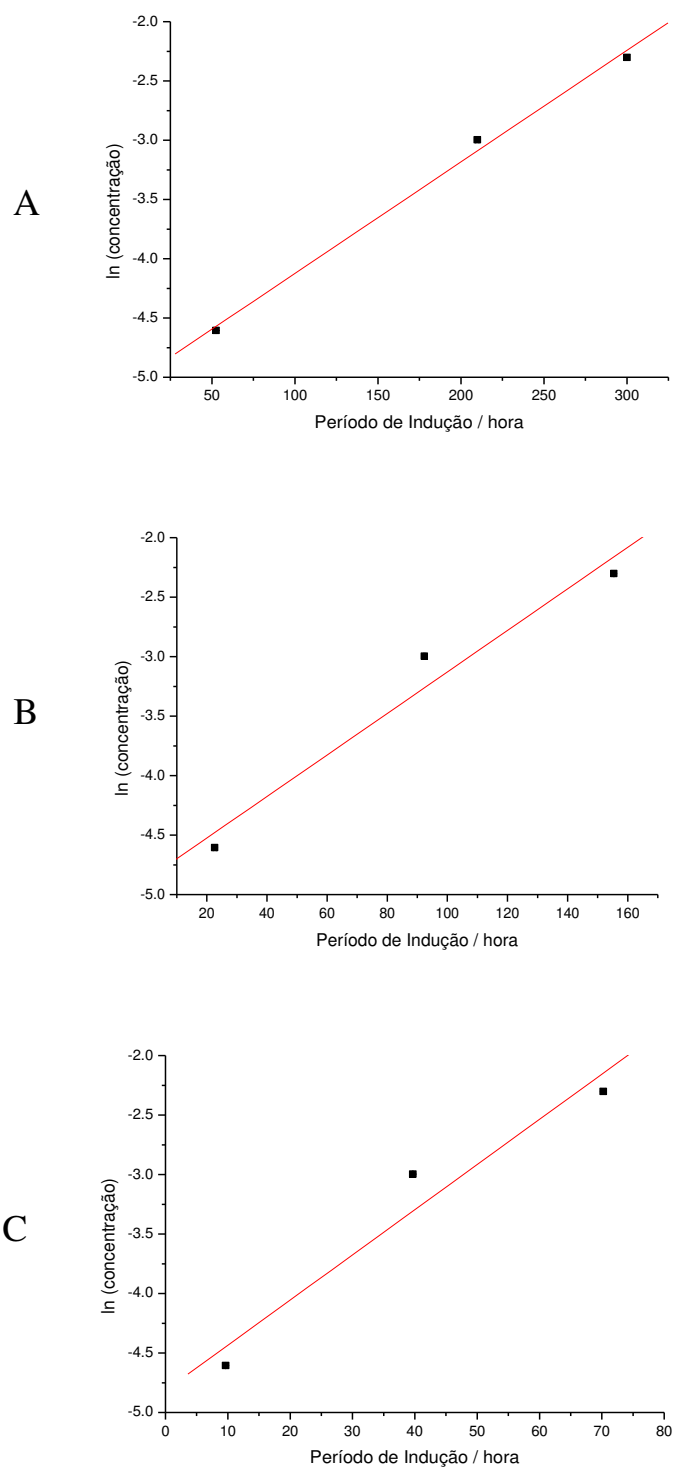


Figura 4.2.4.1.5: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de coco babaçu (A)  $Y=0,01X-5,07$ , (B)  $Y=0,02X-4,87$  e (C)  $Y=0,04X-4,81$  a 100, 110 e 120°C respectivamente.

A Tabela 4.2.4.1.1 mostra os parâmetros cinéticos dos biodieseis.

Tabela 4.2.4.1.1: Resultados dos parâmetros cinéticos dos biodieseis.

| Biodieseis de Óleos | Parâmetros Cinéticos             |                                  |                                  |                                                  |                                                  |                                                  |                         |                         |                         |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                     | k<br>100°C<br>(h <sup>-1</sup> ) | k<br>110°C<br>(h <sup>-1</sup> ) | k<br>120°C<br>(h <sup>-1</sup> ) | [M] <sub>crit</sub><br><sup>a</sup> 100°C<br>(%) | [M] <sub>crit</sub><br><sup>a</sup> 110°C<br>(%) | [M] <sub>crit</sub><br><sup>a</sup> 120°C<br>(%) | R <sup>b</sup><br>100°C | R <sup>b</sup><br>110°C | R <sup>b</sup><br>120°C |
| Girassol            | 2,06                             | 4,24                             | 9,50                             | $4,88 \times 10^{-10}$                           | $8,51 \times 10^{-10}$                           | $1,43 \times 10^{-10}$                           | 0,9873                  | 0,9548                  | 0,7668                  |
| Soja                | 2,16                             | 4,48                             | 12,01                            | $5,03 \times 10^{-11}$                           | $5,76 \times 10^{-11}$                           | $3,21 \times 10^{-13}$                           | 0,9902                  | 0,9873                  | 0,9701                  |
| Canola              | 0,94                             | 2,14                             | 5,10                             | $3,61 \times 10^{-8}$                            | $1,18 \times 10^{-8}$                            | $1,66 \times 10^{-9}$                            | 0,9943                  | 0,9908                  | 0,9999                  |
| Milho               | 1,13                             | 3,39                             | 7,33                             | $7,88 \times 10^{-11}$                           | $5,00 \times 10^{-14}$                           | $1,13 \times 10^{-14}$                           | 0,9978                  | 0,9746                  | 0,9989                  |
| Coco<br>Babaçu      | 0,01                             | 0,02                             | 0,04                             | $6,31 \times 10^{-3}$                            | $7,65 \times 10^{-3}$                            | $8,11 \times 10^{-3}$                            | 0,9975                  | 0,9808                  | 0,9735                  |

<sup>a</sup> [M]<sub>crit</sub> é a concentração crítica. <sup>b</sup> R é o coeficiente de correlação das curvas.

Dessa forma, como observado, a lei de velocidade, do retardamento da oxidação desses biodieseis, pode ser razoavelmente compreendida, de uma maneira geral, como de primeira ordem, pois de um modo geral as curvas apresentam relação uma certa linearidade devido aos bons coeficientes de correlação linear encontrados, como mostra a Tabela 4.2.4.1.1.

Como era de se esperar, os valores das constantes de reação aumentam com o aumento da temperatura, aumentando quatro vezes, para todos os biodieseis, quando se passa de 100 para 120°C.

Quanto maior a constante de velocidade maior a taxa de consumo do antioxidante e menor o período de indução dos biodieseis. As menores constantes de velocidade foram obtidas para o biodiesel de óleo de coco babaçu, pois o mesmo apresenta grande quantidade de compostos saturados, o que lhe confere maiores períodos de indução.

Os baixos valores da concentração crítica mostra que a curcumina proporciona ação antioxidante em pequenas concentrações. Os maiores valores da concentração crítica são do biodiesel de óleo de coco babaçu, como já era esperado, pois esse biodiesel apresenta grande quantidade de compostos saturados, que são compostos menos susceptíveis a oxidação, e com isso necessitam menos da presença da curcumina.

#### **4.2.4.2 Determinação da Energia de Ativação da Reação**

A equação de Arrhenius, Equação 4.2.4.2.1, correlaciona a constante de velocidade de uma reação química com a temperatura, permitindo o cálculo da energia de ativação (Levine, 2002).

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

ou:

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) (1/T) \text{ (Equação 4.2.4.2.1).}$$

Onde,  $k$  é a constante da velocidade da reação;  $A$  é o valor pré-exponencial ou fator frequência;  $E_a$  é a energia de ativação;  $R$  é a constante geral dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin. Uma relação de  $\ln k$  em função de  $1/T$  resulta em uma reta cuja inclinação é o valor de  $E_a/R$  e o intercepto é  $\ln A$ .

Com os resultados das constantes de velocidade da Tabela 4.2.4.1.1 foi construído o gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ), Figuras de 4.2.4.2.1a 4.2.4.2.5, para o biodiesel de óleo de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu respectivamente.

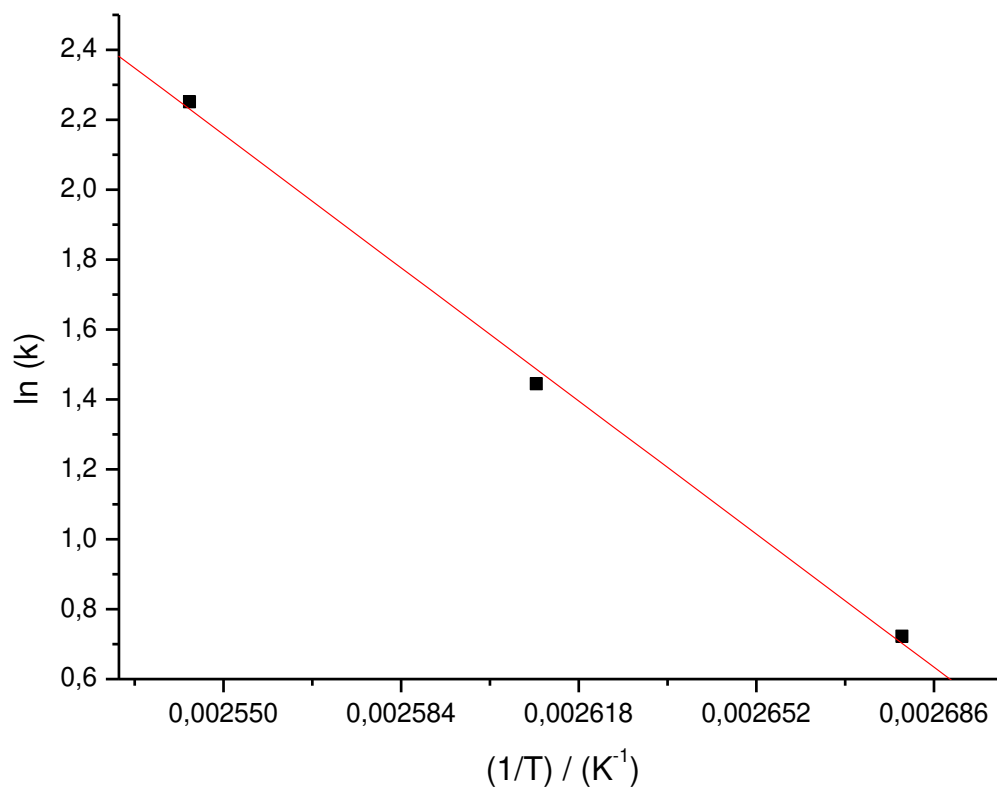


Figura 4.2.4.2.1: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de girassol,  $Y=30,73-1.12 \times 10^{-4}X$ .

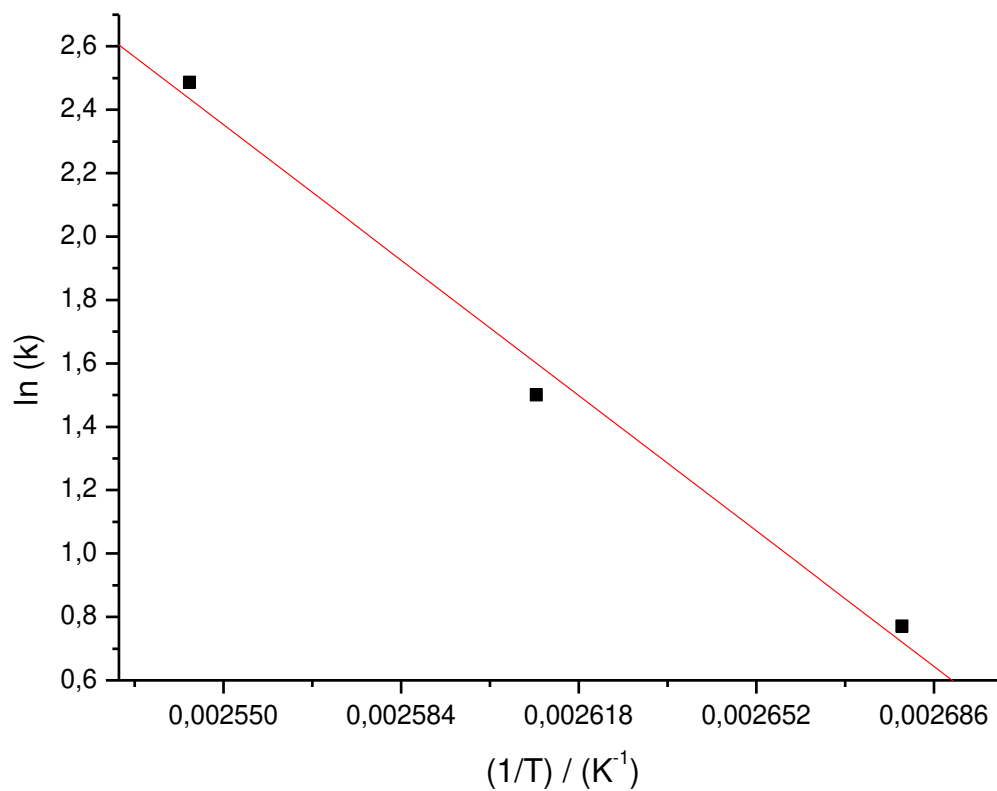


Figura 4.2.4.2.2: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de soja,  $Y=34,39-1,26 \times 10^{-4}X$ .

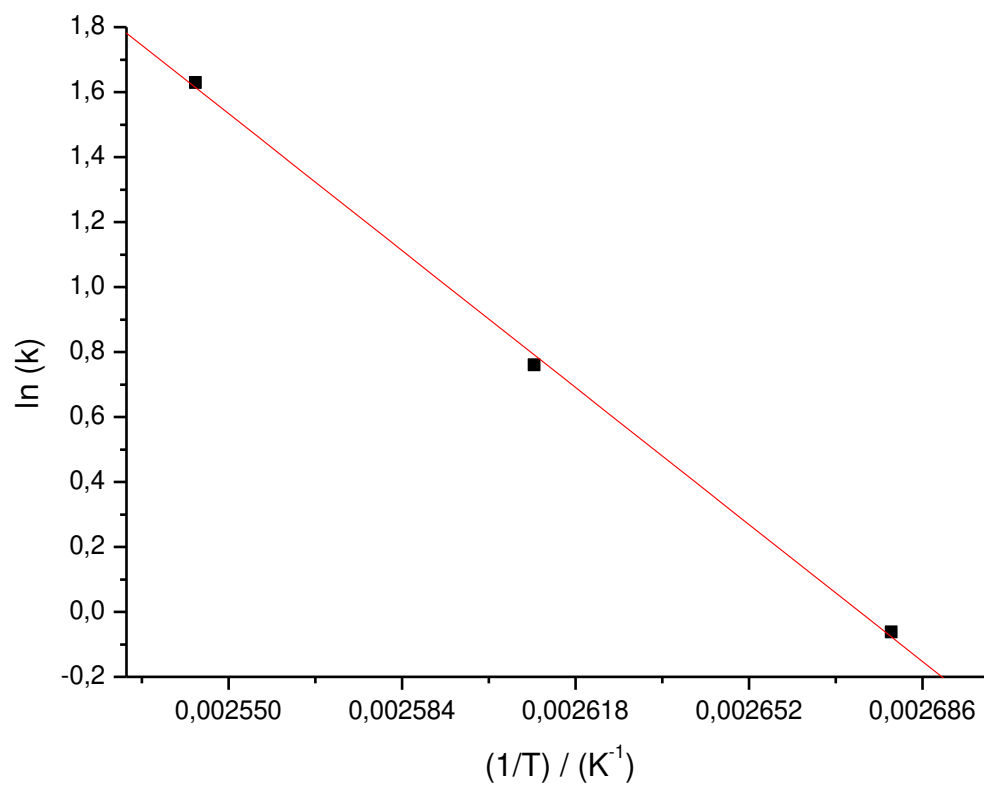


Figura 4.2.4.2.3: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de canola,  $Y=33,15-1.24 \times 10^{-4}X$ .

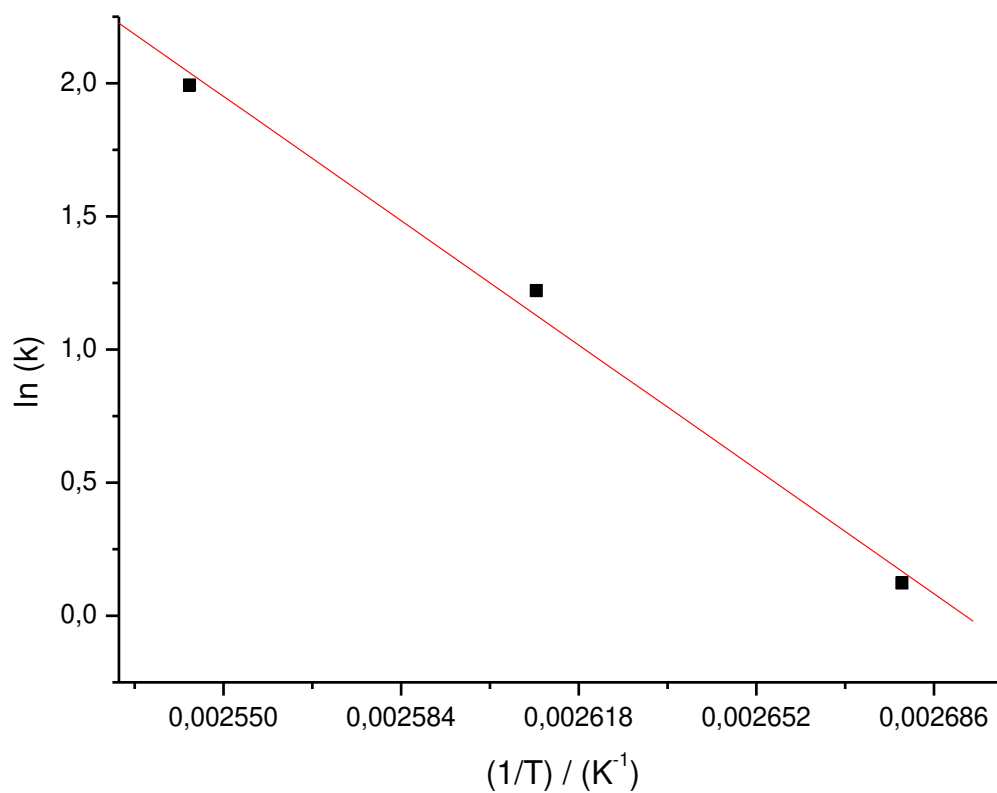


Figura 4.2.4.2.4: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de milho,  $Y=36,97-1.37 \times 10^{-4}X$ .

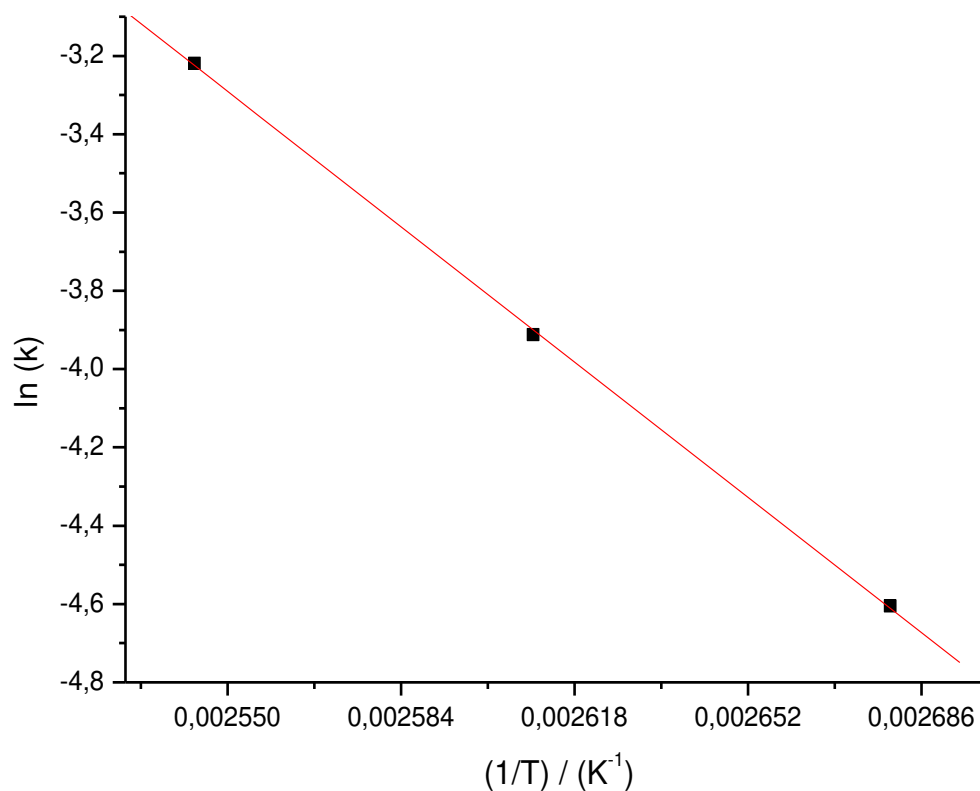


Figura 4.2.4.2.5: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de coco babaçu,  $Y=22,63-1,02 \times 10^{-4} X$ .

Os valores das energias de ativação foram obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de Arrhenius dos biodieseis estudados e são mostradas na Tabela 4.2.4.2.1.

Tabela 4.2.4.2.1: Valores da energia de ativação ( $E_a$ ) dos biodieseis estudados.

| Biodieseis de Óleos | $E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $R^a$  |
|---------------------|-------------------------------|--------|
| Girassol            | 93,2                          | 0,9989 |
| Soja                | 104,5                         | 0,9949 |
| Canola              | 103,1                         | 0,9995 |
| Milho               | 114,2                         | 0,9963 |
| Coco Babaçu         | 84,5                          | 0,9999 |

<sup>a</sup>  $R$  é o coeficiente de correlação da reta.

As energias de ativação da maioria das reações encontram-se entre 40-400 kJ mol<sup>-1</sup> (Levenspiel, 1999). Então as energias de ativações encontradas para a reação de retardamento da oxidação os biodieseis estudados pela adição de curcumina estão coerentes com a literatura.

#### 4.2.4.3 Determinação da Entalpia, Entropia e Energia Livre de Ativação da Reação

Outra maneira de descrever a dependência da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura é através da equação de Eyring, Equação 4.2.4.3.1. A equação de Arrhenius é aplicada para o estado gasoso, e a equação de Eyring é utilizada para reações entre gases, em estados condensados da matéria e para mistura de fases, ou seja, em situações em que o modelo das colisões não é muito útil (Levine, 2002)

A equação de Eyring é dada por:

$$k = (k_B/h)T e^{\Delta S^*/R} e^{-(\Delta H^*/RT)}$$

ou:

$$\ln(k/T) = (-\Delta H^*/R)(1/T) + \{\ln(k_B/h) + (\Delta S^*/R)\} \text{ (Equação 4.2.4.3.1)}$$

Onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann's ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ );  $h$  é a constante de Plank ( $1,841 \times 10^{-37} \text{ J h}$ );  $T$  é a temperatura absoluta (K);  $\Delta H^*$  é a entropia de ativação;  $\Delta S^*$  é a Entropia de ativação.

A equação de Eyring fornece uma relação linear entre o  $\ln(k/T)$  versus  $(1/T)$ . O intercepto fornece o valor de  $\{\ln(k_B/h) + (\Delta S/R)\}$  podendo assim encontrar a entropia de ativação da reação. E a inclinação fornece  $(-\Delta H/R)$ , obtendo-se a entalpia de ativa da reação. A energia livre de ativação pode ser obtida da equação fundamental da termodinâmica, Equação 4.2.4.3.2.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (Equação 4.2.4.3.2).}$$

Com os resultados das constantes de velocidade da Tabela 4.2.4.1.1 foram feitos gráficos de  $\ln(k/T)$  versus  $(1/T)$ , Figuras de 4.2.4.3.1 a 4.2.4.3.5 para os biodieseis de óleos de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu respectivamente.

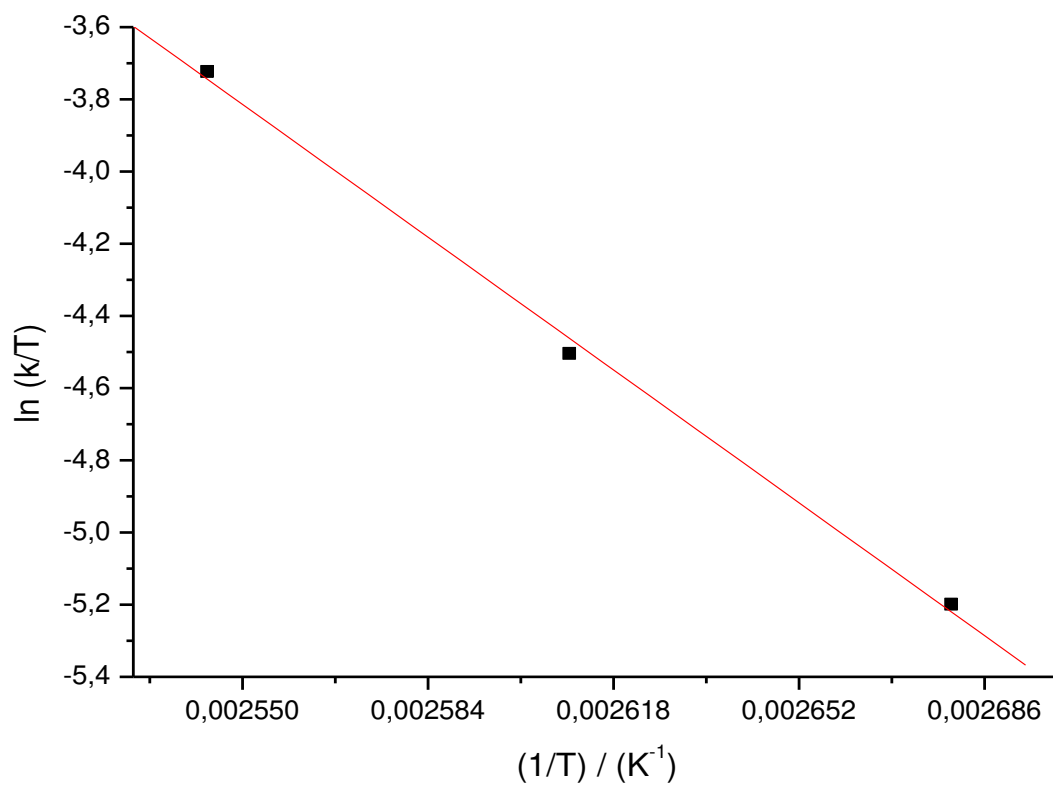


Figura 4.2.4.3.1: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de girassol,  $Y=23,78-1,08 \times 10^{-4}X$ .

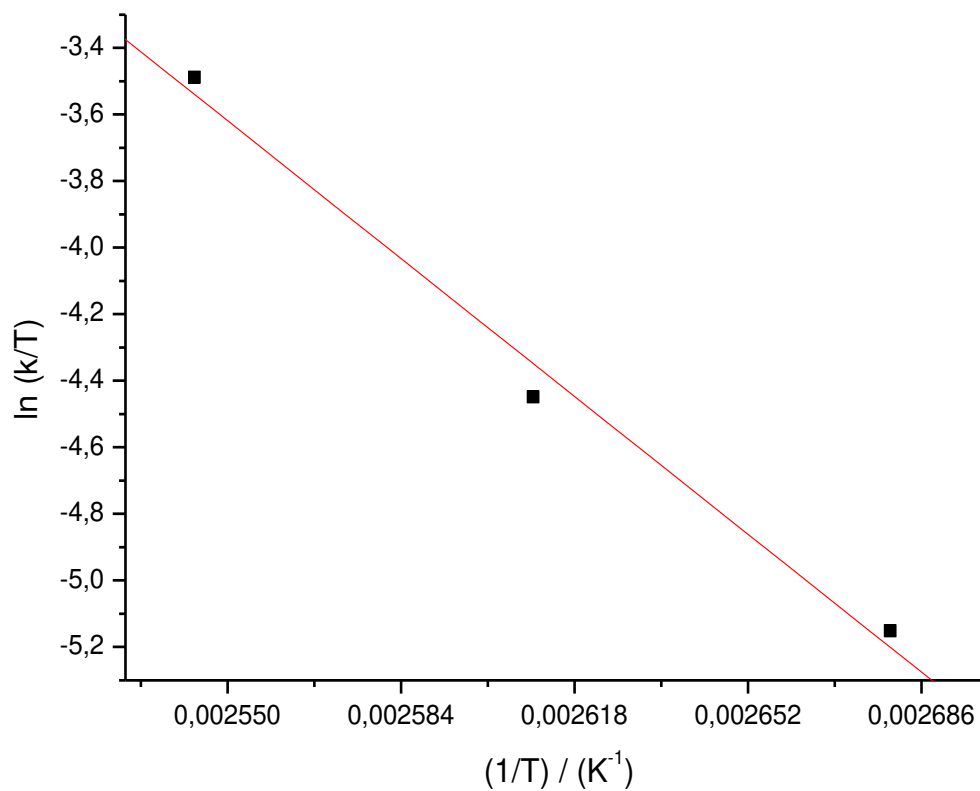


Figura 4.2.4.3.2: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de soja,  $Y=27,45-1,22 \times 10^{-4}X$ .

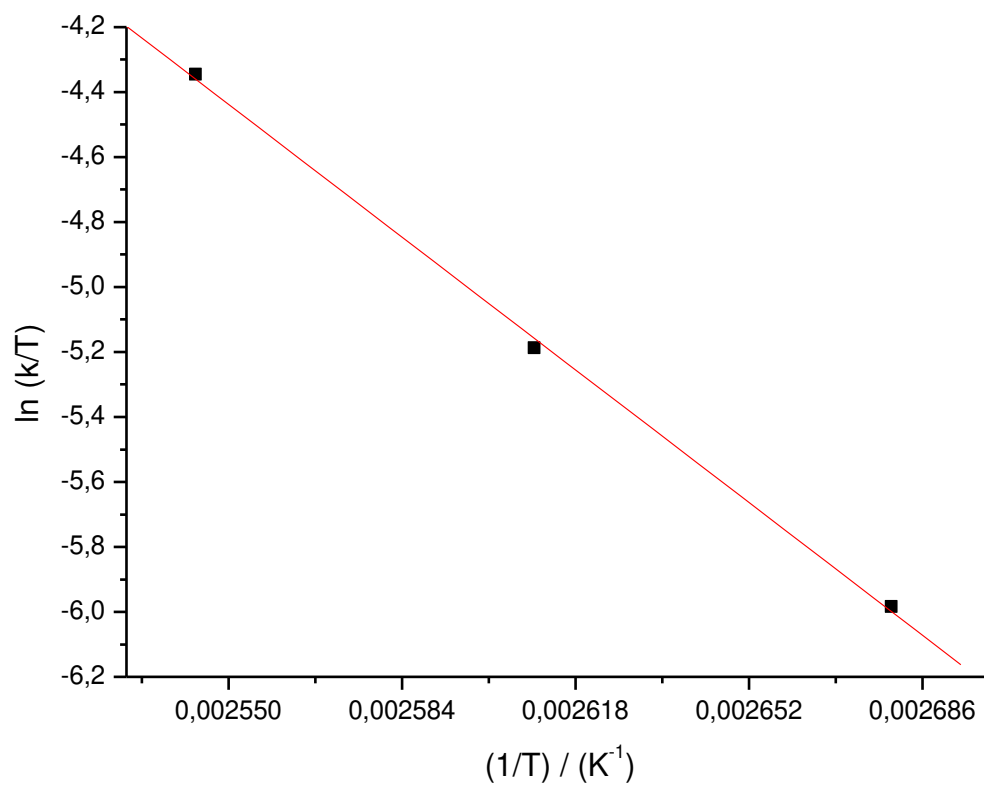


Figura 4.2.4.3.3: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de canola,  $Y=26,20-1,20 \times 10^{-4}X$ .

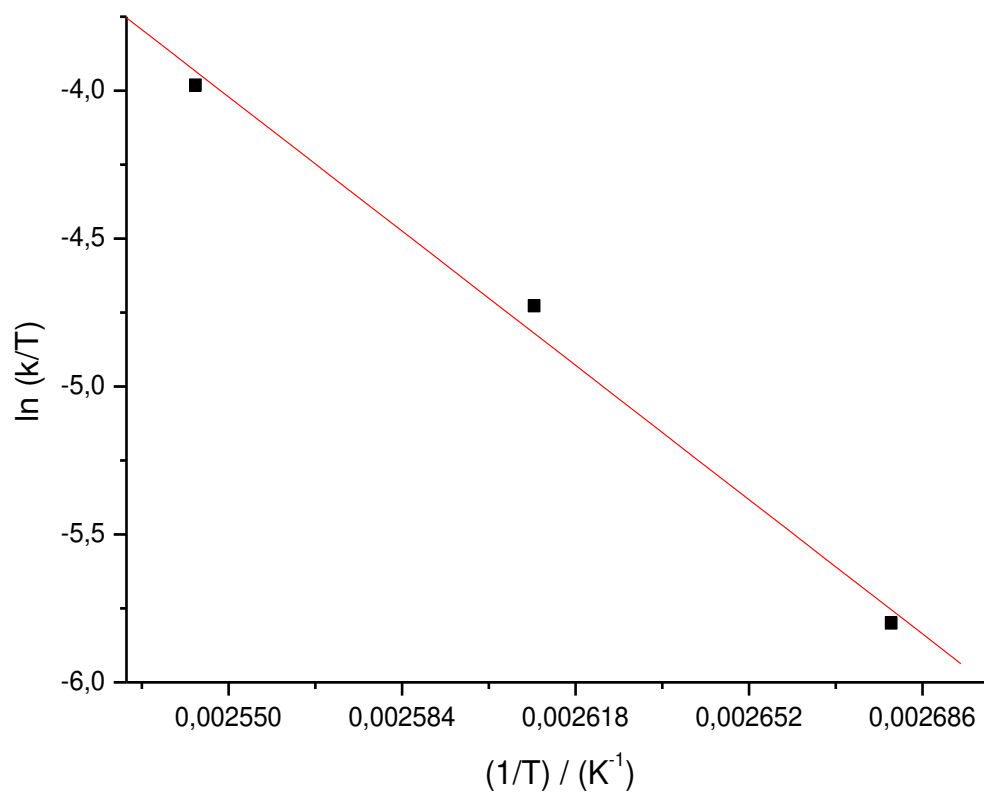


Figura 4.2.4.3.4: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de milho,  $Y=30,02-1,33 \times 10^{-4}X$ .

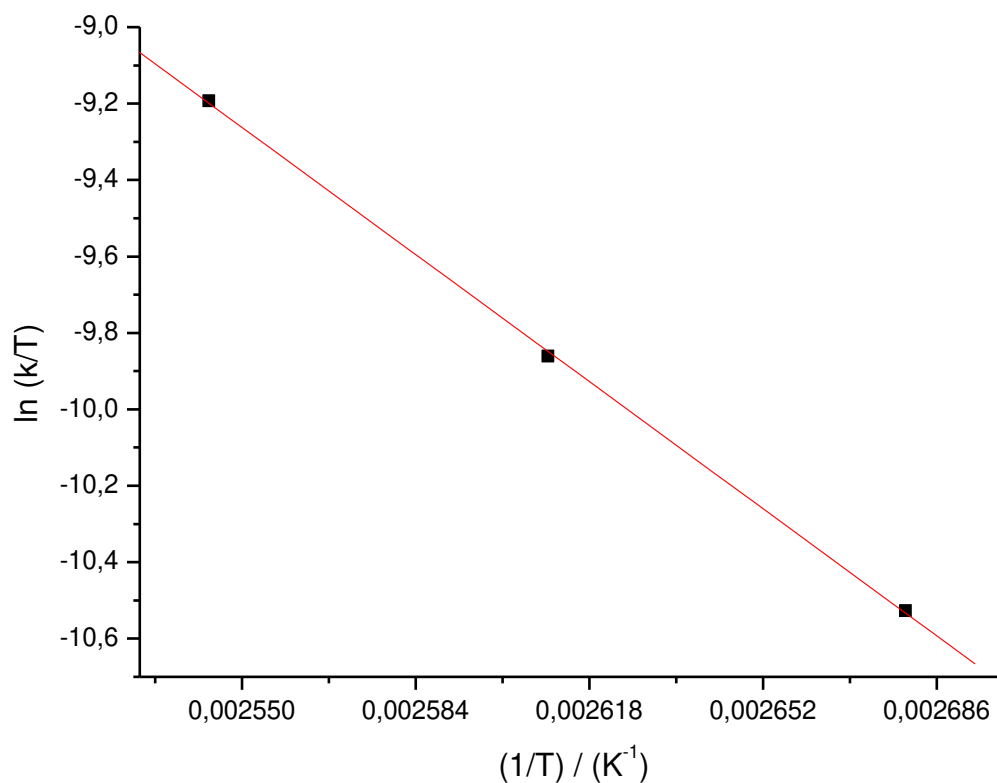


Figura 4.2.4.3.5: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de coco babaçu,  $Y=15,69-9,78 \times 10^{-3}X$ .

Os parâmetros termodinâmicos obtidos dos gráficos de Eyring dos biodieseis e da equação fundamental da termodinâmica são mostrados na Tabela 4.2.4.3.1.

Tabela 4.2.4.3.1: Valores de entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) e energia livre ( $\Delta G^*$ ) de ativação dos biodieseis.

| Biodieseis de<br>óleo | $\Delta H^*$<br>/ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^*$<br>/ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | R      | $\Delta G^*$ à 25°C<br>/ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------|
| Girassol              | 90,0                                      | -239,3                                                   | 0,9988 | 161,3                                            |
| Soja                  | 101,3                                     | -238,1                                                   | 0,9946 | 172,3                                            |
| Canola                | 99,9                                      | -238,5                                                   | 0,9995 | 171,0                                            |
| Milho                 | 111,0                                     | -237,3                                                   | 0,9962 | 181,8                                            |
| Coco Babaçu           | 81,3                                      | -243,7                                                   | 0,9999 | 153,7                                            |

Os resultados obtidos apresentam boa correlação linear com coeficientes de regressão linear superiores a 0,99.

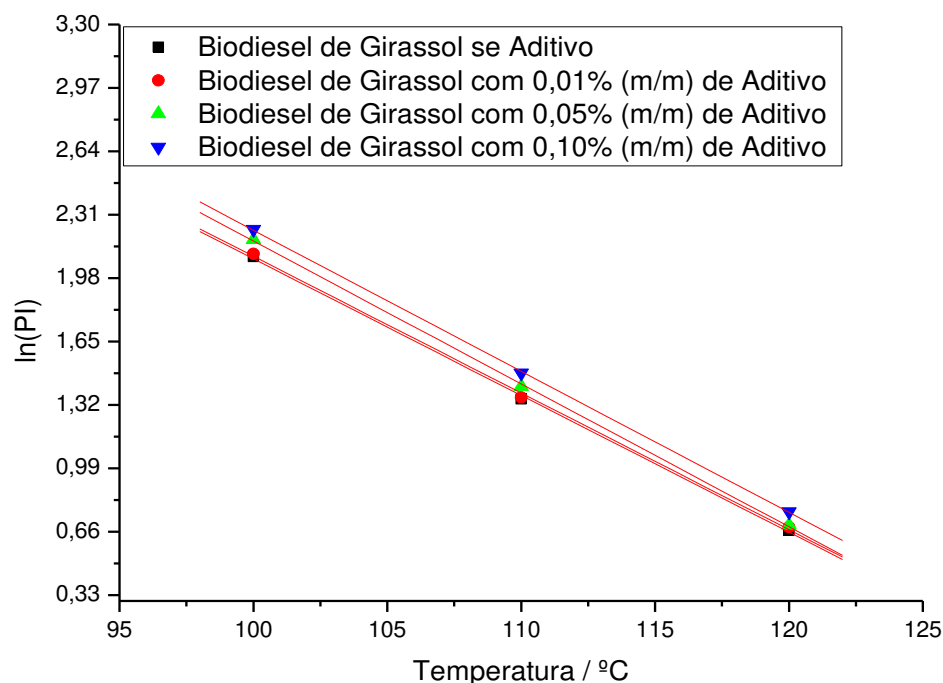
Os valores negativos da entropia de ativação mostram que a oxidação do biodiesel, na presença de curcumina, passa pela formação de complexo ativado que, em relação aos reagentes, é mais ordenado. Ou seja, a curcumina proporciona uma organização no sistema.

Os valores positivos de energia livre de ativação, a 25°C, mostram que a oxidação dos biodieseis na presença de curcumina, não é espontânea, ou seja, a reação está ocorrendo inversamente, no sentido de inibir a oxidação, comprovando o caráter antioxidante da curcumina.

#### 4.2.5 Determinação da Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis à Temperatura de 25°C

Hasenhuettl et al, (1992) observaram uma relação linear entre o ln do valor da estabilidade oxidativa versus temperatura de triglicerídeos sem o uso de antioxidantes. E se o mecanismo de consumo de antioxidantes em biodiesel não muda, a extrapolação dessa reta fornece a o período de indução do biodiesel em qualquer temperatura.

Com isso, foram construídos gráficos do  $\ln$  do período de indução versus a temperatura em °C, Figuras de 4.2.5.1 a 4.2.5.5, para os biodieseis de óleo de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu respectivamente, sem curcumina e com 0,01, 0,05, e 0,10% em massa de curcumina.



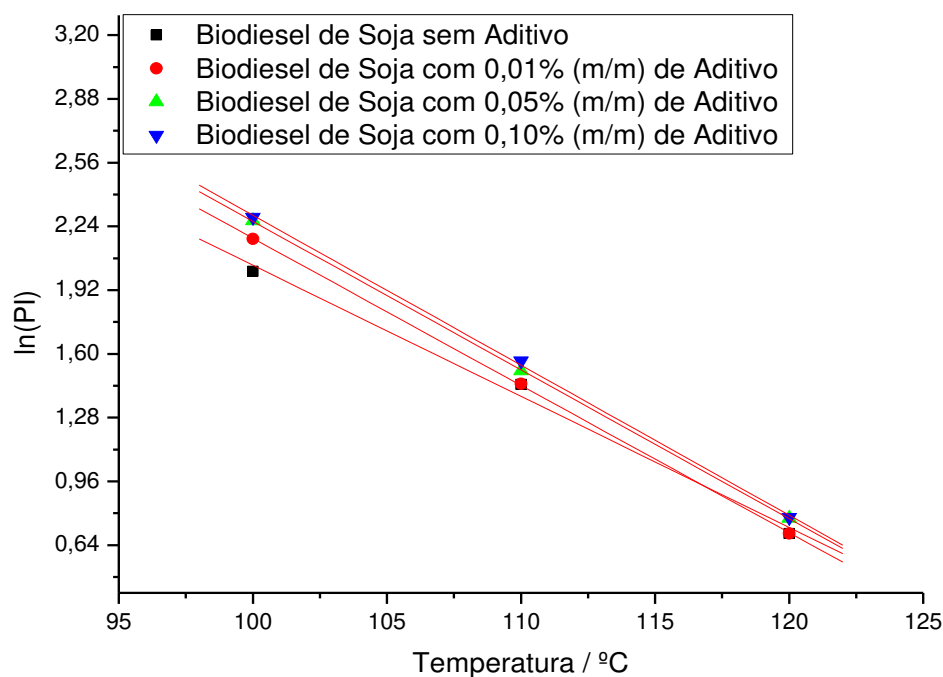
Biodiesel de Óleo de Girassol sem Aditivo:  $Y=9,20-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Girassol com 0,01% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,21-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Girassol com 0,05% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,61-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Girassol com 0,10% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,57-0,07X$

Figura 4.2.5.1: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de girassol, versus temperatura da reação em °C.



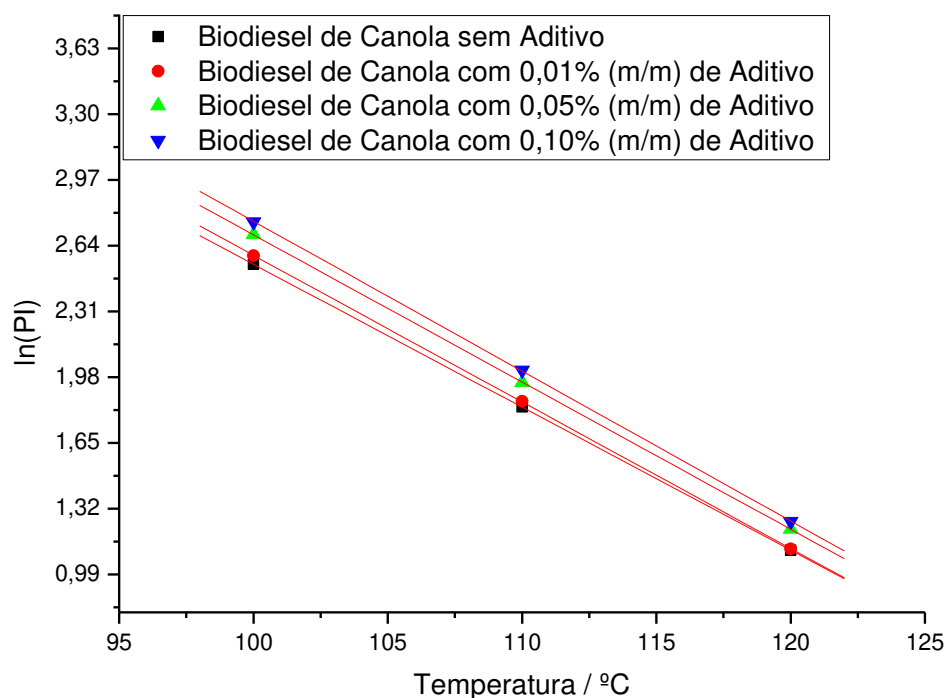
Biodiesel de Óleo de Soja sem Aditivo:  $Y=8,63-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Soja com 0,01% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,58-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Soja com 0,05% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,73-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Soja com 0,10% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,83-0,08X$

Figura 4.2.5.2: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de soja, versus temperatura da reação em °C.



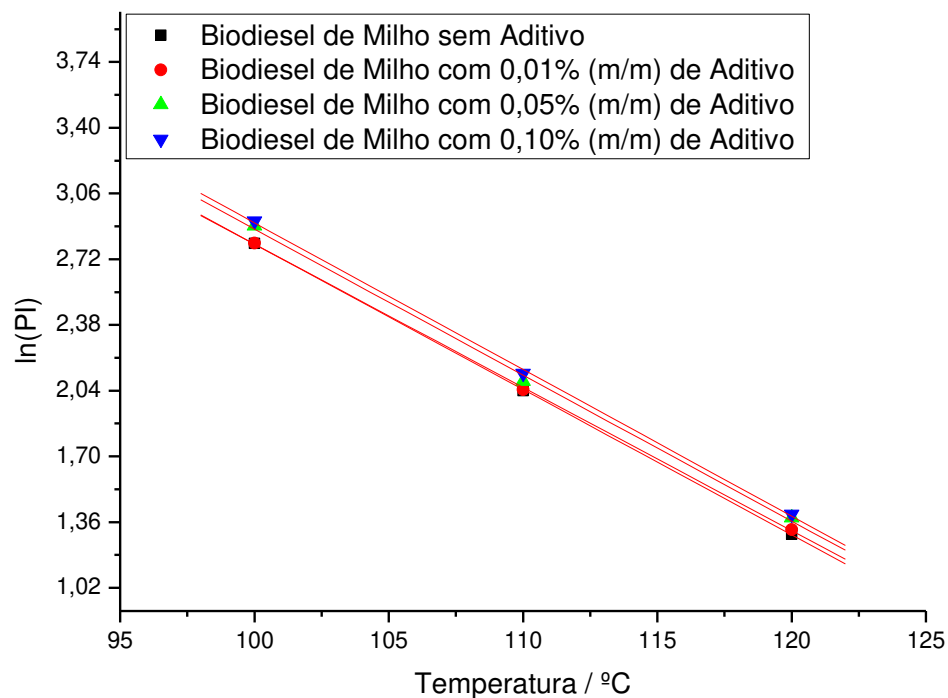
Biodiesel de Óleo de Canola sem Aditivo:  $Y=9,72-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Canola com 0,01% (m/m) de Aditivo:  $Y=9,95-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Canola com 0,05% (m/m) de Aditivo:  $Y=10,09-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Canola com 0,10% (m/m) de Aditivo:  $Y=10,28-0,08X$

Figura 4.2.5.3: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de canola, versus temperatura da reação em °C.



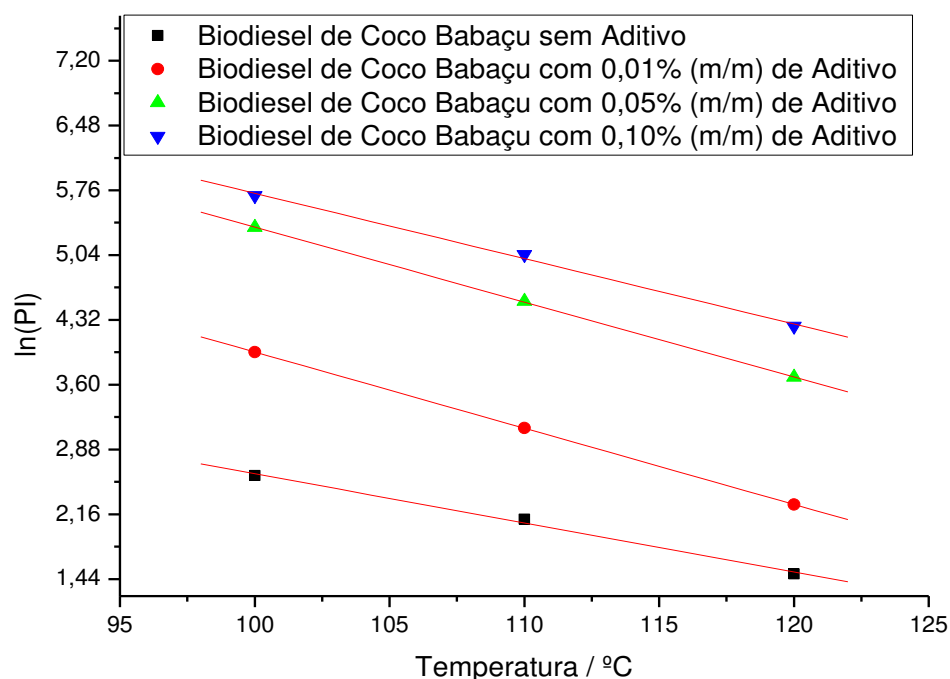
Biodiesel de Óleo de Milho sem Aditivo:  $Y=10,32-0,08X$

Biodiesel de Óleo de Milho com 0,01% (m/m) de Aditivo:  $Y=10,21-0,07X$

Biodiesel de Óleo de Milho com 0,05% (m/m) de Aditivo:  $Y=10,43-0,08X$

Biodiesel de Óleo de Milho com 0,10% (m/m) de Aditivo:  $Y=10,49-0,08X$

Figura 4.2.5.4: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de milho, versus temperatura da reação em °C.



Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu sem Aditivo:  $Y=8,06-0,05X$

Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,01% (m/m) de Aditivo:  $Y=12,46-0,08X$

Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,05% (m/m) de Aditivo:  $Y=13,68-0,08X$

Biodiesel de Óleo de Coco Babaçu com 0,10% (m/m) de Aditivo:  $Y=12,99-0,07X$

Figura 4.2.5.5: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de coco babaçu, versus temperatura da reação em °C.

Os resultados obtidos apresentam boa correlação linear com coeficientes de regressão lineares superiores a 0,99, como apresentado na Tabela 4.2.5.1. Essa tabela também mostra o período de indução, em meses, a 25°C, para todos os biodieseis em todas as concentrações de aditivo estudadas.

Tabela 4.2.5.1: Período de Indução dos Biodieseis, em meses, na temperatura de 25°C em várias concentrações de curcumina.

| Biodieseis  | Sem Aditivo / mês | R      | 0,01% (m/m) de Aditivo / mês | R      | 0,05% (m/m) de Aditivo / mês | R      | 0,10% (m/m) de Aditivo / mês | R      |
|-------------|-------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| Girassol    | 2,31±0,04         | 0,9997 | 2,35±0,05                    | 0,9996 | 3,29±0,04                    | 0,9999 | 3,20±0,03                    | 0,9999 |
| Soja        | 1,50±0,08         | 0,9969 | 3,15±0,02                    | 0,9999 | 3,62±0,01                    | 0,9999 | 3,91±0,08                    | 0,9997 |
| Canola      | 3,85±0,005        | 1,0000 | 4,62±0,02                    | 0,9999 | 5,25±0,01                    | 1,0000 | 6,20±0,03                    | 0,9999 |
| Milho       | 6,42±0,04         | 0,9999 | 5,91±0,07                    | 0,9999 | 7,11±0,23                    | 0,9993 | 7,52±0,15                    | 0,9997 |
| Coco Babaçu | 1,13±0,04         | 0,9978 | 42,03±0,14                   | 1,0000 | 150,95±1,56                  | 0,9999 | 98,72±5,71                   | 0,9985 |

O biodiesel de girassol apresenta um período de indução de 2,31 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,05% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 3,29 meses, tendo um aumento de 0,98 meses. Sendo assim, esse biodiesel pode ser usado, com 0,05% em massa de curcumina, diminuindo os riscos da oxidação a 25°C por 3,29 meses.

O biodiesel de soja apresenta um período de indução de 1,50 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 3,91 meses, tendo um aumento de 2,41 meses. Sendo assim, esse biodiesel pode ser usado, com 0,10% em massa de curcumina, diminuindo os riscos da oxidação a 25°C por 3,91 meses.

O biodiesel de canola apresenta um período de indução de 3,85 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 6,20 meses,

tendo um aumento de 2,35 meses. Sendo assim, esse biodiesel pode ser usado, com 0,10% em massa de curcumina, diminuindo os riscos da oxidação a 25°C por 6,20 meses.

O biodiesel de milho apresenta um período de indução de 6,42 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,10% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 7,52 meses, tendo um aumento de 1,10 meses. Sendo assim, esse biodiesel pode ser usado, com 0,10% em massa de curcumina, diminuindo os riscos da oxidação a 25°C por 7,52 meses.

O biodiesel de coco babaçu apresenta um período de indução de 1,13 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,05% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 150,95 meses, tendo um aumento de 149,82 meses. Sendo assim, esse biodiesel pode ser usado, com 0,05% em massa de curcumina, diminuindo os riscos da oxidação a 25°C por 150,95 meses.

De acordo com os resultados apresentados a curcumina pode ser utilizada como aditivo em biodiesel há 25°C de modo a melhorar a qualidade consequentemente a durabilidade desse produto, pois em todos os casos estudados houve um aumento significativo da estabilidade oxidativa desses biodieseis tornando esses biodieseis mais resistentes a oxidação.

#### **4.2.6 Correlação entre Estabilidade Oxidativa e índice de Iodo dos Biodieseis**

Tanto a estabilidade oxidativa ou período de indução (PI) como o índice de iodo (IO) estão relacionados como a quantidade de insaturados presentes no biodiesel. Pensando nisso, procurou-se correlacionar os resultados de ambas as propriedades a fim de verificar a relação entre as mesmas. Sendo possível

estabelecer tal relação será possível estimar o valor de uma através do valor da outra.

Na Tabela 4.2.6.1 estão os valores obtidos do índice de iodo, determinado pelo método proposto por Aricetti e Tubino (Aricetti et al, 2010), e do período de indução, determinado pela técnica Rancimat, para cada biodiesel, enquanto que a Figura 4.2.6.1 mostra graficamente a relação entre os dois parâmetros.

Tabela 4.2.6.1: Resultados de índice de iodo (IO) e período de indução (PI) dos biodieseis.

|                                 | Girassol    | Soja        | Canola      | Milho       | Sebo Bovino  |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| IO / (g/100 de I <sub>2</sub> ) | 126,0 ± 2,1 | 123,8 ± 1,1 | 120,1 ± 0,8 | 114,6 ± 3,4 | 74,1 ± 2,1   |
| PI / hora                       | 3,86 ± 0,01 | 4,25 ± 0,03 | 6,24 ± 0,01 | 7,69 ± 0,11 | 18,70 ± 0,04 |

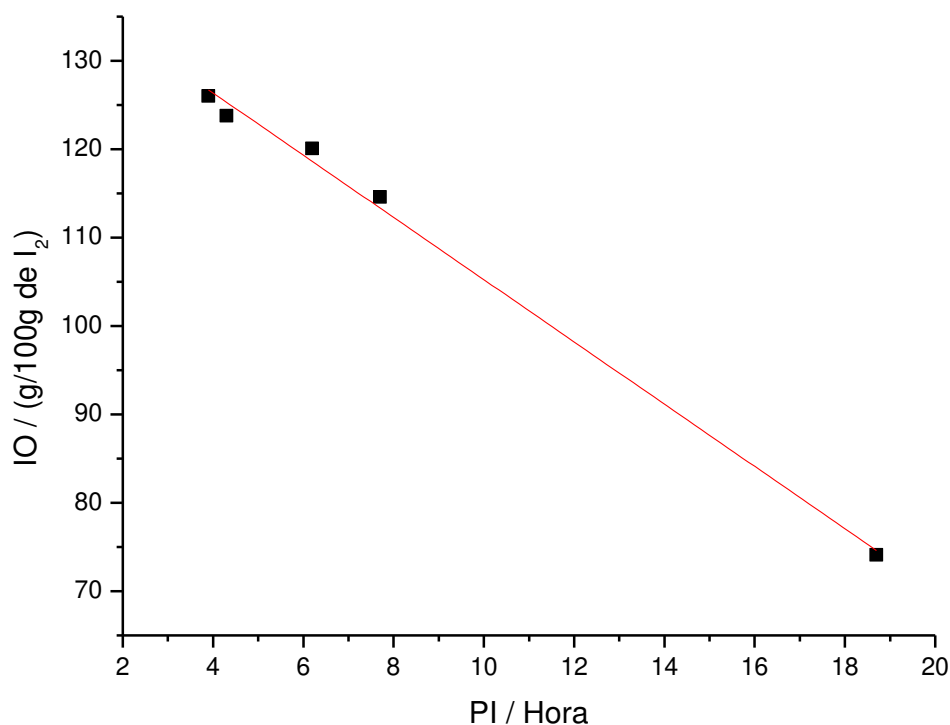


Figura 4.2.6.1: Relação entre o índice de iodo e a estabilidade oxidativa.

A correlação entre índice de iodo e estabilidade oxidativa é linear com coeficiente de correlação de 0,995. A Equação 4.2.6.1 rege essa reta.

$$IO = 140,4 - 3,521 PI \text{ (Equação 4.2.6.1).}$$

Um dos grandes problemas do método Rancimat para a determinação da estabilidade oxidativa é o tempo gasto para a realização da análise. Por outro lado, a determinação da estabilidade oxidativa apresenta as suas vantagens por ser um procedimento limpo, sem necessidade de reagentes químicos.

Já a determinação do índice de iodo através do método proposto por Aricetti e Tubino (Aricetti et al, 2010) é um método simples, rápido e barato quando comparado com o método padrão para a determinação do índice de iodo.

Com isso, através da correlação encontrada pode-se estimar o período de indução dos biodieseis estudados pelo valor do índice do iodo e vice-versa. Sendo assim, essa relação é de fundamental importância pois utilizando-se apenas um método analítico é possível prever dois parâmetros de qualidade do biodiesel simultaneamente. A escolha do método vai depender da disponibilidade de equipamentos, já que ambos os métodos fornecem resultados adequados para análise de biodiesel.

## 4.3 ÓLEOS VEGETAIS

### 4.3.1 Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais

A Tabela 4.3.1.1 mostra o valor da média da quadruplicata dos períodos de indução dos óleos vegetais de soja e canola, e o valor da média da duplicata dos óleos vegetais de girassol, milho e coco babaçu na temperatura de 110°C, de acordo com a norma padrão para biodiesel, valores em negrito, e nas temperaturas de 100 e 120°C.

Tabela 4.3.1.1: Período de Indução (PI) dos óleos vegetais.

|                        | PI sem curcumina<br>/ hora |                                  |                   | PI com 0,01% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                 |                   | PI com 0,05% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                  |                    | PI com 0,10% em<br>massa de curcumina<br>/ hora |                                  |                    |
|------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| Temperatura<br>/ °C    | 100                        | <b>110*</b>                      | 120               | 100                                             | <b>110*</b>                     | 120               | 100                                             | <b>110*</b>                      | 120                | 100                                             | <b>110*</b>                      | 120                |
| Óleo de<br>Girassol    | 8,31<br>±<br>0,03          | <b>4,09</b><br>±<br><b>0,01</b>  | 1,98<br>±<br>0,01 | 7,94<br>±<br>0,02                               | <b>3,79</b><br>±<br><b>0,01</b> | 1,87<br>±<br>0,03 | 8,40<br>±<br>0,01                               | <b>3,93</b><br>±<br><b>0,04</b>  | 1,94<br>±<br>0,01  | 8,61<br>±<br>0,01                               | <b>4,14</b><br>±<br><b>0,01</b>  | 1,96<br>±<br>0,01  |
| Óleo de Soja           | 23,74<br>±<br>0,22         | <b>10,81</b><br>±<br><b>0,03</b> | 5,14<br>±<br>0,03 | 18,66<br>±<br>0,36                              | <b>9,03</b><br>±<br><b>0,40</b> | 4,52<br>±<br>0,12 | 21,33<br>±<br>0,06                              | <b>10,13</b><br>±<br><b>0,21</b> | 4,94<br>±<br>0,05  | 20,31<br>±<br>0,52                              | <b>9,79</b><br>±<br><b>0,26</b>  | 4,53<br>±<br>0,03  |
| Óleo de<br>Canola      | 15,69<br>±<br>0,09         | <b>7,63</b><br>±<br><b>0,06</b>  | 3,84<br>±<br>0,03 | 15,43<br>±<br>0,10                              | <b>7,63</b><br>±<br><b>0,06</b> | 3,87<br>±<br>0,04 | 15,46<br>±<br>0,11                              | <b>7,62</b><br>±<br><b>0,06</b>  | 3,75<br>±<br>0,06  | 15,63<br>±<br>0,22                              | <b>7,63</b><br>±<br><b>0,10</b>  | 3,89<br>±<br>0,02  |
| Óleo de<br>Milho       | 17,36<br>±<br>0,03         | <b>8,52</b><br>±<br><b>0,04</b>  | 4,18<br>±<br>0,02 | 16,15<br>±<br>0,04                              | <b>7,91</b><br>±<br><b>0,03</b> | 3,87<br>±<br>0,01 | 16,73<br>±<br>0,08                              | <b>8,16</b><br>±<br><b>0,01</b>  | 3,91<br>±<br>0,02  | 18,00<br>±<br>0,01                              | <b>8,53</b><br>±<br><b>0,06</b>  | 4,14<br>±<br>0,02  |
| Óleo de<br>Coco Babaçu | 13,99<br>±<br>0,06         | <b>6,38</b><br>±<br><b>0,02</b>  | 1,95<br>±<br>0,01 | 20,74<br>±<br>0,02                              | <b>9,59</b><br>±<br><b>0,53</b> | 4,51<br>±<br>0,01 | 70,67<br>±<br>0,18                              | <b>30,46</b><br>±<br><b>0,01</b> | 13,06<br>±<br>0,09 | 104,78<br>±<br>0,20                             | <b>45,75</b><br>±<br><b>0,04</b> | 19,93<br>±<br>0,03 |

\* Dados em negrito são referentes às determinações feitas na temperatura prevista pelo método padrão PARA BIODIESEL.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 4.3.1.1 duas observações podem ser feitas:

- A primeira observação é com relação à ordem da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais sem adição de curcumina.

A comparação da ordem da estabilidade oxidativa, sem adição de curcumina, dos óleos vegetais com as dos biodieseis desses óleos (Tabela 4.3.1.2) mostra diferenças entre os dois grupos de compostos.

Tabela 4.3.1.2: Comparação do período de indução dos óleos vegetais com os biodieseis desses óleos sem adição de curcumina.

| Temperatura / °C         | 100          | <b>110</b>          | 120         |
|--------------------------|--------------|---------------------|-------------|
| Óleo de girassol         | 8,31 ± 0,03  | <b>4,09 ± 0,01</b>  | 1,98 ± 0,01 |
| Biodiesel de girassol    | 8,09 ± 0,01  | <b>3,86 ± 0,01</b>  | 1,95 ± 0,01 |
| Óleo de soja             | 23,74 ± 0,22 | <b>10,81 ± 0,03</b> | 5,14 ± 0,03 |
| Biodiesel de soja        | 7,50 ± 0,36  | <b>4,25 ± 0,03</b>  | 2,01 ± 0,02 |
| Óleo de canola           | 15,69 ± 0,09 | <b>7,63 ± 0,06</b>  | 3,84 ± 0,03 |
| Biodiesel de canola      | 12,76 ± 0,09 | <b>6,24 ± 0,01</b>  | 3,04 ± 0,01 |
| Óleo de milho            | 17,36 ± 0,03 | <b>8,52 ± 0,04</b>  | 4,18 ± 0,02 |
| Biodiesel de milho       | 16,47 ± 0,09 | <b>7,69 ± 0,11</b>  | 3,66 ± 0,04 |
| Óleo de coco babaçu      | 13,99 ± 0,06 | <b>6,38 ± 0,02</b>  | 1,95 ± 0,01 |
| Biodiesel de coco babaçu | 13,31 ± 0,08 | <b>8,21 ± 0,08</b>  | 4,47 ± 0,02 |

\* Dados em negrito são referentes às determinações feitas na temperatura prevista pelo método padrão para biodiesel.

A ordem crescente da estabilidade oxidativa dos biodieseis, como já vista anteriormente é: biodiesel de óleo de girassol, soja, canola, milho e coco babaçu. Para os óleos vegetais a ordem crescente é girassol, coco babaçu, canola, milho e soja.

Visto que, tanto os óleos vegetais como os biodieseis desses óleos apresentam certa semelhança na composição química, sendo que a única diferença é que nos óleos vegetais os ácidos graxos estão ligados na glicerina, era esperado que não houvesse muita diferença nessa ordem de estabilidade oxidativa. Entretanto alguns fatores podem ter levado a essa discordância.

Os óleos vegetais apresentam antioxidantes naturais, os tocoferóis (Moretto et al, 1986) que já conferem a estes certa estabilidade, sendo que a concentração dessas substancias depende das condições de clima e solo, de forma que um determinado óleo possa conter uma concentração maior ou menor dessa substancia garantindo-lhe maior ou menor período de indução.

Outro fator é que, além dos antioxidantes naturais, as indústrias adicionam antioxidantes aos óleos a fim de garantir-lhes uma maior vida útil. Isso faz com que não seja possível garantir que um determinado óleo vegetal seja mais ou menos susceptível a oxidação apenas avaliando sua composição química em triglicerídeos, coisa que pode ser feita com os biodieseis. Na produção destes, por ocasião da remoção da glicerina, podem ser eliminados os antioxidantes naturais e, também, aqueles que possam ter sido adicionados pela indústria. Na sequência da produção do biodiesel há ainda a lavagem com água, o que termina por remover eventuais quantidades remanescente de antioxidantes, se houver.

- ii. A segunda observação é com relação aos efeitos da adição de curcumina nos óleos vegetais.

Os resultados da Tabela 4.3.1.1, representados nas Figuras 4.3.1.1 a 4.3.1.5, mostram que no caso dos óleos de soja, girassol, milho e canola, a curcumina afeta, pouco o PI dos óleos estudados. Observa-se de início um pequeno decréscimo no seu valor em concentração 0,01% em massa, seguindo uma tendência do valor do PI ser um pouco superior daquele verificado nessa concentração de curcumina, em direção ao valor do PI do óleo puro. A variação de temperatura não muda o tipo de curva obtida donde se pode inferir que o processo oxidativo ocorre da mesma maneira independentemente do

aquecimento. No caso do óleo de coco de babaçu observa-se acréscimo linear do valor do PI com a adição de curcumina, nas três temperaturas estudadas.

Segue abaixo uma descrição mais detalha.

#### 1. Óleos de Girassol e Milho

De acordo com os resultados contidos na Tabela 4.3.1.1 e plotados nas Figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.2, percebe-se que a adição de 0,01% em massa de curcumina nos óleos vegetais de girassol e milho provoca uma diminuição em seus períodos de indução em comparação aos períodos de indução desses óleos sem adição de curcumina. Isso mostra que nessa concentração a curcumina age como pró-oxidante. Adicionando 0,05% em massa de curcumina também é observada uma diminuição do período de indução, em relação ao óleo puro, embora menor, quando comparado da à adição de 0,01% em massa de curcumina, mostrando que ela ainda age como pró-oxidante. A adição de 0,10% em massa de curcumina não mostra efeito nos processos oxidativos desses óleos, uma vez que o período de indução nessa concentração é semelhante ao período de indução desses óleos sem adição de curcumina.

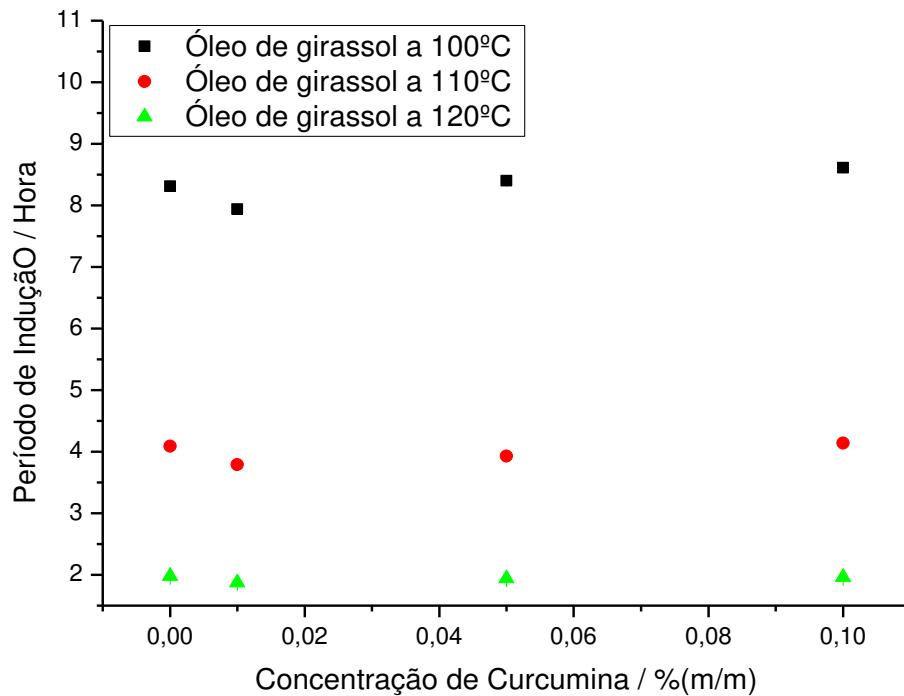


Figura 4.3.1.1: Gráfico do período de indução versus concentração de curcumina do óleo de girassol nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

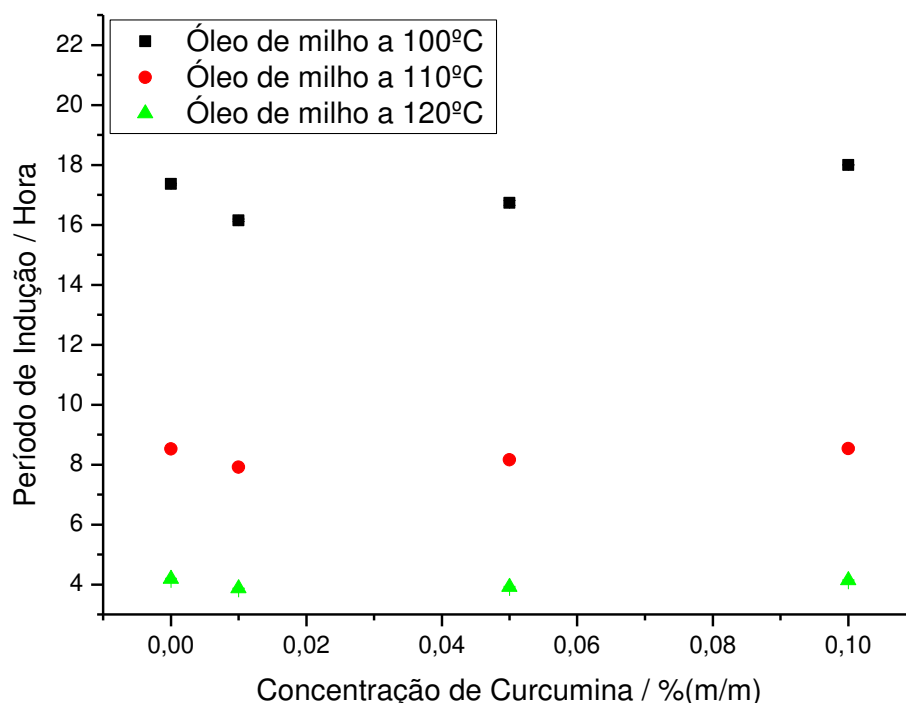


Figura 4.3.1.2: Gráfico do período de indução versus concentração de curcumina do óleo de milho nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

## 2. Óleo de Soja

Para o óleo de soja os resultados contidos na Tabela 4.3.1.1 e plotados na Figura 4.3.1.3, mostram que a adição de 0,01% em massa de curcumina nesse óleo, proporciona uma diminuição no período de indução quando comparado ao período de indução do óleo puro, mostrando que nessa concentração a curcumina age como pró-oxidante. Adicionando 0,05% em massa de curcumina observa-se acréscimo do período de indução em relação ao caso da concentração anterior, mas, ainda com valor levemente menor em comparação ao óleo de soja puro, evidenciando a continuidade da ação pró-oxidante. A adição de 0,10% em massa de curcumina leva a uma diminuição do período de indução tendendo ao valor do PI quando da adição de 0,01% em

massa de curcumina. Apesar das variações dos valores dos PI fica claro que a curcumina continua tendo ação pró-oxidante.

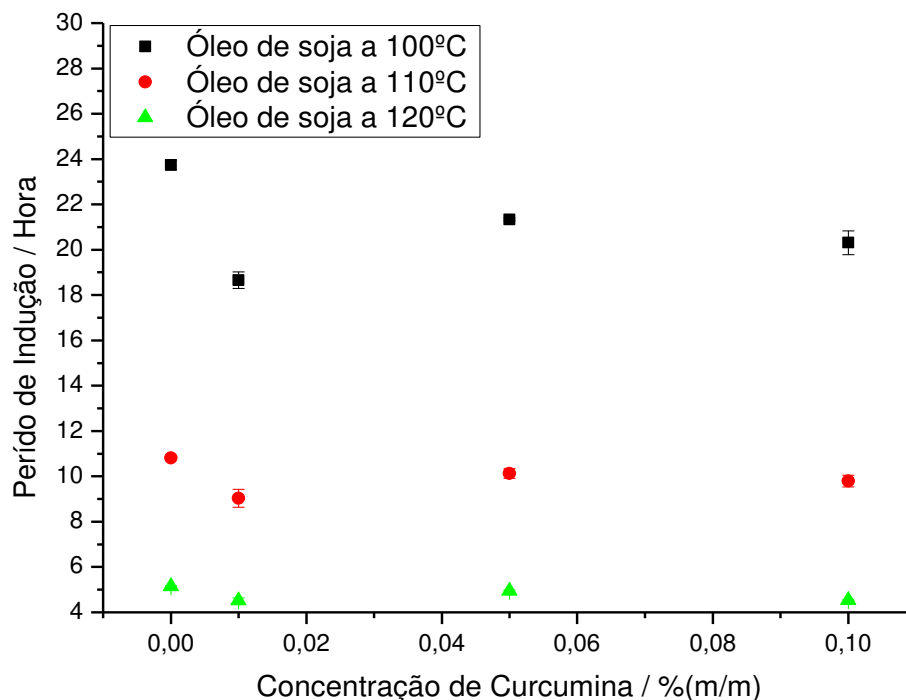


Figura 4.3.1.3: Gráfico do período de indução versus concentração de curcumina do óleo de soja nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

### 3. Óleo de Canola

Os resultados contidos na Tabela 4.3.1.1 e plotados na Figura 4.3.1.4, mostram que para o óleo vegetal de canola a adição de curcumina não apresenta efeito em seus processos oxidativos pois, de uma maneira geral, em todas as concentrações adicionadas não foram observadas mudanças no período de indução.

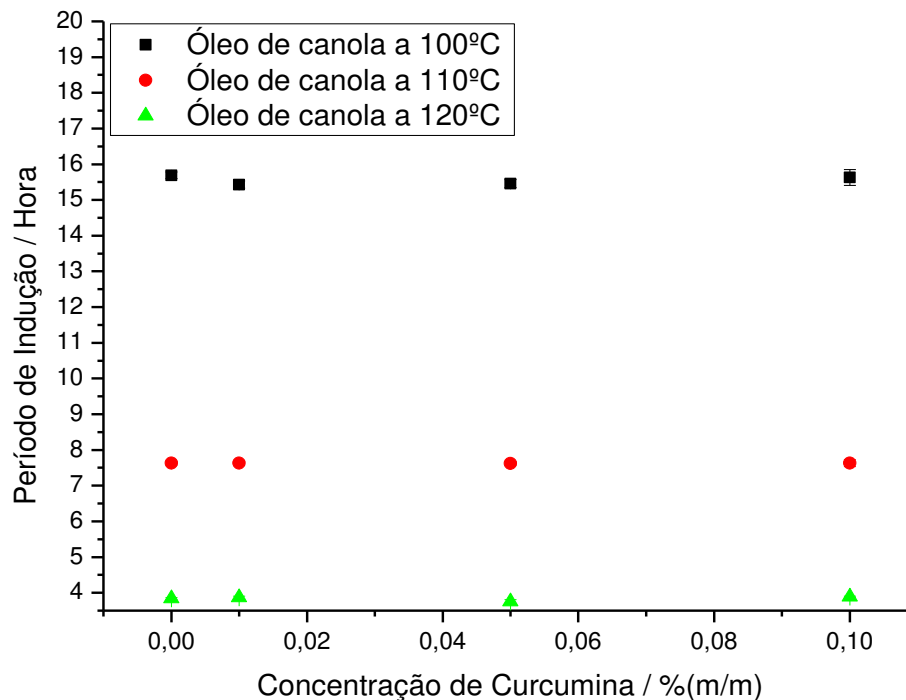


Figura 4.3.1.4: Gráfico do período de indução versus concentração de curcumina do óleo de canola nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

#### 4. Óleo de Coco Babaçu.

Os resultados contidos na Tabela 4.3.1.1 e plotados na Figura 4.3.1.5, mostram que a ação da curcumina no óleo de coco babaçu é de antioxidante, pois aumenta o período de indução desse óleo em todas as concentrações de curcumina estudada, observando-se uma relação linear.

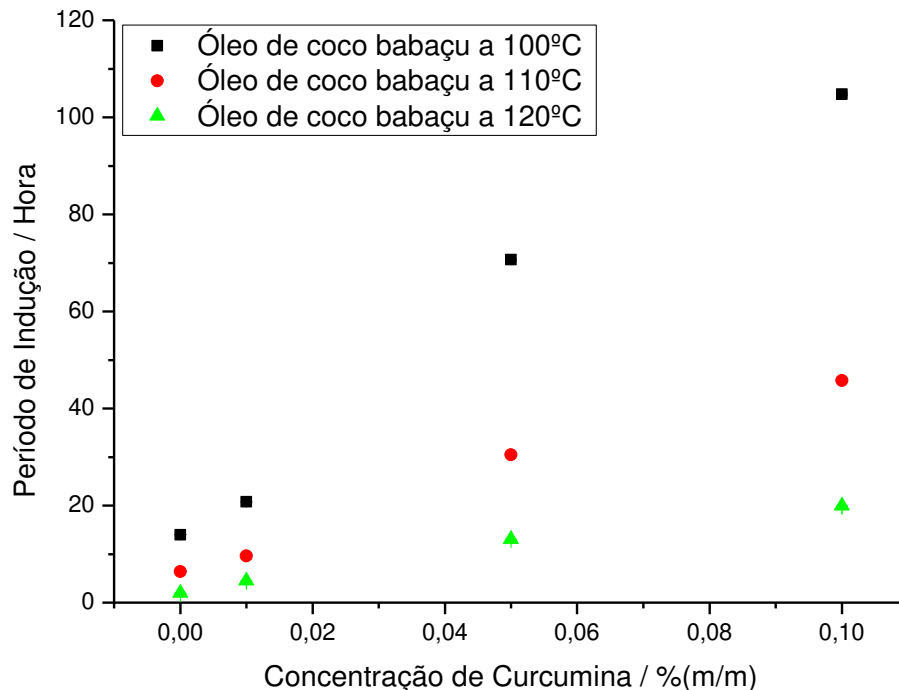


Figura 4.3.1.5: Gráfico do período de indução versus concentração de curcumina do óleo de coco babaçu nas temperaturas de 100, 110 e 120°C.

Não encontramos na literatura explicações para tais fenômenos. No entanto algumas hipóteses podem ser feitas:

1. Com relação aos óleos vegetais de girassol, soja, e milho, a curcumina, em determinada concentração, ou tem ação pró-oxidante ou não causa nenhum efeito na oxidação desses óleos.

Os triglicerídeos constituintes desses óleos apresentam, ligados à glicerina, carboxilatos derivados de ácidos graxos insaturados, principalmente oléico e linoléico. É fácil visualizar que uma molécula deste tipo apresentará uma estrutura espacial “enovelada” o que deve resultar em efeito protetor contra a oxidação. Ao adicionar a curcumina pode-se imaginar que ela interpenetre o “novelo” fazendo-o abrir parcialmente de modo a expor os

sítios reativos facilitando a oxidação que passa a se propagar em cadeia. Embora a curcumina continue agindo como antioxidante, bloqueando a reação de propagação, este efeito não seria suficiente para compensar o fenômeno acima proposto.

Esta hipótese encontra algum sustento nos resultados observados, pois se com as menores quantidades de curcumina adicionadas verifica-se diminuição do PI, a adição subsequente mostra tendência contrária, indicando que concentrações maiores conseguem compensar mais efetivamente o favorecimento da oxidação, consequência da abertura da molécula do triglicerídeo.

Em relação ao óleo vegetal de canola, ele apresenta em sua composição principalmente o ácido oléico, com menores quantidades de ácido linoléico que é mais insaturado e mais rígido do que o oléico. Como consequência, haverá no presente caso duas situações diferentes em relação aos outros três óleos. Em primeiro lugar, os “novelos” formados pelos triglicerídeos seriam mais fechados no caso do óleo de canola. Em segundo lugar, a curcumina estaria encontrando um número menor de sítios de interação, as duplas ligações, para se vincular às ramificações derivadas dos ácidos graxos.

Já foi proposto que o mecanismo antioxidante da curcumina consiste em uma reação de acoplamento oxidativo da curcumina com o lipídio com subsequente reação de Diels Alder intramolecular, sendo possível que essa última reação possa não ocorrer, pois um substituinte alquilo da dupla ligação cis de parte dos peróxidos dos lipídeos impede a reação, devido à um efeito estérico; (Masuda et al, 2001)

2. No caso do óleo de coco babaçu, o fato da curcumina agir como antioxidante deve estar relacionado à característica dele apresentar maior

quantidade ácidos graxos saturados. As moléculas dos triglicerídeos, neste caso, apresentam maior flexibilidade devido ao menor caráter insaturado, formando, provavelmente,novelos mais fechados.

Ainda, pela diminuição do número de insaturações, a curcumina encontraria uma menor quantidade de sítios para ligação. Isto, por um lado, diminuiria a abertura do novelo do triglicerídeo e, por outro, deixaria livre as moléculas da curcumina para agirem como antioxidantes.

As hipóteses aqui levantadas fornecem os primeiros degraus para estudos mais aprofundados sobre a interação da curcumina e os óleos vegetais estudados, uma vez que não há na literatura informações sobre a interação da curcumina com óleos vegetais.



# *CAPÍTULO 4 –*

## *Conclusões, Perspectivas*

## *Futuras, Tratamento de*

## *Resíduos e Referências*

## *Bibliográficas*



## 5. CONCLUSÕES

A curcumina pode ser usada como aditivo antioxidante em biodieseis, pois em todos os eles houve aumento em seus períodos de indução.

A análise termogravimétrica da curcumina mostra que ela apresenta boa estabilidade térmica, em torno de 175°C, podendo ser usada como aditivo antioxidante em temperaturas elevadas.

No caso dos óleos vegetais estudados, a curcumina age como antioxidante no óleo de coco babaçu e não apresenta efeito ou age como pró-oxidante nos demais, dependendo do óleo e da concentração do aditivo.

A solubilidade máxima da curcumina em lipídeos é de 0,10% em massa o que limita o seu uso em maiores concentrações.

Temperatura, concentração de antioxidante e composição química dos biodieseis influenciam no valor do período de indução dos biodieseis.

A ordem crescente da estabilidade oxidativa observada para os biodieseis estudados foi: de óleo de girassol < soja < canola < milho < coco babaçu. Para os óleos vegetais estudados foi: de óleo de girassol < coco babaçu < canola < milho < soja.

De acordo com os resultados apresentados no presente trabalho pode-se considerar a cinética de retardamento da oxidação dos biodieseis como de primeira ordem devido à boa correlação linear apresentada.

Através da equação de Arrhenius, as energias de ativação de cada reação, foram calculadas. Os parâmetros termodinâmicos,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  foram obtidos da equação de Eyring e  $\Delta G^*$  da equação fundamental da termodinâmica.

Foi observado que há relação linear entre o  $\ln$  do período de indução versus temperatura. Usando esta relação, por extrapolação pode ser obtido o período de indução em qualquer temperatura. Calculou-se desta maneira o

período de indução dos biodieseis estudados a 25°C, sem presença de curcumina e na presença da mesma nas concentrações de 0,01, 0,05 e 0,10% em massa.

Os biodieseis de óleo de girassol e coco babaçu apresentaram aumento do seu período de indução a 25°C de 0,98 e 149,82 meses respectivamente, devido a adição de 0,05% em massa de curcumina. Já os biodieseis de óleo de soja, canola e milho tiveram um aumento do seu período de indução a 25°C de 2,41, 2,35 e 1,10 meses respectivamente, devido à adição de 0,10% em massa de curcumina.

O período de indução dos biodieseis estudados correlaciona linearmente com o índice de iodo dos mesmos. Isto possibilita a obtenção de um destes parâmetros quando o outro é conhecido.

## **6. PERSPECTIVAS FUTURAS**

De acordo com a experiência profissional adquirida pela realização deste trabalho, pretende-se continuar desenvolvendo projetos, principalmente no estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel e óleos vegetais.

No pós-doutorado (desenvolvimento científico e tecnológico regional - DCR) pretende-se trabalhar no intuito de utilizar substâncias antioxidantes de produtos regionais do estado do Piauí, como caju (líquido da castanha de caju - LCC) e compostos antioxidantes contidos no mel de abelha.

Também pretende-se dar continuidade ao estudo de óleos vegetais, pois muitos aspectos estudados nessa tese não foram totalmente elucidados.



## **7. TRATAMENTO DE RESÍDUOS**

Os resíduos desse trabalho foram descartados e/ou tratados seguindo as normas da comissão de segurança do instituto de química da UNICAMP.

As soluções ácidas e básicas de metais não tóxicos foram neutralizados e descartados na pia.

O álcool, os biodieseis com e sem curcumina, os óleos vegetais com e sem curcumina, e a resina catiônica foram armazenados em frascos adequados e encaminhados para comissão de segurança do instituto de química da UNICAMP para serem incinerados.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aggarwal., B.B. et al.. Anticancer potencial of curcumin: Preclinical and clinical studies. *Anticancer Research*, 23, p. 363-398, 2003.

Ak, T., Gulçin, I. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. *Chemico-Biological Interactions*, p. 27-37, 2008.

Anand, P. et al.. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. *Molecular Pharmaceutics*, 4, p. 807-818, 2007.

ANP. <http://www.anp.gov.br>, acessado em março de 2013.

Antunes, L. M. G., Bianchini, M. L. P. Antioxidantes da dieta como inibidores da nefrotoxicidade induzida pelo antitumoral cisplatina. *Revista Nutrição*, 17, p. 89-96, 2004.

Antunes, L.M.G., Araujo, M.C.P. *Revista Nutrição*, 13, p.81-88, 2000.

ANVISA- Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. RDC N°.270, de 22 de setembro de 2005, Diário Oficial da União.

Apisariyakul, A. et al.. Antifungal activity of tumeric oil extracted from *Curcuma longa* (Zingiberaceae). *Journal Ethnopharmacology*, 49, p. 163-169, 1995.

Aricetti, J.A., Maciel, A.J.S., Lopes, O.C., Tubino, M. *Journal ASTM International*. A simple green method for biodiesel Iodine number determination, 7, nº 1, 2010.

Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; et al.. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16, 2070-2093, 2012.

Babu, P.S., Srinivasan, K. Renal lesions in streptozotocin-induced diabetic rats maintained on onion and capsaicin containing diets. *Journal of Nutrition Biochemistry*, 10, p. 477-483, 1999.

Balasubramanyam, M. et al.. Curcumin-induced inhibition of cellular reactive oxygen species generation: Novel therapeutic implications. *J. Biosci*, 28, p. 715-721, 2003.

Barclay, L.R.; Vinqvist, M.R.; Mukai, K.; Goto, H.; Hashimoto, Y.; Tokunaga, A.; Uno, H. On the antioxidant mechanism of curcumin: classical methods are needed to determine antioxidant mechanism and activity. *Org. Lett.*, 2, p.2841-3, 2000.

Barreto, C.C.K; Oliveira, C.C.; Souza, G.G.; et al.. Evaluation of the stability during storage of a diesel-like fuel obtained by the pyrolysis of soybean oil. *Biomass & Bioenergy*, 37, p.42-48, 2012.

Benvenuti, L. H. Visão da OEM – Qualidade – Especificação Programa de teste para uso da mistura diesel/biodiesel. Recomtec 2005, I Seminário sobre tecnologia de combustíveis e lubrificantes. Salvador – Ba, 02 de Junho de 2005.

Bianchi, M.L.P.; Antunes, L.M.G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. Revista Nutrição, 12, p.123-130, 1999.

Biodiesel. <http://enalternativas.no.sapo.pt/biodiesel.htm>, acessado em março de 2013.

Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S.; Lacoste, F.; Lagardere, L. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year Eur. J. Lipid. Sci. Technol., 105, p.735-741, 2003.

Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S.; Lacoste, F.; Lagardere, L. The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test. European Journal of Lipid Science and Technology, 106, p.822-830, 2004.

Bosman, B. Testing of lipoxygenase inhibitors, cyclooxygenase inhibitors, drugs with immunomodulating properties and some reference antipsoriatic drugs in the modified mouse tail test, an animal model of psoriasis. Skin. Pharmacology, 7, p. 324-334, 1994.

Buck, D. F.; J. Antioxidants in soya oil. American Oil Chemists' Society, 58, p. 275, 1981.

Canal, o jornal da bioenergia. MAC, editora e jornalismo, ed. 364, Goiânia - GO, 2006.  
Oliveira, E. Biodiesel o bom negocio do século XXI. <http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/25616.html>, acessado em março de 2012.

Cao, P.; Dubé, M. A.; Tremblay, A. Y. Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor, Fuel, 87, p. 825–833, 2008.

Del Ré, P. V. Comportamento de Óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. Tese de mestrado apresentado ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, UNESP, São José do Rio Preto, SP, 2003.

EN 14112:2003 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

Farmer, E.H.; Bloomfield, G.G.; Sundralingam, S.; Sutton, D.A. The cause and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. Transactions of the Faraday Society, 38, p. 348-356, 1942.

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Ardalla, S.; Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização química e consumo em gerador de energia. Química Nova, 28, p. 19-23, 2005.

Frankel, E. N. Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research*, 19, p. 1-22, 1980.

Frankel, E. N. *Lipid Oxidation*; The Oily Press: Dundee, Scotland, p. 26-29, 1998.

Fujisawa, S. et al.. Cytotoxicity, reactive oxygen species-generation activity and radical scavenging activity of curcumin and other related compounds. *Anti-Cancer Research*, 24, p. 563-570, 2004.

Goel, A. et al.. Curcumin as “curecumin”. From kitchen to clinic. *Biochemistry Pharmacology*, 75, p. 787-809, 2008.

Gülçin, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Arch Toxicol*, 86, p. 345-391, 2012.

Güner, F.S.; Yağcı, Y.A.; Erciyes, T. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31, p.633-670, 2006.

Gunstone, F. D.; Norris, F. A. *Lipids in foods: chemistry, biochemistry ant technology*. Oxford: Pergamon press, p. 29-43, 1983.

Gupta, Y.K. et al.. Protective effect of curcumin against kainic acid induced seizures and oxidative stress in rats. *Indian Journal Physiology Pharmacology*, 53, p. 39-46, 2009.

Hadorn H.; Zurcher K. Zur Bestimmung der Oxydations-stabilitat von Olen und Fetten. *Dtsch Lebensm Rundsch*, 70, p.57–65, 1974.

Hasenhuteel, G.L.; Wan, P.J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, p. 525-527,1992.

Holanda, H. O Biodiesel e a Inclusão Social. Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações: Brasília - DF, 2004.

Hoshino, T.; Iwata, Y.;Koseki, H. Oxidation stability and risk evaluation of biodiesel. *Thermal Science*, 11, p.87-100, 2007.

Itthipanichpong, C. et al.. Antispasmodic effects of curcuminoids on isolated guine-pig ileum and rat uterus. *Journal of the Medical Association Thailand*, 86, p. 299-309, 2003.

Jain, S.; Sharma, M. P. Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Energy*, 36, p.5409-5415, 2011.

Jovanoic, S. V.; Steenken, S.; Boone, C. W.; Simic, G. H-atom transfer is a preferred antioxidant mechanism of curcumin. *Journal of the American Chemical Society*, 121, p. 9677-9681, 1999.

Kalpana, C. et al.. Modulatory effects of curcumin and curcumin analog on circulatory lipid profiles during nicotine-induced toxicity in wistar rats. *Journal of Medicinal Food*, 8, p. 246-250, 2005.

Khar, A. et al.. Antitumoractivity of curcumin is mediated thorough the induction of apoptoses in AK- 5 tumor cells. *FEBS Lett*, 445, p. 165-168, 1999.

Khopde, S. M.; Priyadarsini, K. I.; Venkatesan, P.; Rao, M. N. A. Free radical scavenging ability and antioxidant efficiency of curcumin and its substituted analogue. *Biophysical Chemistry*, 80, p. 85-91, 1999.

Kim, M. et al.. Fungicidal property of *Curcuma longa* L. rhizome-derived curcumin against phytopathogenic fungi in a greenhouse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, p. 1578-1581, 2003.

Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol*, 86, p. 1059–1070, 2005.

Kunchandy, E.; Rao, M.N.A. Oxygen radical scavenging activity of curcumin. *Journal of Pharmacology*, 58, p. 237-40, 1990.

Kuwabara, N. et al.. Attenuation of renal fibrosis by curcumin in rat obstructive nephropathy. *Urology*, 67, p. 440-446, 2006.

Lapuerta, M.; Armas, O.; Rodríguez-Fernández, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Scienc*, 34, p. 198-223, 2008.

Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons Inc., New York. p. 27-29, 3rd edition, 1999.

Levine, N.I. *Physiochemical*, Mc graw Hill, new York, 5rd edition, 2002.

Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, p. 1-15, 1999.

Majeed, M.; Badmaev, V.; Shivakumar, U.; Rajendran, R. Relatório de Pesquisa de Sabinsa Corporation nos Curcuminóides: fitonutrientes antioxidantes, edição on-line [www.curcuminoids.com / antioxidant.htm](http://www.curcuminoids.com/antioxidant.htm), acessado em março de 2013.

Makley, K.S. *Fatty acids*. New York: wiley, p.668, 1960.

Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel*, v. 86, p. 906–910, 2007.

Masuda, T; Maekawa, T; Hiadaka, K; Bando, H; Takeda, Y; Yamaguchi, H. Chemical studies on antioxidante mechanism of curcumina: Analysis of oxidative coupling products

from curcumin and linoleate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, p. 2539 – 2547, 2001.

Mazumder, A. et al.. Antiretroviral agents inhibitors of both human immunodeficiency virus type 1 integrase and protease. *Journal of Medicinal Chemistry*, 39, p. 2472-2481, 1996.

Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.10, p. 248-268, 2006.

Mesa, M. D. Efectos nutricionales y farmacológicos de los extractos de *Curcuma longa* L. y de los curcuminóides. *Ars Pharmaceutica*, 41, 2006.

MME. <http://www.mme.gov.br/mme>, acessado em Março de 2013.

Monyem, A., Van Germen, J.H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass & Bioenergy*, 20, p.317-325, 2001.

Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. Editora: Livraria Varela. São Paulo, p.150 , 1998.

Moretto, E.; Alves, R F. Óleos e gorduras Vegetais. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986.  
Morrison,R.T.; Boyde, R.N. Química Orgânica. 5ª edição, LisCalouste Gulbenkian, p.1325, 1995.

Moura, C.V.R.; Castro, A.G.; et al.. Heterogeneous Catalysis of Babassu Oil Monitored by Thermogravimetric Analysis. *Energy & Fuel*, 24, p. 6527–6532, 2010.

Nandakumar, D.N. et al.. Curcumin-artemisin combination therapy for malaria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 50, p. 1859-1860, 2006.

Naz, S. et al.. Antibacterial activity of *Curcuma longa* varieties against different strains of bacteria. *Pak. J. Bot*, 42, p. 455-462, 2010.

Negri, P.S. et al.. Antibacterial activity of turmeric oil: A byproduct from Curcumin manufacture. *Agricultural and Food Chemistry*, 47, p. 4297-4300, 2005.

Niederau, C.; Gopfert, E. The effect of chelidonium-and turmeric root extract on upper abdominal pain due to functional disorders of the biliary system. Results from a placebo-controlled double-blind study. *Medizinische Klinik*, 94, p. 425-430, 1999.

Noguchi, N.; Komuro, E.; Niki, E.; Willson, R. L. Action of curcumin as an antioxidant against lipid peroxidation. *Journal of Japan Oil Chemists' Society*, 43, p. 1045-1051, 1994.

Notoya, M. et al.. Curcumin inhibits the proliferation and mineralization of cultured osteoblasts. *Journal Pharmacology*, 534, p. 55-62, 2006.

Okada, K. et al.. Curcumin and especially tetrahydrocurcumin ameliorate oxidative stress-induced renal injury in mice. *Journal Nutrition*, 31, p. 2090-2095, 2001.

Olsnecki, R. et al.. Effect of curcumin on atherosclerosis in apoE/ LDL-R double knockout mice. *Journal of Physiology and Pharmacology*, 56, p. 627-635, 2005.

Osawa, T. et al.. Antioxidative activity of the tetrahydrocurcuminoids. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 59, p. 1609-161, 1995.

Padula, A.D.; Santosa, M.S.; Ferreirab, L.; Borensteina, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, 44,p. 395–405, 2012.

Parente, E.J.de S.; Santos Junior, J.N., Pereira, J.A.B.; Parente Junior, E.J.de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Fortaleza: Tecbio*, p. 68, 2003.

Perz-Arriaga, L. et al.. Cytotoxic effect of curcumin on *Giardia lamblia* trphozoites. *Acta Tropica*, 98, p. 152-161, 2006.

Pintão, A.M.; Silva, I.F. Workshop Plantas Medicinais e Fitoterapêuticas nos Trópicos. IICT /CCCM, 29, 30 e 31 de Outubro de 2008. A Verdade sobre o Açafrão.

Pla,J.A.[http://www.ufrgs.br/decon/publionline/textosprofessores/pla/hist\\_rico.doc](http://www.ufrgs.br/decon/publionline/textosprofessores/pla/hist_rico.doc), acessado em março de 2013.

Rabelo, I. D. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura, Curitiba, 2001 (Dissertação de mestrado), Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET – PR.

Ramalho, V. C., Jorge, N. Antioxidantes usados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química nova*, 29, p. 755-160, 2006.

Rashid, U.; Anwar, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-atalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87, p. 265–273, 2008.

Reda, S. Y.; Carneiro, P. B. Thermal oxidization study of vegetable oils by ultraviolet-visible spectroscopy. *Revista Ciencia Agronomica*, 40, p. 48-53, 2009.

Reda, S.Y.; Carneiro, P.B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. *Analytica*, 27, 2007.

Reddy, A.C.P.; Lokesh, B.R. Studies on spice principles as antioxidants in the inhibition of lipid peroxidation of rat liver microsomes. *Mol. Cell. Biochem.* 111, p. 117-124, 1992.

Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L.L.; Rossi, A.V.; Schuchardt, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, 30, p. 1374-1380, 2007.

Ringman, J.M. et al.. A potential role of the curry spice curcumin in alzheimer's disease. *Current Alzheimer Research*, 2, 2005.

Sanibal., E. A.; Mancini-Filho, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingredient South American*, 18, p. 64-71, 2002.

Scartezzini, P.; Speroni, E. Reviem on some plants of Indian traditional medicine with antioxidant activity. *Journal Ethnopharmacology*, 71, p. 23-43, 2000.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, p. 199-210, 1998.

Silva, C.A.; Otavio, B.M. Biodiesel in Brazil: History and relevant policies. *African Journal of Agricultural Research*, 5, p. 1147-1153, 2010.

Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferriera, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, 22, p. 94-103, 1999.

Silva, R.R.; Oliveira, T.T.; Nagem, T.J.; Pinto, A.S.; Albino, L.F.T.; Almeida, M.R.; Leão, M.A. *Medicina Ribeirão Preto*, 34, p.177-182, 2001.

Silvagni, A.; Franco, L.; Bagno, A.; Rastrelli, F. Thermo-induced lipid oxidation of a culinary oil: The effect of materials used in common food processing on the evolution of oxidised species. *Food Chemistry*, 133, p.754–759, 2012.

Somporn, P. et al.. Comparative antioxidant activities of curcumin and its demethoxy and hydrogenated derivatives. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 30, p. 74-78, 2007.

Sorrell, S.; Speirs, J.; Bentley, r.; Brandt, A.; Miller, R. Global Oil Depletion: An assessment of the evidence for a near-term peak in global oil production. *UK Energy Research Centre*, 2009.

Sorrell, S.; Speirs, J.; Bentley, R.; et al.. Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates. *Energy*, 37, p.709-724, 2012.

Sreejayan, N.; Rao, M.N. Curcuminoids as potent inhibitors of lipid peroxidation. *J. Pharm. Pharmacol.* 46, p.1013, 1994.

Sreejayan, N.; Rao, M.N. Free radical scavenging activity of curcuminoids. *Arzneimittelforschung*, 46, p. 169-171, 1996.

Sreejayan, N.; Rao, M.N. Nitric oxide scavenging by curcuminoids. *J. Pharm. Pharmacol.*, 49, p.105-107, 1997.

Srivivasan, A. et al.. Protection of pancreatic beta-cell by the potential antioxidant bis-o-hydroxycinnamoyl methane, analogue of natural curcuminoid in experimental diabetes. *Journal Pharmaceutical Science*, 6, p. 327-333, 2003.

Sugiyama, Y.; Kawakishi, S.; Osawa, T. Involvement of the beta-diketone moiety in the antioxidative mechanisms of tetrahydrocurcumin. *Biochem. Pharmacol.* 52, p. 519-525, 1996.

Sumanont, Y. et al.. Prevention of kainic acid-induced changes in nitric oxide level and neuronal cell damage in the rat hippocampus by manganese complexes of curcumin and diacetylcurcumin. *Life Sciences*, 78, p. 1884-1891, 2006.

Sun, Y.M.; Zhang, H.Y.; Chen, D.Z.; Liu, C.B. Theoretical elucidation on the antioxidant mechanism of curcumin: a DFT study. *Org. Lett.*, 4, p. 2909-2911, 2002.

Suryanarayana, P. et al.. Curcumin and turmeric delay streptozotocin – induced diabetic cataract in rats. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, 46, p. 2092-2099, 2005.

Tonnesen, H. H.; Greenhill, J. V. Curcumin as a reducing agent and as a radical scavenger. *Int. J. Pharm.*, 87, p.79-87, 1992.

Uechis, S. et al.. Antibacterial activity of essential oils from *Curcuma* sp. (Zingiberaceae) cultivated in Okinawa against food borne pathogenic bacteria. *Journal Tropical Agriculture*, 44, p. 138-140, 2000.

Venkatesan, P.; Rao, M.N. Structure-activity relationships for the inhibition of lipid peroxidation and the scavenging of free radicals by synthetic symmetrical curcumin analogues. *Journal. Pharm. Pharmacol*, 52, p.1123-1128, 2000.

Verrbeek, R. et al.. Oral flavonoids delay recovery from experimental autoimmune encephalomyelitis in SJL mice. *Biochemical Pharmacology*, 70, p. 220-228, 2005.

Xie, W.; Peng, H.; ChenN, Ligong,G. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A*, 300, p. 67–74, 2006.

Xu, Y. et al.. Antidepressant effects of curcumin in the forced swim test and olfactory bulbectomy models of depression in rats. *Pharmacology Biochemistry*, 82, p. 200-206, 2005.

Xu, Y. et al.. The effects of curcumin on depressive like behaviors in mice. *Journal Pharmacology*, 518, p. 40-46, 2005.

Youssef, K.M. et al.. Synthesis of curcumin analogues as potential antioxidant, cancer chemopreventive agents. Arch Pharmazine, 337, p. 42-54, 2004.

Zheng, M.; Mulenga, M. C.; Reader, G. T.; Wang, M.; Ting, D. S-K.; Tjong, J. Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion, Fuel, 87, p. 714–722, 2008.