



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Biológicas e Ambientais

Graduação em Biotecnologia

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE NABO
FORRAGEIRO (*Raphanus sativus L.*) ASSOCIADO A
DIFERENTES ADITIVOS**

Acadêmico: Eduardo Carvalho Faca

Orientador: Prof. Dr. Magno A. G. Trindade

Dourados / MS

Julho / 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Biológicas e Ambientais

Graduação em Biotecnologia

Eduardo Carvalho Faca

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE NABO
FORRAGEIRO (*Raphanus sativus L.*) ASSOCIADO A
DIFERENTES ADITIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Ciências
Biológicas e Ambientais para a obtenção do
título de Bacharel em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido
Gonçalves Trindade.

Dourados-MS
Julho / 2014

Eduardo Carvalho Faca

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE NABO
FORRAGEIRO (*Raphanus sativus L.*) ASSOCIADO A
DIFERENTES ADITIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado para obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia na Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD, pela comissão formada:

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade

Prof. Dr. Marcelo Fossa da Paz

Prof^a Msc Mariana Lara Menegazzo

Dourados, ____ de Julho de 2014

Ficha catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

F137a	<p>Faca, Eduardo Carvalho. Avaliação da estabilidade do óleo de nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus L.</i>) associado a diferentes aditivos. / Eduardo Carvalho Faca. – Dourados, MS : UFGD, 2014. 37f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade. Monografia (Graduação em Biotecnologia) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Nabo forrageiro. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Parâmetros de oxidação. 4. Antioxidante. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD – 665</p>
-------	---

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.

DEDICATÓRIA

À minha família que sempre me apoiou, incentivou e lutou pela minha formação. Aos meus amigos, pelo companheirismo, amizade e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me sustentou com fé, força e perseverança para a realização de qualquer propósito.

Aos meus pais Sebastião de Barros Faca e Jeane de Jesus Carvalho Faca, que em todos os dias da minha vida se preocuparam, dedicaram e se importaram com todas as minhas escolhas e que acima de tudo, sempre me conduziram a um caminho de humildade, respeito e gratidão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade, pela oportunidade, disponibilidade e ensinamentos, que indubitavelmente contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha amiga Ana Caroline de Souza que contribuiu e dedicou seu tempo para a realização deste trabalho.

À minha irmã Camila Carvalho Faca, a qual sempre esteve presente, com boas palavras, orientações e conselhos, nunca medindo esforços para a concretização desse objetivo.

À minha querida amiga Bárbara Ortiz que durante todo esse trajeto sempre se manteve presente e prestativa com boas palavras e ouvidos, incentivando e acreditando no meu potencial.

Aos colegas da faculdade, pela companhia e pela troca de conhecimentos que contribuíram significativamente para o meu crescimento.

Aos meus amigos, pela grande e eterna amizade, parceria e incentivo que com certeza me inspiraram durante essa jornada.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a estabilidade do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) em condições aceleradas de degradação térmica, mediante a análise de seus parâmetros de oxidação, associado ou não a aditivos sintéticos. A estabilidade do óleo vegetal foi testada, individualmente e conjuntamente, com os aditivos: antioxidante butil-hidroxianisol (BHA) e o corante solvente azul 35 (SA-35). O processo acelerado de degradação oxidativa ocorreu devido à temperatura elevada de 90 °C, em estufa, a partir da qual foram retiradas alíquotas de amostras em um intervalo de 168 horas. As amostras contendo o óleo vegetal com ou sem os respectivos aditivos foram analisadas empregando-se o método de titulação volumétrica clássica. Os resultados parciais evidenciaram o alto potencial de estabilidade do óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) na ausência dos aditivos sintéticos devido a presença de antioxidantes naturais.

Palavras-chave: Nabo forrageiro, Aditivos, Estabilidade oxidativa, Parâmetros de oxidação, Antioxidante.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.
ASTM	American Society of Testing and Materials.
IA	Índice de Acidez.
IP	Índice de Peróxido.
BHA	Butil-hidroxianisol.
SA-35	Solvente azul 35.
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Representação da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais. 20
- Figura 2:** Estrutura fenólica dos principais antioxidantes sintéticos. 22
- Figura 3:** Estrutura do corante Solvente Azul 35 (SA-35). 23
- Gráfico 1:** Variação do índice de acidez após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C. 31
- Gráfico 2:** Variação do índice de peróxido após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C. 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do Índice de acidez (mg de KOH/g de amostra) do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C. 29

Tabela 2: Variação do Índice de peróxido (meqkg⁻¹ de amostra) do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C. 31

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Biocombustíveis	15
2.2 Biodiesel e matérias primas	15
2.2 Óleo vegetal	16
2.4 Óleo de nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.).....	17
2.4.1 Características da planta.....	17
2.4.2 Extração, características e rendimento do óleo.....	17
2.4.3 Propriedades químicas.....	18
2.5 Processo de produção do biodiesel	18
2.5.1 Transesterificação	18
2.6 Estabilidade oxidativa.....	19
2.7 Aditivos.....	20
2.7.1 Antioxidantes.....	20
2.7.2 Corante.....	21
2.10 Análises Físico-químicas.....	22
2.10.1 Índice de acidez	22
2.10.2 Índice de Peróxido.....	23

3. OBJETIVO.....	24
3.1 Objetivos específicos	24
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
4.1 Obtenção do óleo vegetal.....	25
4.2 Aditivação das amostras de óleo vegetal de nabo forrageiro (Raphanus sativus L.) com o antioxidante BHA e o corante SA-35.....	25
4.3 Aceleração do processo de degradação em estufa	25
4.4 Soluções utilizadas nas análises.....	26
4.4.1 Índice de Acidez	26
4.4.2 Índice de Peróxido.....	26
4.5 Análises físico-químicas e cálculos	26
4.5.1 Índice de acidez	26
4.5.2 Índice de peróxido	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Determinação do Índice de Acidez.....	28
5.2 Determinação do Índice de Peróxido	30
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	33
7. REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e as novas metas de sustentabilidade fizeram com que surgissem novas escolhas relacionadas aos combustíveis e ao meio ambiente, proporcionando à sociedade, alternativas limpas e mais viáveis. Apesar da constante busca do Brasil pela autossuficiência petrolífera, o biocombustível surgiu a partir da necessidade de diversificação das fontes energéticas, visando à diminuição da dependência sob o petróleo e a minimização das emissões de poluentes que afetam o meio ambiente (SUAREZ et al., 2009).

Uma alternativa que vem crescendo e assumindo grandes proporções dentro do mercado brasileiro e mundial é o desenvolvimento do biodiesel, que no Brasil se associa a fatores favoráveis como o seu clima, sua vasta concentração territorial e a grande variedade de oleaginosas como: soja, milho, amendoim, algodão, babaçu, dendê, e outras que são utilizadas como matéria prima, sendo o dendê o mais produtivo e viável. Entretanto, apesar de tamanhas vantagens, as diversas variedades oleaginosas carregam dois pontos negativos para a produção do biodiesel, pois apresentam alguns componentes químicos indesejáveis que são incorporados juntamente com o biodiesel durante seu processo de produção, e também a perda de seus antioxidantes naturais, durante esse mesmo processo, favorecendo a sua degradação juntamente com outros cofatores (BORSATO et al., 2011).

Visando a conservação e a diminuição do tempo de degradação do biodiesel, atualmente já são desenvolvidos diversos aditivos com diferentes propriedades que possam proporcionar uma maior estabilidade a ele, aumentando seu tempo de armazenamento e manipulação, inibindo ou retardando a oxidação lipídica e por sua vez evitando a formação de compostos indesejados que se acumulam no biodiesel. (SILVA et al., 2006). Pesquisas e triagens de novas espécies e culturas de oleaginosas não convencionais estão servindo de foco para o futuro, pois algumas podem apresentar um grande e interessante potencial para produção de óleo de excelente qualidade, com antioxidantes naturais, agregando superioridade ao produto e minimizando e/ou eliminando o uso de outros aditivos que o tornariam economicamente inviável.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biocombustíveis

Há muito tempo que os combustíveis derivados do petróleo ocupam um lugar de destaque como principal fonte de energia mundial, entretanto, essa fonte é limitada e corre o risco de se esgotar. A partir dessa possibilidade agregada à preocupação ambiental, iniciou-se uma nova busca por fontes de energias renováveis. Um exemplo formidável de energia limpa é o biocombustível que vem assumindo um posto de responsabilidade sustentável, apresentando alternativas mais viáveis para o cenário socioeconômico (GHASSAN et al., 2003).

De maneira geral, os biocombustíveis são oriundos de matérias-primas renováveis, tendo como objetivo a substituição dos combustíveis derivados do petróleo. O Brasil se destaca mundialmente por ser um grande produtor e gerador de novas fontes de energia. Suas maiores linhas de produção concentram o etanol (derivado da cana-de-açúcar, milho, beterraba, etc.) e o biodiesel com as fontes oleaginosas vegetais e gorduras animais, podendo ser adicionado ao diesel em pequenas concentrações (ANP, 2012; LEITE; LEAL, 2007).

O desenvolvimento agrícola e a implementação de novas tecnologias dentro deste setor, trouxeram algumas questões polêmicas relacionadas à segurança alimentar e energética, pois vários países e órgãos internacionais apontam como o grande responsável pela crise alimentar a expansão e ocupação das áreas agrícolas para produção energética. No Brasil, tal questão ainda não se tornou um problema, uma vez que sua grande extensão territorial permite a produção para diversos fins sem interferência nas respectivas áreas (SUAREZ, 2009).

2.2 Biodiesel e matérias primas

Basicamente, biodiesel é composto por alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, podendo ser produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, tornando-se interessante no Brasil, visto que há diversas variedades oleaginosas com grandes potenciais produtivos em seu vasto território agrícola. Ele pode ser utilizado puro, ou seja, 100% biodiesel (B100) ou como misturas de 20% (B20) e 5% (B5), ou ainda como aditivo, complementando o diesel convencional de petróleo em pequenas concentrações. A ANP juntamente com o Conselho Nacional de Política Energética

(CNPE), desenvolve e consolida algumas leis e medidas que demonstram o grande sucesso do programa energético brasileiro, como por exemplo, a adição de 5% de biodiesel ao diesel convencional, que vigora obrigatoriamente desde 2009 (ANP, 2012).

Para produção de biodiesel no Brasil, as primeiras alternativas de matéria-prima foram os resíduos agroindustriais e domésticos (óleos e gorduras), reaproveitando materiais que futuramente seriam descartados e ao mesmo tempo inserindo valores substanciais ao produto gerado, tornando-o economicamente mais interessante. O processo de esterificação de ácidos graxos de óleos e gorduras é um forte alicerce para produção de biodiesel, pois vem crescendo com o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas e com a grande disponibilidade natural de fontes de matérias-primas vegetais presentes em larga escala territorial (COSTA NETO et al., 2000; ARANDA; ANTUNES, 2004).

Em relação à qualidade do biodiesel, pode-se prolongá-la com o desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos períodos de estocagem. Segundo Knothe e Dun (2001), os fatores responsáveis pela auto-oxidação de derivados de gordura e óleos incluem a presença ou ausência de ar, luz, temperatura, presença de antioxidantes, hidroperóxidos e metais catalíticos. Muitas alternativas que diminuam a auto-oxidação do biodiesel e maximize a sua resistência já estão sendo particularmente estudadas.

2.2 Óleo vegetal

A qualidade do biodiesel está diretamente ligada à composição do óleo vegetal. As culturas oleaginosas apresentam em sua composição uma grande variedade de triglicerídeos que variam dentro de cada cultura e também das características de cada safra (BAUMANN et al., 1988). Os triglicerídeos podem ser classificados de acordo com sua concentração de ácidos graxos, podendo ser insaturados (óleos) ou saturados (gorduras). O grau de instauração dos ácidos graxos está estreitamente relacionado com a estabilidade oxidativa, pois quanto maior seu grau de instauração, menor a sua estabilidade (RINALDI et al., 2007).

O uso do óleo vegetal para a obtenção do biodiesel vem sendo constantemente estimulado com foco nas grandes pesquisas que envolvam novos métodos tecnológicos e inovadores para implementação do processo de transesterificação, otimizando a qualidade do óleo como biocombustível, tal como sua viscosidade e evitando possíveis

problemas associados aos motores automotivos (FROEHNER; LEITHOLD; JUNIOR, 2007).

Segundo Suarez (2009), antes de selecionar e implantar uma cultura oleaginosa com elevado potencial para obtenção de óleo vegetal deve-se objetivar três estratégias: produção de óleo em grande escala, necessária para atender a demanda de biocombustível; capacidade tecnológica e econômica para transformar o óleo em biocombustível; e a certeza de que o biocombustível produzido apresente uma qualidade superior para ser utilizado em veículos motorizados. Se um desses aspectos não atingirem resultados satisfatórios, a fonte de matéria-prima não apresentará um potencial significativo para o programa.

2.4 Óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.)

2.4.1 Características da planta

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma planta da família das Crucíferas, bastante resistente a pragas e doenças, sendo muito empregada na adubação verde para descompactação do solo. Também é muito utilizado para rotação de diversas culturas, pois apresenta uma capacidade elevada pra reciclagem de nutrientes. No Brasil, o cultivo de nabo forrageiro incide mais em regiões de clima frio como no Sul, Sudeste e sul do Centro-oeste. Seu ciclo é anual, ocorre nos meses de abril e maio, apresentando um período de produção em torno de três meses, que é favorecido pela disponibilidade hídrica dessa época (AGEITEC, 2014; DOMINGOS, 2005). A sua produção varia desde 20 t/ha até 35 t/ha de massa verde, 3,5 t/ha a 8 t/ha de massa seca e 0,5t/ha a 1,5 t/ha de grãos e o teor de óleo presente nos grãos varia entre 27% e 42%, com uma média de 35%. A produtividade do óleo está em torno de 150 kg/ha a 550 kg/ha (AGEITEC, 2014).

2.4.2 Extração, características e rendimento do óleo

A extração do óleo pode ser feita utilizando solvente ou por prensagem, entretanto, a segunda opção pode elevar o custo do óleo vegetal em até 10%. Seu rendimento pode chegar até 280 litros por hectares, inferior as outras culturas mais convencionais como soja e canola (AGEITEC, 2014).

O óleo extraído do nabo forrageiro é uma excelente opção de matéria prima para

produção do biodiesel no Brasil, pois apresenta alta viscosidade, melhorando o desempenho do motor. Também apresenta uma ótima estabilidade química, quando comparada ao óleo de soja e de girassol, minimizando e diminuindo a possibilidade de eventuais degradações e formação de resíduos sólidos quando armazenados e transportados de maneira inadequada (HEINKE et al., 2010).

2.4.3 Propriedades químicas

O nabo forrageiro, como a maioria das plantas oleaginosas, possui em sua composição química, diversos compostos que podem ou não apresentar vantagens interessantes. Algumas dessas substâncias podem trazer grandes benefícios como no caso dos tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides que oferecem proteção contra a reação de oxidação nos locais de dupla ligação entre as moléculas de triacilglicerol. (PEGG; AMAROWICZ, 2009).

Em comparação com os óleos vegetais convencionais de soja e girassol, o nabo forrageiro apresenta uma quantidade bem menor de ácidos graxos insaturados. O ácido graxo mais abundante em sua composição é o oleico, que contém apenas uma ligação dupla em sua cadeia carbônica, diferente do óleo de soja e de girassol que são ricos em óleo linoleico, apresentando duas ligações duplas em sua cadeia carbônica. Logo, o óleo de nabo forrageiro é mais vantajoso em relação à estabilidade química, pois um elevado número de insaturações pode ocasionar alguns problemas no motor devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível, podendo formar alguns resíduos sólidos, quando armazenado ou transportado de maneira inadequada (DAMBISKI, 2007).

2.5 Processo de produção do biodiesel

Existem vários processos físico-químicos para obtenção do biodiesel a partir de fontes biodegradáveis, como óleos vegetais, sendo que a mais utilizada é a transesterificação, onde basicamente ocorre a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos.

2.5.1 Transesterificação

De forma geral, a transesterificação é uma reação reversível, onde os triglicerídeos do óleo vegetal ou animal reagem com um álcool simples (metanol ou

etanol), formando ésteres que podem ser metílicos ou etílicos e um composto secundário denominado glicerina que por sua vez é removida por processos de decantação, diminuindo a viscosidade e inferindo qualidade ao óleo. Essa reação normalmente ocorre na presença de um catalisador que pode ser básico, ácido, metálico ou biológico (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO et al., 2005). De acordo com Rinaldi (2007), o catalisador básico é mais vantajoso, pois a reação pode ser conduzida à temperatura ambiente, diferente do catalisador ácido que necessita de elevadas temperaturas e ocorre de maneira mais lenta. Na figura 1 é mostrado esquema representativo da reação de transesterificação.

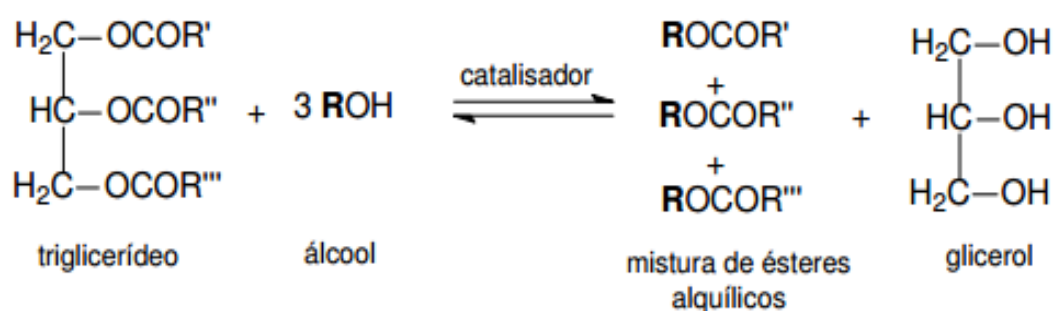


Figura 1: Representação da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais (GARCIA, 2006).

Este método é o mais utilizado para produção do biodiesel, pois apresenta características positivas quanto à minimização de problemas relacionados à viscosidade, fluidez e ignição, gerando um biodiesel de melhor qualidade (DAMBISKI et al., 2007).

2.6 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é o fator que gera mais preocupação durante a produção do biodiesel, já que está diretamente ligada à qualidade do produto. Pode ser severamente influenciada pelas mudanças físico-químicas do ambiente e também pela composição química da matéria-prima utilizada em sua produção (BORSATO et al. 2011).

Segundo Ramalho e Jorge (2006), a auto-oxidação é decorrente da reação do oxigênio com os ácidos graxos, que geram produtos que afetam a qualidade do biocombustível, contribuindo para sua degradação. Para evitar ou diminuir essa oxidação, deve-se adotar medidas preventivas, controlando a temperatura,

luminosidade, disponibilidade de oxigênio, tempo e forma de armazenamento e até mesmo utilizando aditivos que bloqueiem a eventual formação de radicais livres, evitando a possível formação de resíduos que prejudiquem o desempenho dos motores (QUINTELLA et al, 2009).

2.7 Aditivos

Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica do biodiesel são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes e/ou estabilizadores.

2.7.1 Antioxidantes

Nos óleos vegetais, os antioxidantes ocorrem naturalmente e os mais comuns são os tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides. Infelizmente essa propriedade natural é eliminada no processo de produção do biodiesel, durante a etapa de destilação para sua purificação, gerando instabilidade ao produto (MCCORMICK; RATCLIFF; LAWRENCE, 2007). A partir daí, os antioxidantes sintéticos assumem um papel muito importante, aumentando a estabilidade do biocombustível e conservando suas propriedades por mais tempo.

Segundo Ramalho e Jorge (2006), os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Os antioxidantes primários e sintéticos normalmente empregados em indústrias, são compostos fenólicos que promovem a inibição ou remoção dos radicais livres. De acordo com o referido autor, tal estrutura permite a doação de um próton a um radical livre, interrompendo assim o mecanismo que induz a sua formação. A Figura 2 a seguir ilustra a estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos mais convencionais.

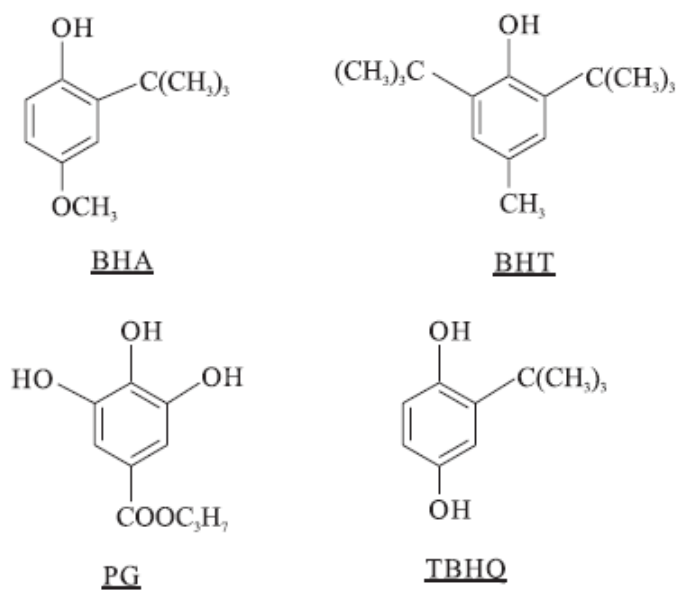


Figura 2: Estrutura fenólica dos principais antioxidantes sintéticos (RAMALHO; JORGE, 2006).

Entre os principais e mais conhecidos antioxidantes primários destacam-se o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) (BORSATO et al., 2011).

Omura (1995) descreve sobre a relação sinérgica dos antioxidantes BHA e BHT, onde o primeiro apresenta ação sequestrante de radicais peróxidos enquanto o outro pode regenerar os radicais.

2.7.2 Corante

O uso de corantes no biodiesel como aditivos em combinação com antioxidantes tem sido estudado por Santos colaboradores (2012). Sua utilização é bastante promissora uma vez que em baixas concentrações tem propiciado resultados satisfatórios, de modo que pode minimizar ou controlar processos oxidativos impedindo e/ou diminuindo a degradação do produto, aumentando sua estabilidade de estocagem. Segundo Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009), a combinação do corante com potenciais antioxidantes pode gerar um efeito de sinérgico ou efeito protetivo.

Os corantes têm sido usados como marcadores de combustíveis bem como de solventes entre outros materiais de natureza apolar. Estes corantes são compostos orgânicos sintéticos com caráter não iônico, classificados de acordo com as normas estabelecidas pela Colour Index, no qual o corante é catalogado de acordo com suas

características atendendo a um padrão “solvente + cor + número”, ou seja, tipo de corante, cor e grau de coloração, como por exemplo, os corantes: solvente vermelho 24, solvente amarelo 124, solvente vermelho 164, solvente azul 35, etc (TRINDADE et al., 2011).

De maneira geral os corantes com denominação “solvente vermelho” e “solvente amarelo” são portadores de grupo azo, enquanto aqueles com denominação “solvente verde” e “solvente azul” são portadores de grupo antraquinona (ZOLLINGER, 1991). Segundo Trindade et al. (2011), esses corantes possuem átomos com propriedades de doar elétrons para o anel aromático, favorecendo um sistema estendido de conjugação eletrônica, cujas moléculas são circundadas por grupos apolares, que por sua vez assumem uma característica hidrofóbica, melhorando a interação com solventes apolares em ambientes de hidrocarbonetos como os combustíveis.

O corante Solvente Azul 35 (SA-35), apresenta um grupo cromóforo antraquinona, cujo o uso neste trabalho terá como finalidade a conservação do óleo vegetal durante o processo de manipulação e armazenagem. Na Figura 3, observa-se sua fórmula estrutural.

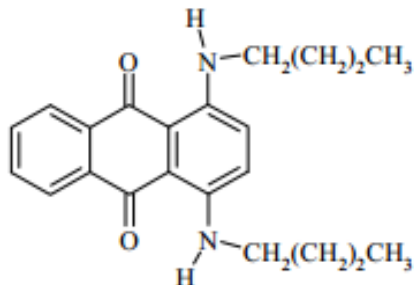


Figura 3: Estrutura do corante Solvente Azul 35 (SA-35) (TRINDADE, 2009).

2.10 Análises Físico-químicas

2.10.1 Índice de acidez

De modo geral a determinação do índice de acidez é importante, pois revela o estado de conservação do óleo, uma vez que a incidência de luz e temperaturas elevadas são os principais fatores para o surgimento da rancidez hidrolítica que sempre é acompanhada da formação de ácido graxo livre (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

O índice de acidez corresponde à quantidade em mg de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo ou gordura. Quanto maior for o índice de acidez, maior volume de base será consumido (ALMEIDA, 2007).

Esse parâmetro oxidativo, apresenta influência direta das características da matéria prima utilizada para obtenção do produto avaliado, ou seja, os óleos vegetais empregados nas análises podem apresentar uma natureza ácida, associada a mudanças físico-químicas como luz e temperatura e também o modo de armazenamento, dificultado a realização de tal análise (MORETTO; FETT, 1989).

A presença de ácidos graxos livres no biodiesel ou no óleo vegetal indica que tal produto está em processo degradativo, ou seja, está sofrendo hidrólise oxidativa ou fermentação, alterando sua concentração de íons hidrogênio, tornando-se mais ácido e apresentando um pH fora dos padrões desejados (ALMEIDA, 2007).

2.10.2 Índice de Peróxido

Uma das principais formas de deterioração dos óleos consiste na oxidação que ocorre quando o oxigênio atmosférico acaba sendo dissolvido no óleo e reage com seus constituintes (ácidos graxos insaturados), quanto maior o grau de instauração, mais reativos com o oxigênio será. Essa oxidação é responsável pelo aparecimento de odores e sabores. Dentre os métodos para avaliação do nível de oxidação dos óleos e gorduras, o mais importante é o índice de peróxido (SILVA, 1999).

O índice de peróxido pode ser definido como a quantidade de peróxidos (expressa em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma [1000g] da amostra) que ocasionam a oxidação do iodeto de potássio como a solução problema dissolvida em ácido acético cloriformio (LUTZ, 1985).

É um método de titulação indireta, onde o iodeto é oxidado a iodo pelos peróxidos liberados como subprodutos da oxidação lipídica. O iodo liberado é estequiometricamente relacionado ao teor de ácidos graxos, sendo assim, titula-se este iodo em presença de amido (indicador) com tiosulfato de sódio (BACCAN, 1985).

3. OBJETIVO

Neste trabalho teve-se como objetivo geral avaliar a estabilidade do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), bem como determinar e comparar parâmetros indicativos de oxidação.

3.1 Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros indicativos de oxidação, tais como: índice de acidez e índice de peróxido.
- Avaliar o perfil da estabilidade do óleo de nabo forrageiro frente a diferentes associações sintéticas em condições de degradação térmica.
- Avaliar a eficiência da combinação do antioxidante BHA com o corante SA-35 na estabilização do óleo de nabo forrageiro.

4. PARTE EXPERIMENTAL

As análises foram realizadas semanalmente no laboratório de química analítica, na faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas na Universidade Federal da Grande Dourados.

4.1 Obtenção do óleo vegetal

O óleo vegetal do nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) utilizado nas análises laboratoriais foi extraído via soxhlet utilizando-se o hidrocarboneto hexano, onde tal substância volátil foi aquecida e condensada dentro do aparelho, passando constantemente pelo material vegetal até que se atingisse um volume esperado. O óleo foi cedido pela Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal da Grande Dourados, disponibilizado pelo professor orientador Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade.

4.2 Aditivação das amostras de óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) com o antioxidante BHA e o corante SA-35

Depois de obtido o óleo vegetal, preparou-se quatro amostras contendo ou não os aditivos (SA-35 e BHA). Primeiramente, para a aditivação com o corante SA-35 e o antioxidante BHA, foram utilizadas respectivamente as concentrações de 10 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹. Na primeira amostra não foi adicionado nenhum aditivo, permanecendo apenas o óleo puro para avaliação da sua estabilidade individual e também como controle de comparação entre as demais. Na segunda adicionou-se 10 mg L⁻¹ do corante SA-35. Já na terceira amostra, foi adicionado 50 mg L⁻¹ do antioxidante BHA. E por ultimo, na quarta amostra, houve a mistura dos dois aditivos (10 mg L⁻¹ SA-35 e 50 mg L⁻¹ BHA). Em seguida, realizou-se a homogeneização das quatro amostras manualmente para que se desse início às análises.

4.3 Aceleração do processo de degradação em estufa

Para aceleração do processo de degradação e oxidação as quatro amostras foram colocadas em estufa (FANEM - ORION® 515), a uma temperatura de 90 °C, num período de seis semanas (840 horas), sendo que a cada sete dias (168 horas) eram

retirados alíquotas para a realização da avaliação dos parâmetros indicativos. Foram realizadas análises obedecendo alguns dos testes contidos nas normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução n°. 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (STAVINOHA; HOWELL, 1999 e DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

4.4 Soluções utilizadas nas análises

4.4.1 Índice de Acidez

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Merk) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Pesou-se sua massa para obter-se a concentração, e em seguida, foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, ajustando-se o volume com água destilada até o menisco.
- Solução de Éter-álcool 2:1, neutralizada com solução de Hidróxido de sódio $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solução de fenolftaleína 1,0% como indicador de pH ácido-base.

4.4.2 Índice de Peróxido

- Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Merk) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, cuja massa foi devidamente pesada e transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, ajustando-se o volume com água destilada até o menisco.
- Solução de iodeto de potássio (KI) a 15% (Merk), preparada a partir da dissolução de 5,0 g de iodeto de potássio em 40,0 mL de água destilada. Depois de preparada, a solução foi armazenada em um frasco na ausência de luz.
- Solução de ácido-acético clorofórmio 3:2 (v/v).
- Solução de amido 1,0%, utilizado como indicador.

4.5 Análises físico-químicas e cálculos

4.5.1 Índice de acidez

Neste teste, primeiramente, pesou-se semanalmente (168 horas) 1,0 g de cada amostra (quatro amostras) em frascos de erlenmeyer utilizando a balança analítica de precisão. Em seguida, adicionou-se em cada frasco 13 mL de éter-álcool 2:1,

devidamente neutralizado e homogeneizaram-se as amostras. Adicionou-se então 4 gotas de fenolftaleína como indicador e titulou-se as quatro amostras com NaOH 0,01 mol L⁻¹, padronizado com biftalato de potássio. A titulação foi procedida até que se obtivesse um estado de equilíbrio entre os ácidos livre do óleo vegetal e a base da solução, atingindo uma coloração rósea clara como produto da reação.

Para a realização do cálculo do índice de acidez (IA), foi utilizada a seguinte equação:

$$IA = \frac{V \times M \times 56,1}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

IA = Índice de acidez (mg de NaOH/g de amostra);

V = Volume de NaOH gasto em mL;

M = Concentração real, em mol L⁻¹, da solução de NaOH;

m = Massa da amostra, em g.

4.5.2 Índice de peróxido

Para avaliação do índice de peróxido, pesou-se em frascos de erlenmeyer, semanalmente (168 horas), 2,50 g de cada amostra (quatro amostras) em balança analítica de precisão. Em seguida, para cada amostra, foi adicionado 15,00 mL de ácido acético clorofórmio 3:2 e após diluição colocou-se mais 1,00 mL de iodeto de potássio (KI solução saturada) e aguardou-se 1,0 minuto na ausência de luz com o frasco devidamente fechado em vista da grande volatilidade do composto KI, durante a reação. Depois de cronometrado 1,0 minuto, foi adicionado 15,00 mL de água destilada e 1,00 mL de amido 1,0% como indicador e então titulou-se com tiosulfato de sódio (0,0100 mol L⁻¹). Após titulação das amostras, foi preparada uma prova em branco nas mesmas condições das anteriores.

Para calcular o índice de peróxido utilizou-se a seguinte equação:

$$IP = \frac{(A-B) \times M \times 100}{m} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

IP = Índice de peróxido (meqkg^{-1} de amostra);

A = Volume real (mL) de solução de tiosulfato de sódio $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ gasto em cada titulação;

B = Volume real (mL) de solução de tiosulfato de sódio $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra branco;

M = Molaridade real (mol L^{-1}) da solução de tiosulfato de sódio padronizada;

m = Massa (g) da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão deste trabalho será realizada a partir da verificação dos resultados obtidos da análise do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) armazenado sob processo acelerado de degradação, em estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, determinando seus respectivos parâmetros indicativos, tais como: índice de acidez e peróxido.

5.1 Determinação do Índice de Acidez

Paras as amostras direcionadas ao índice de acidez (IA), acompanhou-se o processo oxidativo, em estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, em um período total de 840 horas, em intervalos de análises de 168 horas. Observou-se que durante as primeiras 168 horas não houve variações significativas para as quatro amostras. A partir desse período, nota-se um aumento do IA das amostras quando estocadas em condições de alta temperatura, evidenciando que a degradação oxidativa aumenta em função do tempo e da temperatura, mesmo para as amostras aditivadas. A ocorrência da elevação do IA pode ser atribuída ao aumento dos peróxidos decorrentes da oxidação dos ésteres de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo vegetal, podendo envolver reações entre radicais livres, oxigênio molecular e/ou metais entre outras espécies, promovendo o aumento da acidez das amostras. Segundo Heinke (2010), o óleo de nabo forrageiro apresenta uma ótima estabilidade química, quando comparada ao óleo de soja e de girassol, minimizando e diminuindo a possibilidade de eventuais degradações e formação de resíduos sólidos quando armazenados e transportados de maneira inadequada.

Na Tabela 1 e Gráfico 1, pode-se observar que a amostra contendo o antioxidante BHA e a mistura (corante SA-35 com BHA) em 840 horas são as que

apresentam o IA mais elevados (5,09 e 5,06 mg de KOH/g de amostra respectivamente). A amostra contendo somente o corante sofreu menos alterações em relação às amostras descritas anteriormente. A amostra contendo apenas o óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) foi a que mais se manteve regular durante o todo período da análise, devido à sua possível estabilidade oxidativa atribuída a sua composição química, constituída por antioxidantes naturais (tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides), apresentando um valor de 4,40 mg de KOH/g de amostra em um período de 840 horas.

A partir destes resultados, pode-se presumir que há uma possível instabilidade quando o óleo vegetal é associado a aditivos, elevando seu IA, o que não ocorre na amostra de óleo vegetal pura. Além disso, é importante ressaltar que, o corante SA-35 possui dois hidrogênios ionizáveis do grupamento butilamino que, podem ser tituláveis com o NaOH e, conseqüentemente, elevar os valores do IA para as amostras aditivadas com este corante.

Tabela 1: Variação do índice de acidez (mg de KOH/g de amostra) do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C.

Tempo (h)	Óleo vegetal puro	BHA	SA-35	BHA + SA-35
0	3,80	3,61	3,50	3,51
168	3,88	3,96	3,94	3,89
336	4,07	4,46	4,46	4,11
504	4,05	4,45	4,11	3,96
672	3,90	4,56	4,50	4,44
840	4,40	5,09	4,53	5,06

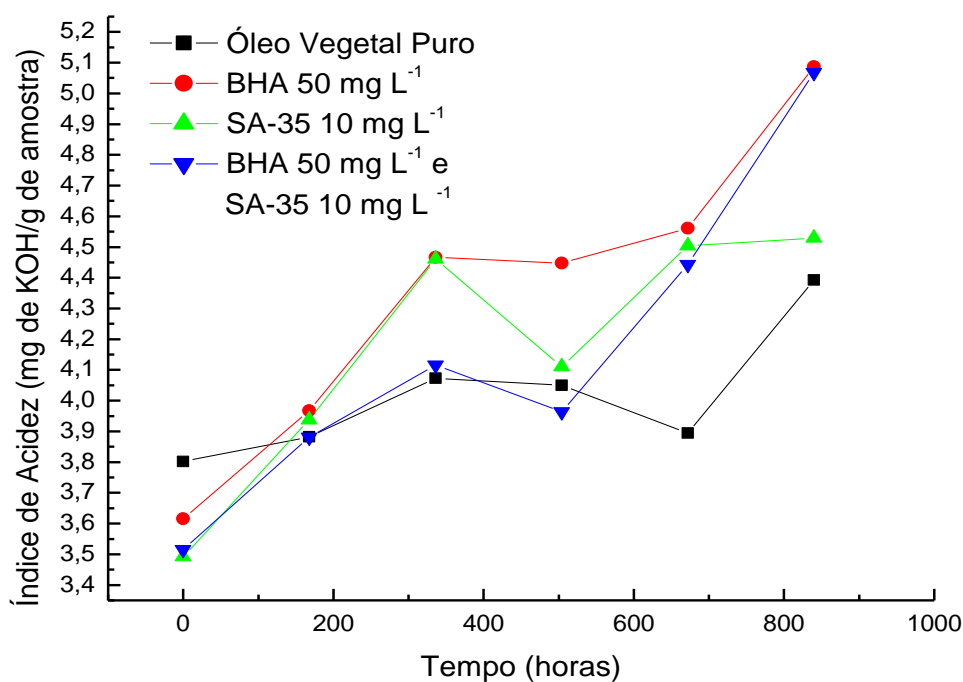


Gráfico 1: Variação do índice de acidez por 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C.

5.2 Determinação do Índice de Peróxido

O índice de peróxido (IP) é um importante parâmetro físico-químico que avalia a resistência à oxidação. De acordo com Dunn (2005), o IP é um relevante parâmetro para as análises que qualificam o biodiesel, pois na maioria das vezes a reação de oxidação é iniciada em sua presença. Os valores do IP tendem a aumentar com o período de estocagem, aumentando progressivamente a formação de radicais instáveis que na presença de oxigênio formam os peróxidos e hidroperóxidos que influenciam diretamente na qualidade do óleo ou biodiesel.

O gráfico 2 apresenta os valores do índice de peróxido (meqkg^{-1} de amostra) obtidos para este estudo. Nota-se que a variação é alta para todas as amostras dentro das 840 horas, exceto para o corante SA-35, que obteve o melhor resultado em relação às demais, com resultado final de $13,06 \text{ meqkg}^{-1}$ de amostra, apresentado na Tabela 2. O período de degradação em estufa a 90°C influencia diretamente no processo de degradação, observando-se um exponencial aumento do IP. A amostra com o antioxidante BHA no período de 840 horas, apresentou o IP mais elevado, podendo-se prever que tal antioxidante pode trazer instabilidade para o óleo vegetal de nabo

fornageiro. Segundo Ramalho e Jorge (2006), o antioxidante BHA é mais eficiente quando aplicado na estabilização de gorduras animais do que em óleos vegetais, apresentando ainda uma baixa estabilidade a elevadas temperaturas. Já a amostra contendo a associação dos dois aditivos durante todo o período de análise, apresentou um resultado relativamente satisfatório, devido a interação do corante, minimizando os efeitos oxidativos, mesmo em pequena concentração.

A amostra pura de óleo vegetal de nabo forrageiro, durante as 840 horas a 90°C apresentou um resultado intermediário (22,04 meqkg⁻¹ de amostra), mas ponderadamente positivo, uma vez que seus compostos químicos e antioxidantes naturais são os únicos componentes que atuam a favor da sua estabilidade. O decréscimo apresentado nessa amostra no sexto ponto indica um erro experimental, possivelmente decorrente da volatilidade do composto iodeto de potássio, esgotando a reação indicativa para o peróxido.

É importante destacar que, mesmo o óleo de nabo forrageiro tendo altíssimos teores de antioxidantes naturais, o corante SA-35 usado individualmente e na mistura com o BHA apresentou um desempenho levemente superior, ainda que usado em baixíssima concentração (10 mg L⁻¹). Isso pode ser verificado nos estágios finais de degradação com tempo de estocagem, em estufa, superior a 200 horas. Portanto, os estudos iniciais evidenciaram que a combinação de um potente agente antioxidante (BHA) com um agente quelante (SA-35) aliada a sua alta capacidade de absorção da luz, pode ser uma alternativa satisfatória para impulsionar a estabilização do óleo vegetal e, posteriormente, do biodiesel e garantir um maior tempo de armazenamento.

Tabela 2: Variação do índice de peróxido (meqkg⁻¹ de amostra) do óleo vegetal de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), após 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C.

Tempo (h)	Óleo vegetal puro	BHA	SA-35	BHA + SA-35
0	3,80	0,32	0,63	3,80
168	13,32	15,24	4,44	7,95
336	12,36	16,14	7,30	7,61
504	21,83	21,85	15,88	16,46
672	31,35	32,61	18,72	26,34
840	22,04	35,54	13,06	27,06

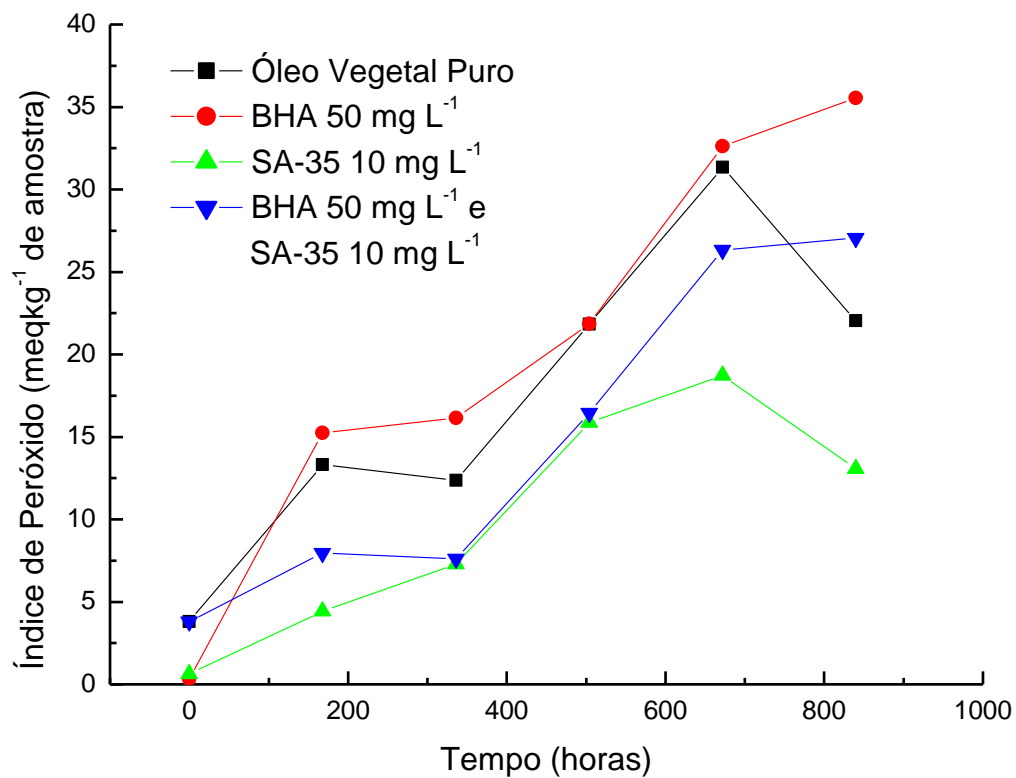


Gráfico 2: Variação do índice de peróxido por 840 horas de degradação em estufa, sob temperatura controlada de 90°C.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Brasil a exploração de plantas oleaginosas não convencionais que possam expressar um alto potencial produtivo ainda enfrentam vários obstáculos para investimentos e pesquisas. Novas metodologias e ferramentas tecnológicas ainda precisam ser desenvolvidas para auxiliarem dentro desse mercado promissor que a cada dia se torna mais sustentável e exigente.

Os resultados mostrados neste estudo, embora não totalmente conclusivos, fornecem fortes indícios de que o corante SA-35 usado individualmente ou na mistura com o BHA apresenta um desempenho promissor para ser usado com aditivo alternativo a estabilização do óleo, mesmo este tendo consideráveis teores de antioxidantes naturais e possuir certa estabilidade. Portanto, os estudos iniciais evidenciaram que a combinação de um potente agente antioxidante convencional (BHA) com um agente quelante mais eficaz (SA-35) aliada a sua alta capacidade de absorção da luz, pode ser uma alternativa para impulsionar a estabilização do óleo vegetal e, posteriormente, do biodiesel e garantir um maior tempo de armazenamento. Isto pode ser vantajoso, uma vez que os antioxidantes naturais presentes em vários óleos vegetais podem ser destruídos durante o processo de transesterificação para produção do biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

AGEITEC, 2014; BARROS, T. D.; JARDINE, J. B.; *Árvore do conhecimento*. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn002wx5eo0sawqe38tspejq.html>; Acesso em: 22 de maio de 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) . Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em Abril 2014

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 76p, 2007.

ARANDA, D. A.G.; ANTUNES, O.A.C.; WO pat. 2004096962, 2004.

BACCAN, N; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. BARONE, J.S. **Práticas de Laboratório**. Química Analítica Qualitativa Elementar. Campinas: Ed. Unicamp, 1985.

BAUMANN, H.; BUHLER, M.; FOCHEM, H.; HIRSINGER, F.; ZOEBELEIN, H.; FALBE, J. “Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry,” **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 1988, 27, 41-62.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL’ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com tbhq: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-5, 2011.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DAMBISKI, L. **Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 94p, 2007.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DOMINGOS, A. K. **Otimização da Etanolise do Óleo Bruto de *Raphanus sativus* (Nabo Forrageiro) e Avaliação de sua Estabilidade à Oxidação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 129p, 2005.

DUNN, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v.86, p. 1071-1085, 2005.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, Mashhad, n. 115, p.933-938, 08 jan. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v. 28, ed. 1, p. 19. 2005.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, F. L. F. transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Campinas, 136p, 2006. RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v.23, p.285-293, 2003.

HEINKE, I. T.; SANTOS, A. C.A.; SCHEEREN, C.; ROQUE-SPECHT, V. F. **Análise comparativa de obtenção do óleo de nabo forrageiro por Soxhlet e prensagem a frio**. XVIII Encontro de Jovens Pesquisadores. Universidade de Caxias do Sul. Setembro de 2010.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; **Oleochemical Manufacture and Applications**, Academic Press: Sheffield, 2001.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. L. R. V. O combustível no Brasil. **Novos Estudos**. CEBRAP 78, p. 15-21, 2007.

LUTZ, A. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3° ed., São Paulo, 1985.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M. M.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro, Varela, 1989. 150p.

OMURA, K. J. Antioxidant Synergism Between Butylated. Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene. **Am Oil Chem. Soc.** v. 72, p. 1565, 1995.

PEGG, R. B.; AMAROWICZ, R. Content of tocopherol isomers in oilseed radish cultivars – A short report. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**. Vol. 59, n.2, p. 129-133, 2009.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S.G.; KORN, M. G. A.; NETO, C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel na bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, p. 755-760, 2006.

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. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

SANTOS, G.; TRINDADE, M. A.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; NOVA, P. C. C. V.; ARRUMA, E. J. Influência de corantes na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v. 3, n. 4, pp. 153-158, 2012.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. Revisão, **Química Nova** 22(1) p. 94-103, 1999.

SILVA, M.C.D.; CONCEIÇÃO, M.M.; FERNANDES, Jr. V.J.; SANTOS, I.M.G., SOUZA, A. G. **Avaliação do Efeito Antioxidante do Líquido da Castanha de Caju (LCC) em Óleo e Biodiesel de Mamona, Biodiesel o novo combustível do Brasil**. v.1, p. 192-195, 2006.

STAVINOHA, L. L.; HOWELL, S. Em Potential Analytical Methods for Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends, em Soc. Automot. Eng. Spec. Publ. SP - 1482, Alternative Fuels; 1999, **Society of Automotive Engineers**: Warrendale, 1999, p.79-83.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TRINDADE, M. A. G. **Métodos eletroanalíticos e cromatográficos aplicados na análise de corantes usados como marcadores em combustíveis**. Tese de Doutorado Universidade Estadual Paulista, 197p, 2009.

TRINDADE, M. A. G.; STRADIOTTO, N.R.; ZANONI, M.V.B. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. **Química Nova**. v. 34 p.1683- 1691, 2011.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments.** 2nd ed. New York: Wiley-VCH, p. 637, 1991.