

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

FCBA- Faculdade de ciências biológicas e ambientais

Bacharelado em Biotecnologia

Trabalho de conclusão de curso

Estudo da estabilidade do óleo de *Raphanus sativus* L. para fins
sustentáveis de produção de biodiesel

Acadêmica: Renata Marchiori

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

Dourados- MS

Junho/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

FCBA- Faculdade de Ciências Biológicas e ambientais

Bacharelado em Biotecnologia

Renata Marchiori

Estudo da estabilidade do óleo obtido de *Raphanus sativus* L. para fins sustentáveis de produção de biodiesel

Trabalho de Conclusão de Curso
Submetido ao curso de Biotecnologia
Bacharelado, da Universidade Federal da
Grande Dourados (UFGD), na Faculdade
de Ciências Biológicas e Ambientais,
como um dos requisitos necessários para
a obtenção do título de bacharel em
Biotecnologia.

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

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo
Matheus Pereira

Dourados-MS

Junho/201

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M317e	Marchiori, Renata . Estudo da estabilidade do óleo de <i>Raphanus sativus</i> L. para fins sustentáveis de produção de biodiesel . / Renata Marchiori. – Dourados, MS : UFGD, 2014. 38f. Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade. Monografia (Graduação em Biotecnologia) – Universidade Federal da Grande Dourados. 1. Estabilidade oxidativa. 2. Nabo forrageiro. 3. Sustentabilidade. I. Título. CDD – 662.669
-------	---

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

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

Renata Marchiori

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE *Raphanus Sativus* L.
PARA FINS SUSTENTÁVEIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

Prof. Dr. Magno Aparecido Trindade

Prof. Dr. Marcelo Fossa da Paz

Prof. Dr. João Batista Gomes

Dourados-MS. 17 de julho de 2014.

DEDICATÓRIA

Aos meus Pais, Luiz e Pierina

os quais sempre me apoiaram nesta caminhada e torceram por mim.

Às minhas irmãs Daiane e Derlise

por estarem sempre dispostas a ouvir e me ajudar.

Ao meu namorado Jackson Welder

o qual esteve ao meu lado em todos os momentos, sendo companheiro e amigo.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, todo poderoso, por iluminar meus caminhos, me dar forças e saúde para a caminhada, pela família com que me presenteou e pelas pessoas que colocou em minha vida nestes anos.

Á minha mamãe querida e amada Pierina, pelas orações e carinho, momentos de afago e consolo, e principalmente, por ter feito de mim quem eu sou, pela educação e fibra.

Ao meu herói e também denominado papai, Luis, pelos seus incentivos e preocupação com minha carreira, pelo apoio e pelo amor, por ter abraçado esta graduação junto a mim, também pela educação e caráter que me ensinou desde berço.

Ás minhas amadas irmãs, Daiane e Derlise, por inúmeros conselhos sobre a vida, sermões e alegrias, por serem meu porto seguro e cuidar dos meus pais enquanto estive longe.

Aos meus dois pimpolhos Ana Julia e João Augusto, por inúmeras alegrias e brincadeiras, por serem minha distração e pelo amor que me dão.

Aos meus colegas e amigos, por me ouvir e aconselhar, por serem companheiros e irmãos, sempre que necessário, por tomarem minhas dores e segurar na minha mão.

Ao meu namorado e amado Jackson, por ser a minha família aqui, por me acolher na tristeza e rir comigo nas alegrias, por acreditar em mim e no meu potencial, pelo incentivo e pelo amor, pelo companheirismo e amizade.

Aos meus colegas de trabalho Eduardo C. Faca e Ana C. Dias, pela ajuda fornecida na elaboração da parte prática e o suporte na teoria, pelo companheirismo.

Ao meu querido orientador e mais importante, Prof. Dr. Magno A. G. Trindade, pela calma e oportunidade oferecida, pela assistência, orientação e principalmente à paciência, sem ele este trabalho não seria possível.

À minha amiga Debora Bastos, pelo auxílio e companheirismo.

À todos, meu muito obrigada.

*“Porque aos teus anjos dará ordens a teu respeito, para que te guardarem em todos os
teus caminhos.”*

Salmo 91.11.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo da estabilidade do óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) mediante adição de uma combinação entre um antioxidante convencional e um aditivo alternativo. Foram realizadas análises do índice de peróxido e do índice de acidez do óleo de nabo forrageiro puro como controle e este mesmo óleo com aditivos como o antioxidante butil-hidroxi-tolueno (BHT) e o corante Solvente Azul-35(SA-35). As amostras foram armazenadas em condições de temperatura propícia à indução da degradação e oxidação, em estufa á 90 °C, a partir da qual cada 168 horas(7 dias) foram retiradas alíquotas destas amostras para análise e acompanhamento da variação dos índices. Os resultados obtidos necessitam de estudos mais aprofundados para conhecimento das propriedades físico-químicas do óleo de nabo forrageiro puro, uma vez que este é reportado como sendo altamente estável mesmo em condições adversas de armazenamento.

Palavras-chave: Nabo forrageiro, Estabilidade oxidativa, Sustentabilidade, Degradação oxidativa.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação química de esterificação

Figura 2. Craqueamento e Hidrocraqueamento.

Figura 3. Processo de transesterificação com catalisador KOH

Gráfico 1. Variação do índice de peróxido nas 4 amostras após 840 horas de armazenamento sob condições adversas em estufa á 90 °C

Gráfico 2. Variação do índice de acidez nas 4 amostras após 840 horas de armazenamento sob condições adversas em estufa á 90 °C

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de biocombustíveis e suas características principais

Tabela 2. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em relação ao diesel de petróleo

Tabela 3. Demonstração e comparação de culturas de acordo com o índice de iodo e composição de ácidos graxos

Tabela 4. Características do nabo forrageiro

Tabela 5. Características dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro

Tabela 6. Comparação das composições físico-químicas das culturas de soja, girassol e nabo forrageiro

Tabela 7. Vantagens e desvantagens do uso de nabo forrageiro na rotação de culturas

Tabela 8. Variação do Índice de peróxido (meq / kg de amostra) das amostras, após 840 horas de armazenagem em condições controladas de 90°C

Tabela 9. Variação do Índice de acidez (mg KOH/g de amostra) das amostras, após 840 horas de armazenagem em condições controladas de 90°C

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Biocombustíveis e meio ambiente	14
2.2 Matérias-primas para obtenção de biocombustíveis	17
2.3 Nabo Forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.)	18
2.3.1 Nabo forrageiro como rotação de cultura	21
2.4 Processos de obtenção do biodiesel ou bio-óleo	22
2.4.1 Esterificação	22
2.4.2 Craqueamento	23
2.4.3 Transesterificação	23
2.5 Processo de oxidação	25
2.5 Análises físico-químicas	26
2.5.1 Índice de acidez.....	26
2.5.2 Índice de peróxido.....	26
2.6 Corantes e antioxidantes.....	26
3. OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo geral.....	27
3.2 Objetivo específico.....	27
4. MATERIAIS E METODOS	28
4.1 Obtenção do óleo de nabo forrageiro	29
4.2 Vidrarias e reagentes	29
4.3 Separação das amostras.....	29
4.4 Condições de armazenagem das amostras.....	29
4.5 Soluções	29
4.5.1 Índice de peróxido.....	29

4.5.2 <i>Índice de acidez</i>	29
4.6 Métodos de análise e cálculos	29
4.6.1 <i>Índice de peróxido</i>	29
4.6.1.1 <i>Cálculo do índice de peróxido</i>	29
4.6.2 <i>Índice de acidez</i>	30
4.6.2.1 <i>Cálculo do índice de acidez</i>	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Determinações do índice de peróxido (IP)	31
5.2 Determinação do índice de acidez (IA).....	32
6. CONCLUSÃO	35
7. REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis provindos de fontes de energia não renovável, como é o caso da gasolina derivada do petróleo, tendem a se desgastar e se esgotar no mercado devido à exploração desenfreada deste recurso, além de produzirem efeitos ao meio ambiente, como a emissão de gases tóxicos que, acumulados, causam o denominado “efeito estufa” (GUEDES et al., 2010). Tais assuntos são debatidos em instituições como o GREENPEACE, quando se leva em consideração o Protocolo de Kyoto, por exemplo, que vem com o intuito de proteger a camada de ozônio contra a emissão de carbono, produto este da combustão de derivados de petróleo (GREENPEACE INTERNACIONAL, 2003).

Por volta de 1970, o petróleo teve sua primeira queda, foi neste momento que a preocupação com uma fonte alternativa renovável de energia começou a ter sua importância, devido a isto surgiu à ideia de biocombustíveis, sendo então criado, em 1974, o projeto Proálcool (CERQUEIRA LEITE et al., 2007).

Biocombustíveis são combustíveis provindos de biomassa renovável que podem substituir parcialmente ou totalmente, e até mesmo ser utilizado em conjunto, aos combustíveis derivados de petróleo ou gás natural, a fim de diminuir danos ambientais, custos de produção e garantir uma fonte de obtenção de matéria-prima que possa ser mantida e restaurada à curto e longo prazos (BIODIESEL, 2014).

Quando se trata de matéria-prima, o Brasil é um país rico neste recurso, por possuir um clima tropical, favorece o cultivo de várias culturas, por exemplo, plantas forrageiras com elevado teor de óleo. Dentre estas forrageiras se dá ênfase ao *Raphanus sativus* L., popularmente denominado nabo forrageiro, o qual possui um teor de óleo mediano de 35% e uma ampla adaptabilidade em regiões mais frias, sendo ideal para rotação de cultura (BIODIESEL, 2014).

O óleo de nabo forrageiro apresenta em sua composição ácidos graxos de cadeia insaturada, ácidos graxos oleico e ácido erúico, o que confere a este óleo uma estabilidade melhor à degradação quando exposto à elevadas temperaturas e evita cristalizações indesejáveis (DAMBISK, 2007).

O biodiesel, obtido pela transesterificação de óleos, possui uma característica desfavorável quando comparado ao diesel derivado de petróleo em relação à sua estabilização, pois o biodiesel é menos estável e mais propício à oxidação do que o diesel, isso gera uma necessidade de adição de antioxidantes, o que normalmente aumenta o valor de produção (SILVA et al., 2006), portanto tendo o óleo de nabo

forageiro como matéria-prima, este melhoraria o processo de produção assim como reduziria seu custo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Biocombustíveis e meio ambiente

O mundo vem sofrendo modificações climáticas desde os primórdios, quando ainda não havia tecnologias neste planeta, sendo assim, o homem começou a gerar impactos ambientais sem nem se quer ter conhecimento destes. Recentemente a humanidade tem sentido na pele problemas causados por danos á camada de ozônio ou o denominado “efeito estufa”, assunto este amplamente discutido entre ambientalistas. Em 1997, na cidade de Kyoto, no Japão, foi assinado e imediatamente vigorado um acordo que compromete alguns países do Norte, e também considerados os mais poluentes, a reduzirem suas emissões de gases, acordo este denominado de Protocolo de Kyoto (GREENPEACE, 2014). Este documento trata da conservação e recuperação da camada de ozônio, estabelecendo multa ou “créditos de carbono” aos países que mais causam danos a esta proteção natural que a Terra possui. Os denominados “créditos de carbono” são permissões limitadas para emitir gases de efeito estufa (GEE) e a negociação por estes, deve ter um valor final inferior ao valor que seria pago na multa para emissão ilegal destes GEE's.

Os combustíveis fósseis são os maiores responsáveis por estes efeitos na camada de ozônio, pois tem como produto de sua queima um componente que, em excesso, se torna maléfico ao meio ambiente e é denominado dióxido de carbono (CO₂). Com a revolução industrial houve um grande aumento da concentração deste composto na atmosfera, afetando diretamente a estrutura da camada de ozônio (TANIMOTO, A. H.; LINDOSO, D. P.; DEBORTOLI, N., 2008). Em 1973 estes combustíveis de origem fóssil ou não renováveis tiveram um aumento no mercado, passando a valer ouro, pois o valor do barril de petróleo saltou de 1,90 US\$/barril, em 1972, para 11,2 US\$/barril, gerando assim uma preocupação com uma segunda fonte de energia que pudesse ser mantida e restaurada com um valor mais acessível. Foi então que, em 1974, um sistema denominado Proálcool foi implantado no país, dando inicio a uma nova era de biocombustíveis.

O Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) foi um empreendimento governamental como resposta ao choque do petróleo de 1970, com o objetivo de substituir os produtos derivados de petróleo aumentando a produção de safras agroenergéticas e conseqüentemente a capacidade industrial de transformação de biomassa em energia renovável. Com este programa houve um aumento e também

incentivo na cultura de cana-de-açúcar, conseqüentemente gerando novos empregos para os trabalhadores do meio rural com dificuldades à adaptação no meio urbano, assim como influenciou a mudança do meio ambiente, pois esta cultura se diz ser sustentável e não gerar danos ao meio ambiente além de permitir manejos de manutenção (CARVALHO; CARRIJO, 2007).

Biocombustíveis são obtidos através de biomassa renovável e este tipo de combustível pode ser utilizado de maneira a substituir ou até mesmo se associar ao combustível fóssil. As fontes principais de matéria-prima destes biocombustíveis estão disponíveis na natureza, tanto de maneira vegetal (**Tabela 1**) quanto animal, pois utiliza de gorduras, as quais passarão por processos químicos que levarão a um produto final consumível. As fontes de matérias-primas vegetais mais conhecidas são a cana-de-açúcar e óleos vegetais e é a partir daí que os biocombustíveis ganharam espaço na área de pesquisa e desenvolvimento de mercado.

Tabela 1. Tipos de biocombustíveis e suas características principais. Fonte: Adaptado (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

<i>Biocombustível</i>	Matéria-Prima	Processo de obtenção	Composição química
Carvão vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares	Fermentação anaeróbica	Etanol
Biogás	Biomassa em geral	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de gases
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos de oxigênio

O biodiesel é considerado um substituto do diesel vindo de petróleo, e este é produzido por fontes naturais e renováveis como óleos vegetais e óleos utilizados na cocção de alimentos, assim como gorduras obtidas de animais. Quando se trata de uma definição química deste biocombustível, pode-se definir como um éster monoalquílico de ácidos graxos oriundos de lipídios com fontes naturais, o qual pode ser produzido

através de reações de triacilgliceróis com metanol ou etanol, juntamente à glicerina e um catalisador (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

O biodiesel possui inúmeras vantagens (**Tabela 2**) em relação ao diesel de petróleo, enfatizando duas principais que são, elevados ponto de fulgor, o que facilita seu transporte e armazenamento, e o CO₂ produzido em sua combustão que é significativamente baixo em relação ao produzido pelo diesel de petróleo. Porém uma desvantagem tem sido observada neste biocombustível quando confrontado ao diesel de petróleo, sendo esta o fator oxidativo.

Tabela 2. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em relação ao diesel de petróleo. Fonte: Adaptado (COSTA NETO et.al., 2000).

Ambientais	<ul style="list-style-type: none"> -livre de enxofre e aromáticos; -caráter renovável e biodegradável; -reduzem as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos, porem, apresenta maiores emissões de gases nitrogenados quando comparados com óleo diesel; -Possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras.
Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> -Tem um elevado teor de cetanas, o que proporciona uma melhor combustão; -Lubricidade boa; -Possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel; -Pode ser misturado com diesel.
Economias	<ul style="list-style-type: none"> - Reduz a dependência do óleo diesel importado; - Possibilita o fortalecimento do agronegócio; - Induz um desenvolvimento regional sustentado; - Gera créditos de carbono via Projetos de mecanismos de desenvolvimento limpo.

A oxidação do biodiesel é causada principalmente pela autooxidação, ou seja, este biocombustível ao entrar em contato com o ar perde suas características iniciais e começa a se degradar, tornando-se inadequado para consumo, dificultando seu armazenamento e principalmente, comprometendo sua utilização industrial. Portanto, essa característica é encarada como um desafio, pois sua estabilidade é essencial para a venda direta aos produtores, distribuidores e usuários deste biocombustível, pois estes exigem qualidade no produto (GONDIM et al., 2010). Os estudos com inibidores de oxidação ou antioxidantes, assim como matérias-primas que produzam óleos com baixo índice de oxidação tem ganhado espaço nesta área a partir de então.

2.2 Matérias-primas para obtenção de biocombustíveis

Os biocombustíveis possuem inúmeras matérias-primas, sendo que estas se encaixam em dois grupos, sendo de origem animal ou vegetal. A matéria-prima de origem animal não tem sido muito explorada, pois exige um número grande de sacrifícios de animais para obtenção de gorduras suficiente para a produção de alguns litros, portanto não tem sido a mais viável para a produção industrial. Na parte de matéria-prima de origem vegetal, a cana-de-açúcar é o maior exemplo de fonte de biocombustível, assim como plantas com teor oleaginoso elevado que propiciam a produção de biodiesel.

Os óleos vegetais serão o foco deste trabalho e se pode afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos são produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vindo de matéria-prima vegetal. Todavia, nem todo óleo vegetal é ideal para a produção de biodiesel, pois alguns óleos apresentam características pouco interessantes como alta viscosidade e um número elevado de iodo (**Tabela 3**), o que é um indicativo de elevado número de instaurações da molécula, dificultando o uso destes em motores a diesel.

Para julgar uma planta adequada à produção de biodiesel é levada em consideração a composição de ácidos graxos (**Tabela 3**), assim como parâmetros agronômicos como, o teor de óleo produzido pelo vegetal, a unidade de área necessária para seu cultivo, sua facilidade de manejo, ciclo da planta, adaptabilidade territorial e climática, entre outros (RAMOS et al., 2008).

Tabela 3. Demonstração e comparação de culturas de acordo com o índice de iodo e composição de ácidos graxos. Fonte: RAMOS et al., 2008.

Fonte	Número de Iodo	Principais ácidos graxos				
		Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha	46-70	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8-10	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

Algumas espécies de plantas se adaptam melhor em determinadas regiões, por exemplo, as mais adaptadas à região norte são soja, babaçu e dendê, já na região centro-oeste as culturas de maior potencial são a soja, mamona, algodão, girassol e dendê, no nordeste o babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco são as mais exploradas, o sul conta com a soja, colza, girassol e algodão, e por fim a região sudeste, com a soja, mamona, algodão e girassol (CAMPOS, 2003). O que se observa é que a soja está presente em todas as regiões devido a sua grande adaptabilidade e também pelas pesquisas que são feitas com essa cultura. Isto ocorre com objetivo de obter plantas melhoradas geneticamente para se adaptarem e produzirem em qualquer região sobre diferentes tipos de solo, e não é atoa, esta é a cultura mais plantada no Brasil e que movimentou o comércio local e exterior.

Existem plantas com um potencial elevado para teor de óleo assim como outras que já não tem este tão maximizado, porém são consideradas importantes para o estudo devido a algumas outras características interessante, como a estabilidade oxidativa, sendo considerado então o caso do óleo obtido de *Raphanus sativus* L..

2.3 Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus* L.)

O *Raphanus sativus* L., é popularmente conhecido como nabo forrageiro, pertence à família das Crucíferas e é muito utilizado como adubação verde devido a sua capacidade de reciclagem de nutrientes como nitrogênio e fósforo, assim como para a cobertura de solos e alimentação animal, sendo destacado de algumas culturas pelas suas características (**Tabela 4**). É uma planta que não exige muito preparo de solo, devido as suas características de reciclagem nutricional e também é pouco exigente com manejo de pragas e doenças, pois esta é mais resistente a esses dois fatores. Possui uma característica de resistência à geadas, o que permite que seja cultivada em climas variados, como temperado, tropical e continental, sendo que as regiões mais propícias ao seu cultivo são: sudeste, sul e centro-oeste, ou seja, regiões que não sofrem com estiagem ou extremo calor por períodos prolongados (IAPAR, 2014).

Tabela 4. Características do nabo forrageiro. Fonte: IAPAR, 2014.

Extração do óleo	35% (média por semente)
Ciclo de produção	Curto, o que facilita associação com a soja
Clima de cultivo ideal	Frio e úmido
Altura	Média (menor de 1 metro), o que facilita a mecanização
Viscosidade do óleo	Baixa, melhorando o desempenho do motor
Rendimento de biodiesel	284 L.ha ⁻¹
Desvantagem	Baixa produtividade e volume colhido

O ciclo de crescimento desta cultura é considerado rápido, pois aos 60 dias desde o plantio, já atinge 70% de cobertura de sua área, sendo indicado para rotações de culturas nos períodos de inverno, pois protege o solo contra os danos causados pelas geadas e temperaturas baixas, assim como para alimentação animal podendo estar no solo ou ser cortada e fornecida no coxo. Seu período de floração se torna propício à atração de abelhas para produção apícola, resultando num mel de excelente qualidade.

O teor de óleo retirado das sementes do nabo forrageiro possui uma média de 35% em relação ao peso da semente, sendo este um valor inferior ao obtido em outras culturas, mas o que se leva em consideração é que sua produtividade chega a 1500 kg de grãos limpos por hectare, sendo que sua colheita é facilitada devido a sua estrutura, pois atinge uma altura média de 1,00 metros e está pronto para ser colhido com cerca de 150 a 180 dias (DAMBISKI, 2007).

A viscosidade encontrada no óleo de nabo forrageiro é baixa e a média obtida em sua prensagem atinge 284 L.ha⁻¹, este fator é levado como vantagem quando comparado aos óleos de soja e girassol, assim como um menor índice de iodo representando um número menor de insaturações na sua cadeia, sendo que estas lhe confere uma estabilidade maior à oxidação, devido ao número baixo de duplas ligações. Na **Tabela 5** estão apresentados alguns parâmetros de comparação entre essas três culturas (soja, girassol e nabo forrageiro), na qual o óleo de nabo se sobressai quando levado em consideração sua estabilidade e ponto de fulgor, sendo que este segundo, quando elevado confere um risco menor quanto ao transporte, armazenagem e manuseio.

Tabela 5. Características dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro. Fonte : CERBIO, 2007.

Parâmetros	Óleo de soja	Óleo de girassol	Óleo de nabo forrageiro
Ponto de fulgor (°C)	254,0	274,0	288,0
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm²)	32,6	37,1	38,1
Massa específica a 20 °C (KG m⁻³)	919,0	918,0	918,0
Índice de iodo	129,2	130,0	104,0
Estabilidade à oxidação (h)	5,5	4,5	5,2
Poder calorífico superior (MJ Kg⁻¹)	39,5	39,4	39,9
Ponto de névoa (°C)	-3,9	7,2	0
Ponto de Fluidez (°C)	-12,2	-15,0	-15,0

Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais ou animais possuem extrema importância quanto às suas ligações, pois são elas que determinam e garante a estabilidade destes óleos. Na **Tabela 6**, é possível observar a comparação físico-química dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro respectivamente e através destes dados observar que o nabo forrageiro é mais estável, isso porque o ácido graxo mais abundante na composição é o ácido oleico, que possui somente uma dupla ligação carbônica, já no óleo de soja e girassol o que se observa em maior quantidade é o ácido linoleico, o qual possui em sua estrutura duas duplas ligações carbônicas, o que diminui sua estabilidade, gerando resíduos sólidos quando armazenado ou transportado de maneira inadequada (DAMBISKI, 2007).

Tabela 6. Comparação das composições físico-químicas das culturas de soja, girassol e nabo forrageiro. Fonte: CERBIO, 2007.

Ácido Graxo(%)	Óleo de soja	Óleo de girassol	Óleo de nabo forrageiro
Míristico (C14:0)	-	0,1	6,0
Palmítico (C16:0)	10,8	6,2	7,9
Esteárico (C18:0)	3,2	4,1	3,1
Vacênico (C18:1 cis9)	-	-	1,4
Oleico (C18:1)	23,7	23,5	29,1
Linoleico (C18:2)	55,3	63,0	16,3
Linolênico (C18:3)	7,0	0,5	12,7
Araquídico (C20:0)	-	-	8,2
Behênico (C22:0)	-	-	14,1
Erúcico (C22:1)	-	-	1,2

Óleos como o da soja, possuem em sua composição fosfolipídios, o que leva a formação de gomas (lecitina), sendo que estas precisam passar por uma etapa no processo de produção do biodiesel denominada degomagem, o que irá encarecer o processo de produção, pois sem a lavagem destas gomas o processo de esterificação se torna complicado (HASS; FOGLIA, 2006).

2.3.1 Nabo forrageiro como rotação de cultura

A adubação verde é uma alternativa sustentável para manejo de solos e melhoria das características nutricionais deste, através de sistemas fisiológicos e radiculares de algumas plantas é possível haver uma reciclagem nutricional de algumas condições químicas, físicas e biológicas do solo, como presença de fósforo, nitrogênio ou microorganismos benéficos. Leguminosas são muito utilizadas para essa prática devido à sua capacidade de aproveitamento de nitrogênio presente no ar, pela sua elevada produção de biomassa devido às características morfológicas, ao sistema radicular que normalmente é pivotante e profundo, assim como a formação de bulbos que auxiliam na descompactação de solos, entre outras características (LIMA et al., 2007)

O nabo Forrageiro possui características favoráveis para esta finalidade de adubação, além de ser vantajoso por não exigir qualidade de solo, ser resistente a geadas e menos suscetível a doenças e pragas, o que reduz a preocupação com o uso de inseticidas ou fungicidas, além de que, esta cultura, por ter um crescimento rápido,

inibindo o surgimento de plantas daninhas, evitando também o uso de herbicidas. Sua massa foliar é responsável pela denominada reciclagem de solo, como citado anteriormente. Na **Tabela 7**, algumas vantagens e desvantagens do nabo forrageiro pra rotação de cultura são expostas.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens do uso de nabo forrageiro na rotação de culturas. Fonte : Própria.

Vantagens	Desvantagens
Boa adaptabilidade	Baixa produtividade
Óleo de baixa viscosidade	Cultivares de ciclos longos
Variabilidade morfológica, permitindo a exploração de melhoramento genético	Características de formação de síliqua não adequadas para colheita mecanizada

O que se propõem é o uso do nabo forrageiro como rotação de cultura o que proporciona algumas vantagens econômicas, considerando que nos intervalos entre safras ele pode ser plantado e, além de melhorar e/ou restaurar as condições do solo, ainda pode trazer um retorno financeiro na venda deste para produção de óleo, assim como ração animal.

2.4 Processos de obtenção do biodiesel ou bio-óleo

Para a obtenção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais como o provindo de nabo forrageiro, os principais processos utilizados são os que envolvem reações químicas de craqueamento térmico, esterificação e transesterificação, sendo este último o mais viável para esta matéria-prima.

2.4.1 Esterificação

É um processo pouco utilizado para a obtenção de biocombustível e tem como fundamento a reação de um ácido carboxílico que gera, por meio de um catalisador ácido, ésteres. É mais utilizado quando a matéria-prima possui um nível mais elevado do índice de acidez, e quando há remoção de água na reação, o rendimento desta pode ser elevado. Na **Figura 1** há uma ilustração química desta reação, onde se observa como produto a formação de um éster e água (ALVES, 2012).

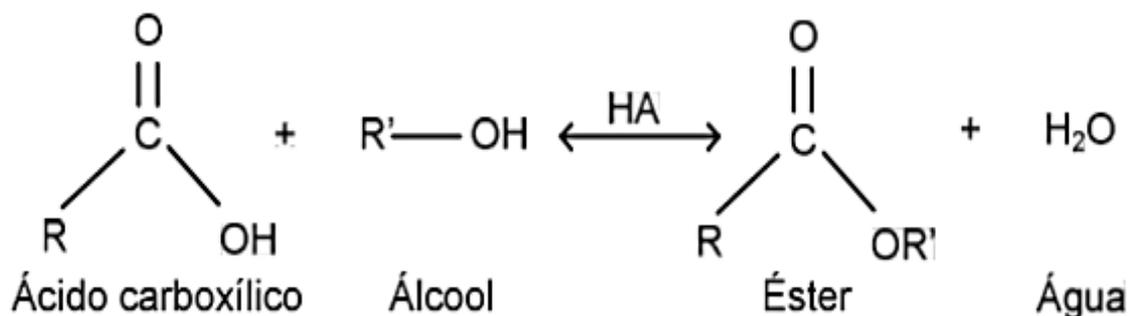


Figura 1. Reação química de esterificação ilustrada pelas moléculas que a compõem. Fonte: ALVES, 2012.

2.4.2 Craqueamento

Este processo é muito utilizado na produção de bio-óleo, e tem como metodologia o fornecimento do calor, diferente do processo anterior que se baseia em reações químicas. De maneira sucinta, com o aumento de calor há uma quebra das moléculas que constituem os óleos vegetais e as gorduras animais, isso faz com que haja formação de uma espécie de mistura de hidrocarbonetos, os quais são semelhantes ao diesel mineral, e também a formação de compostos oxigenados. O processo de craqueamento pode ocorrer também na presença de moléculas de hidrogênio, então este passa a ser denominado hidrocraqueamento, no qual o produto final será conhecido como H-bio e conta com a vantagem de eliminar todos os produtos oxigenados no final da reação, o que desencadeia uma redução na taxa de oxidação dos produtos. A **Figura 2**, reúne estes dois processos de obtenção de bio-óleo ou biodiesel (ALVES, 2012).

2.4.3 Transesterificação

Dentre os processos propostos para a obtenção do biodiesel, o que merece mais destaque é o de transesterificação, pela sua simplicidade, eficiência e principalmente pela qualidade final do seu produto, pois é o que possui as características físico-químicas que mais se assemelha ao diesel de petróleo (mineral).

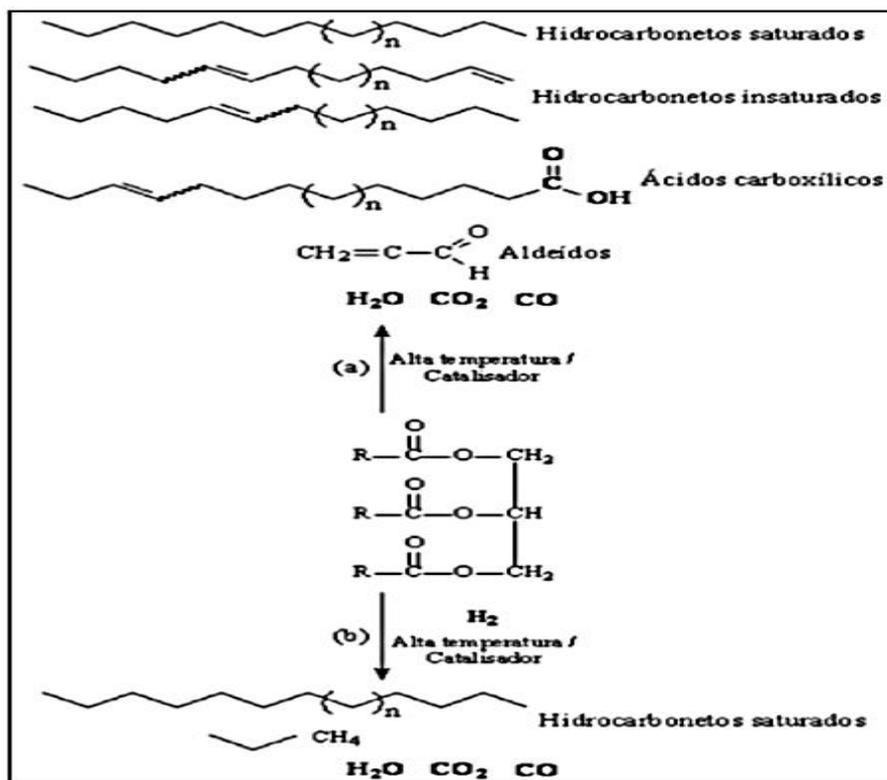


Figura 2. (a) Craqueamento e (b) Hidrocraqueamento. Fonte: OLIVEIRA et al., 2008.

A transesterificação (**Figura 3**) tem como fundamentação as reações orgânicas, na qual um éster é transformado em outro por troca entre seus grupos alcóxidos, como acontece nos óleos vegetais, onde um triglicerídeo reage com um álcool, com o auxílio de um catalisador gerando uma molécula de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (ALVES, 2012).

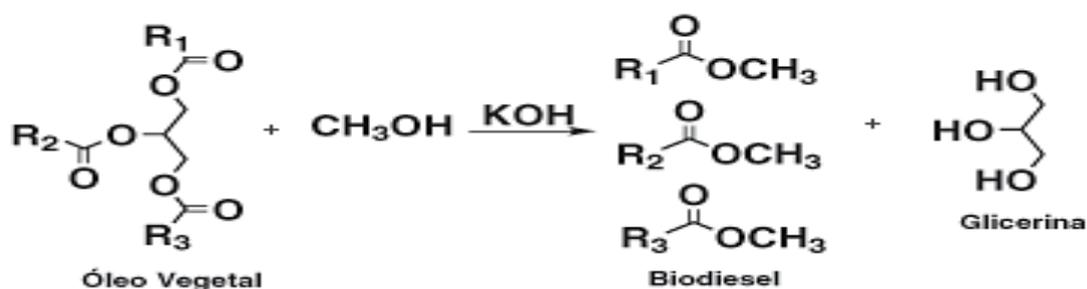


Figura 3. Processo de transesterificação com catalisador KOH. Fonte: MOTA et al, 2009.

O biodiesel produzido pode ser misturado ou utilizado puro em motores com ciclo a diesel, melhorando a qualidade do motor e também do produto gerado com a

queima, ou seja, reduz significativamente a taxa de CO₂ emitida. Segundo ALVES 2012,

“Para que o biodiesel seja considerado especificado pela ANP através da Resolução N°07/2008, a reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, sem a presença de ésteres de glicerol remanescentes, com alta pureza, sem traços de glicerina, catalisador e excedentes de álcool da reação, além de ter que atender a rigorosas análises (ANP, RESOLUÇÃO ANP N° 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 s.d.)”.

O subproduto desta reação é a Glicerina, sendo muito utilizada por indústrias de cosméticos ou produtos de limpeza, ela passa por um processo de purificação que a torna própria para o consumo industrial.

2.5 Processo de oxidação

Com o aumento do interesse pela utilização de biodiesel, houve também um aumento na preocupação quanto à sua degradação oxidativa, pois a presença de duplas ligações em sua estrutura química confere à molécula de biodiesel um nível elevado de reatividade quando colocada em contato com metais pesados, umidade, calor, ar, ou qualquer situação que o exponha à presença de oxigênio (O₂). A matéria-prima utilizada na produção do biodiesel tem seu papel importante na redução do efeito oxidativo, pois o grau de instauração dos alquilésteres e o processo de produção deste biocombustível estão diretamente ligados à durabilidade, isso procede porque o aumento da viscosidade e acidez resulta na produção de gomas e de alguns compostos poliméricos indesejáveis, portanto se o processo e matéria-prima forem bons, esses efeitos adversos serão reduzidos. Devido a esta instabilidade, o biodiesel tem seu processo de armazenamento, por períodos prolongados, dificultado, pois leva à degradação de suas propriedades e compromete a qualidade do mesmo (SILVA et al., 2010).

O nabo forrageiro, foco deste trabalho, é considerado mais eficaz em relação a outros óleos, isso porque, quanto maior for o índice de iodo, maior será a quantidade de instaurações presentes na molécula, o que aumenta a probabilidade de oxidação rápida, gerando alguns aldeídos, ácidos e polímeros indesejados, aumentando a viscosidade do óleo, fato este não detectado no óleo desta forrageira (PEREIRA, 2012). Alguns testes físico-químicos simples podem ser feitos para analisar estes parâmetros como índice de peróxidos e índice de acidez, a fim de acompanhar e detectar a oxidação dos óleos.

2.5 Análises físico-químicas

A análise oxidativa de alguns óleos e gorduras é feita, geralmente por determinações de índices, os quais tornam possível a observação das propriedades físicas e/ou químicas destes compostos. Neste trabalho, os índices a serem analisados são o de acidez e peróxido (IAL,1985).

2.5.1 Índice de acidez

A análise e determinação do índice de acidez é importante para avaliar o estado de conservação que o óleo se encontra, podendo identificar um processo de decomposição, ou seja, neste caso oxidação da amostra, pela concentração de íons de hidrogênio (H^+). Este índice é definido e calculado pelo número de mg de hidróxido de potássio (KOH) utilizados para neutralizar uma grama de amostra. Sabe-se que, o óleo ao ser exposto ao O_2 , calor ou luz, entre outros, acaba tendo a decomposição dos glicerídeos acelerada, formando ácidos graxos livres, os quais são expressos no índice de acidez. Os métodos tituláveis de análise usam soluções de álcali-padrão, soluções aquosas ou alcoólicas do produto ou até mesmo sua acidez para titular e obter os resultados estatísticos (IAL, 1985).

2.5.2 Índice de peróxido

A análise do índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, como peróxidos e alguns outros produtos que são resultantes da oxidação dos óleos ou gordura, pelos miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra (IAL, 1985).

2.6 Corantes e antioxidantes

Com o objetivo de inibir ou retardar a oxidação dos óleos, alguns aditivos são necessários, dentre este merece destaque os antioxidantes, recentemente tem surgido propostas de corante com esse efeito, os quais serão utilizados neste estudo.

Um grupo de antioxidantes se destaca quanto ao uso em óleos, pela sua eficiência, sendo estes os antioxidantes primários, os quais promovem uma inativação ou até mesmo remoção dos radicais livres que são formados durante a reação, isso através da doação de átomos de hidrogênio às moléculas, interrompendo ou retardando assim o processo de oxidação. Os antioxidantes mais conhecidos deste grupo tem como característica serem polifenóis, ou seja, em seu anel aromático possuem uma ou até mais de uma hidroxila ligada. Alguns bons exemplos são butil-hidroxi-anisol(BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil-galato (PG) e butil-hidroxi-tolueno (BHT) (RAMALHO; JORGE , 2006).

Os corantes tem um uso amplo em indústrias têxteis e de alimentos para dar cor e algumas vezes sabor aos seus produtos. Na área científica, são usados como marcadores visíveis e são caracterizados por serem substâncias coloridas com ressonância de aromáticos, contendo em sua composição grupos substituintes que não se ionizam quando adicionados em materiais apolares, ou seja, corantes como este são solúveis ao serem adicionados aos óleos ou biodiesel. Normalmente os corantes que são adicionados ou combustíveis de origem mineral, são muito solúveis em hidrocarbonetos e são amplamente utilizados para a marcação destas matérias a fim de prevenir possíveis fraudes fiscais dos combustíveis, além de possibilitar uma proteção ambiental, como por exemplo, diferenciar combustíveis com elevados teores de enxofre (TRINDADE; STRADIOTTO; ZANONI, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Analisar a estabilidade do óleo de nabo forrageiro sob condições propícias à degradação em comparação a sua mistura com antioxidantes e corantes, a fim de propor uma possível solução ou melhora na qualidade do biodiesel para diminuição de sua taxa oxidativa.

3.2 Objetivo específico

- ✓ Submeter o óleo de nabo forrageiro á elevadas temperaturas para acelerar seu processo oxidativo;
- ✓ Comparar a eficiência da combinação corante e antioxidante adicionada ao óleo de nabo forrageiro;
- ✓ Avaliar a oxidação do óleo puro e suas misturas mediante análises químicas clássicas;
- ✓ Utilizar a metodologia de análise de índice de peróxido e acidez para avaliar a oxidação do óleo de nabo forrageiro;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção do óleo de nabo forrageiro

O óleo foi produzido no laboratório de química orgânica da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), localizado na Faculdade de Ciências Exatas (FACET), pela extração do óleo das sementes de nabo forrageiro coletadas na região da Grande Dourados (MS) através de um equipamento denominado soxhlet.

4.2 Vidrarias e reagentes

As vidrarias e reagentes utilizados foram fornecidos pelo Prof. Dr. Magno A. Trindade, orientador desta monografia. Os testes foram realizados no laboratório de química analítica da UFGD, localizado na FACET.

4.3 Separação das amostras

Foram pesadas 112g de amostra de óleo de nabo forrageiro puro e divididas 28g em 4 frascos, estes 4 frascos foram divididos de modo a ser, amostra 1 contendo óleo puro de nabo forrageiro, amostra 2 contendo óleo de nabo forrageiro e antioxidante BHT, amostra 3 contendo óleo de nabo forrageiro e corante Solvente Azul-35 (SA-35) e por último amostra 4 com óleo de nabo forrageiro e uma mistura do corante SA-35 com o antioxidante BHT.

4.4 Condições de armazenagem das amostras

As 4 amostras foram armazenadas em estufa a uma temperatura de 90 °C por um período de 840 horas, ou seja, 35 dias. A cada 168 horas, ou 7 dias, eram feitos testes de acidez e peróxido, usando, 1 e 2,5 gramas da amostra respectivamente.

4.5 Soluções

4.5.1 Índice de peróxido

Preparou-se uma solução de Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) á 0,010 mol L⁻¹. Para a preparação foi pesada a massa correspondente à concentração desejada e esta transferida a um balão volumétrico de 1000 mL, onde teve seu volume completado com água destilada. Para que fosse possível a homogeneização, esta solução foi para o banho ultrassônico, onde permaneceu por 10 minutos. Adicionou-se o tampão carbonato de cálcio, auxiliando na sua conservação.

Preparou-se uma solução saturada de iodeto de potássio (KI), pesando 5,00g de iodeto de potássio para ser diluída em 4,00 mL de água destilada. Esta solução foi armazenada em um frasco escuro, coberto por papel alumínio e ao abrigo de luz.

Outras duas soluções foram preparadas, a de ácido/clorofórmio com uma proporção 3:2 e de amido á 1,0%.

4.5.2 *Índice de acidez*

Para a análise deste parâmetro é necessário preparar uma solução e Hidróxido de sódio (NaOH) à 0,010 mol L⁻¹. Para a preparação foi pesada a massa correspondente à concentração desejada e esta transferida a um balão volumétrico de 1000 mL, onde teve seu volume completado com água destilada. Em seguida a solução foi para o banho ultrassônico por 10 minutos.

Uma solução de éter/álcool com a proporção 2:1 foi neutralizada com a solução anteriormente preparada.

Para a solução de fenolftaleína 1,0 %, pesou-se a massa correspondente a concentração desejada e dissolveu-se em álcool etílico (C₂H₅OH) 95 % (v/v).

4.6 Métodos de análise e cálculos

Para desenvolvimento das análises de peróxido e de acidez, foi utilizado o método de titulação, com adaptações da literatura (IAL, 1985).

4.6.1 *Índice de peróxido*

Foram pesadas numa balança analítica, aproximadamente 2,5 gramas de cada uma das 4 amostras dentro de Erlenmeyer, sendo que cada amostra tem o seu correspondente. Após pesadas, as amostras foram dissolvidas em 15 mL de solução ácido acético/clorofórmio numa proporção de 3:2 e aguardou-se 1 minuto. Adicionou-se então 15 mL de água destilada e 1,00 mL de solução de amido à 1,0%. Então a titulação com tiosulfato de sódio á 0,0100 mol L⁻¹ ate observar a formação de gomas, o volume então foi anotado. Preparou-se o branco da solução nas mesmas condições.

4.6.1.1 *Cálculo do índice de peróxido*

Depois de anotado os volumes utilizados na titulação, todos os dados foram substituídos na seguinte equação matemática:

$$IP = \frac{(A - B) \times M \times 1000}{P}$$

Onde:

IP = Índice de peróxido

A = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio 0,0100 mol L⁻¹ gasto na titulação da amostra;

B = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio 0,0100 mol L⁻¹ gasto na titulação do branco;

M = Molaridade real da solução de tiosulfato de sódio;

P = massa (g) da amostra.

4.6.2 Índice de acidez

Numa balança analítica foi pesado, aproximadamente, 1,00 grama de cada amostra, cada um em seu Erlenmeyer correspondente. Adicionou-se então 25 mL da solução álcool/éter na proporção 2:1 para que pudesse ocorrer a diluição da amostra. Em seguida foi feita a titulação com a solução de NaOH com concentração 0,01 mol L⁻¹ e que anteriormente foi padronizada com biftalato de potássio. A titulação chegou ao fim com a observação da mudança de cor da amostra, indicando a presença da degradação. O volume foi anotado.

4.6.2.1 Cálculo do índice de acidez

Para calcular o índice de acidez foi utilizada a seguinte formula matemática:

$$IA = \frac{V \times M \times 56,1}{m}$$

Onde:

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

V = Volume de NaOH gasto em mL na titulação;

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

m = Massa da amostra, em g.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas próximas páginas serão apresentados os resultados obtidos sob as análises do índice de peróxido e do índice de acidez das amostras de óleo de nabo forrageiro puro, óleo de nabo forrageiro acrescido com o antioxidante BHT, óleo de nabo forrageiro acrescido do corante SA-35 e, por fim, óleo de nabo forrageiro acrescido da mistura do corante e do antioxidante. Todas as amostras foram armazenadas sob mesmas condições para induzir sua degradação, ou seja, numa estufa a 90 °C.

5.1 Determinações do índice de peróxido (IP)

A análise deste parâmetro é de extrema importância para óleos e biodiesel, quando se refere à qualidade, isso porque muitas vezes a reação de oxidação só é iniciada na presença deste peróxido. Com o aumento do tempo de estocagem, aumenta também o índice de peróxido, por decorrência da formação de radicais instáveis, os quais formam peróxidos e hidroperóxidos na presença do O₂.

De acordo com o observado na **Tabela 8** e **Gráfico 1**, os índices de peróxidos (IP) presentes nas amostras até às 504 horas foram constantes, sendo que a amostra que menos havia demonstrado sinais de oxidação foi a que continha o óleo de nabo forrageiro juntamente com a mistura do corante SA-35 (10 mg L⁻¹) e o antioxidante BHT (50 mg L⁻¹). À partir do quarto ponto o IP da amostra de óleo de nabo forrageiro isenta de aditivos (amostra controle), apresenta maiores valores com nítidos sinais de degradação. O quinto ponto, ou seja, em 672 horas de armazenagem, houve um grande salto no valor do IP, refletindo-se na termodegradação das amostras, porém, este aumento é mais pronunciado para a amostra controle. Por fim, após 840 horas de termodegradação, observa-se que, a amostra contendo o óleo de nabo forrageiro puro (amostra controle), apresentou um nível superior de oxidação em relação a todas as outras amostras, portando pode-se afirmar que este teve uma maior produção de peróxido.

De acordo com estes resultados, observa-se ainda que, mesmo o óleo de nabo forrageiro tendo teores consideráveis de antioxidantes naturais, o corante SA-35 usado individualmente e na mistura com o BHT 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 504 horas. Portanto, os estudos iniciais evidenciaram que a combinação proposta neste trabalho, ou seja, do antioxidante (BHT) juntamente com um agente quelante (SA-35), pode ser uma alternativa satisfatória para impulsionar a estabilização

do óleo vegetal e, posteriormente, do biodiesel e garantir um maior tempo de armazenamento.

Tabela 8. Variação do Índice de peróxido (meq / kg de amostra) das amostras, após 840 horas de armazenagem em condições controladas de 90°C.

Índice de peróxido nas amostras				
Tempo (horas)	Óleo Puro	Óleo + BHT	Óleo + SA-35	Óleo + Mistura
0	2.85	0.32	0.633	0.32
168	17.76	14.32	8.25	5.09
336	17.83	19.08	8.89	8.55
504	7.94	8.92	6.34	5.69
672	79.49	65.01	47.41	19.59
840	82.64	34.52	22.3	17.9

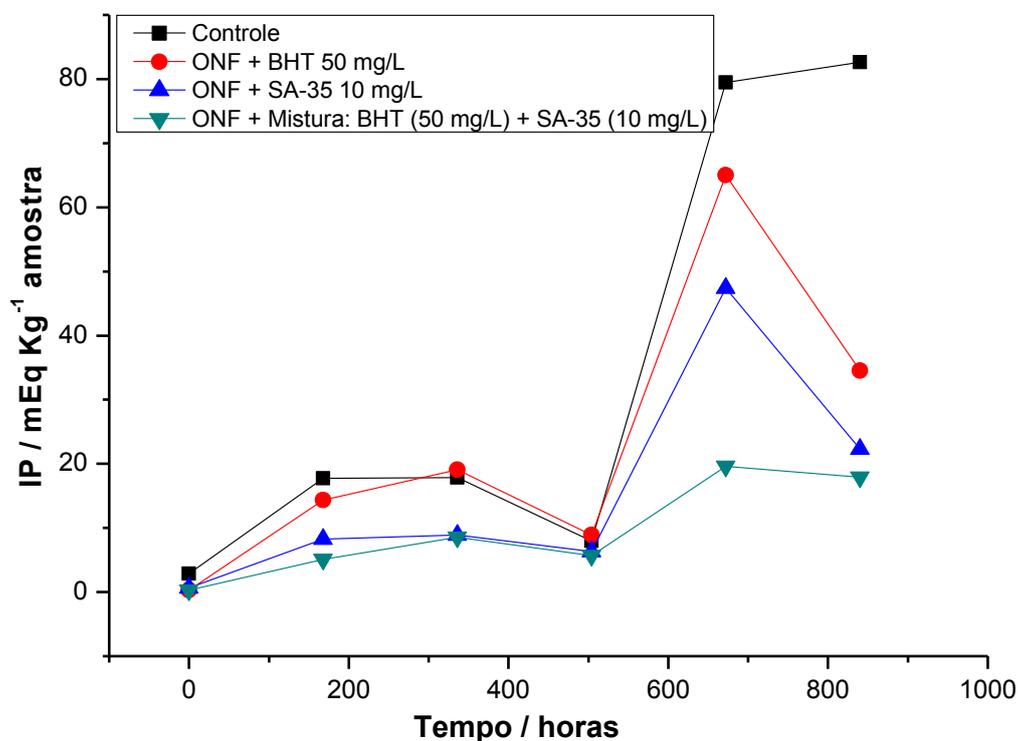


Gráfico 1. Variação do índice de peróxido nas 4 amostras após 840 horas de armazenagem sob condições adversas em estufa a 90 °C.

5.2 Determinação do índice de acidez (IA)

O IA também é um parâmetro de análise do biodiesel e óleos de grande importância, pois detecta os níveis de degradação destes pelo aumento dos peróxidos decorrentes da oxidação dos ésteres de ácidos graxos que estão presentes tanto nos óleos quanto no biodiesel. O processo de oxidação envolve reações químicas entre radicais livres, aumento de metais e oxigênio molecular, promovendo um aumento na acidez dos óleos ou biodiesel. Quando o IA é elevado, significa que a qualidade do óleo ou biodiesel foi reduzida, podendo provocar danos como aumento da taxa de corrosão dos componentes metálicos do motor, assim como o entupimento destes, devido à presença de material sólido durante a acidez oxidativa.

Na **Tabela 9** e **Gráfico 2** é possível acompanhar a variação de IA das 4 amostras com as mesmas características descritas na análise anterior, durante um período de 840 horas sob condições idênticas de armazenamento a 90 °C. No ponto 1 (0 horas) a amostra contendo óleo de nabo forrageiro puro, demonstra um nível superior de oxidação em relação às outras amostras. Nos demais pontos, observa-se que não houve variação significativa do IA para todas as amostras analisadas, sendo observado apenas um leve aumento para a amostra aditivada com o BHT. As demais amostras, mesmo a aditivada com a combinação BHT e SA-35 não promoveram efeito sinérgico satisfatório. Entretanto, a partir destes resultados, pode-se inferir 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 9. Variação do Índice de acidez (mg KOH/g de amostra) das amostras, após 840 horas de armazenagem em condições controladas de 90 °C.

Tempo (horas)	Índice de acidez nas amostras			
	Óleo Puro	Óleo + BHT	Óleo + SA-35	Óleo + Mistura
0	3.72	3.48	3.508	3.43
168	3.77	3.68	4.16	3.96
336	3.98	4.01	4.26	3.98
504	4.45	4.02	4.38	4.13
672	4.83	4.27	4.98	4.67
840	5.79	5.51	6.01	5.89

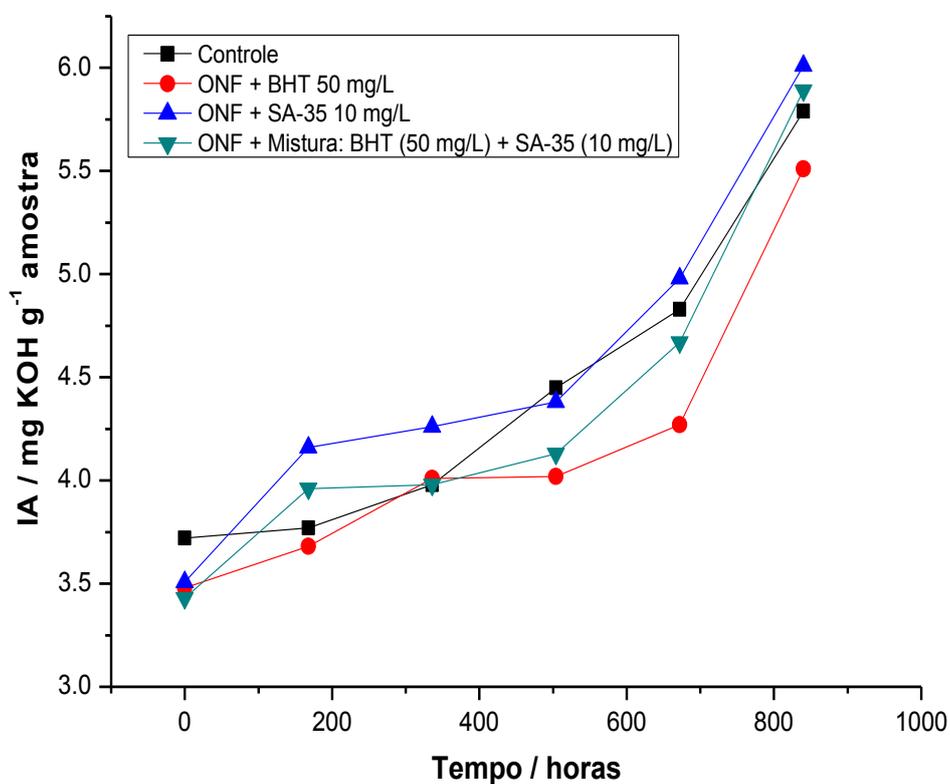


Figura 5. Variação do índice de acidez (IA) nas 4 amostras após 840 horas de armazenamento sob condições adversas em estufa á 90 °C.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Alguns estudos mais aprofundados, assim como outros testes se fazem necessário para comprovar a estabilidade do óleo de nabo forrageiro, pois os apresentados forneceram resultados positivos que devem ser levados adiante em novos estudos. Caso prevaleçam esses resultados de estabilidades, é de extremo interesse explorar as características do nabo forrageiro para obtenção de biodiesel de qualidade, conciliando isto a um incentivo ao produtor, para que este faça rotação de cultura com essa espécie a fim de ganhos com fertilidade de solo. Pensando de maneira totalmente sustentável, pode-se ainda utilizar seu sub produto, ou seja, a biomassa restante da extração do óleo do nabo forrageiro para obtenção de farelo rico em proteínas, direcionado para a alimentação de bovinos.

Por fim, 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 BHT apresenta um desempenho promissor para ser usada com aditivo alternativo a estabilização do óleo, mesmo este tendo consideráveis teores de antioxidantes naturais e possuir considerável estabilidade, mesmo na ausência de aditivos. Portanto, os estudos iniciais evidenciaram que a combinação de um antioxidante convencional (BHT) juntamente 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.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, C.T.; Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etélica utilizando catalisador Alumino de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico; Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica; 2012.

BIODIESEL. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em maio de 2014.

CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. Revista de Ecologia do Século 21, Rio de Janeiro, v.80, Disponível em: <http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: maio de 2014.

CARVALHO, S. P.; CARRIJO, E. L. O.; A produção de álcool: do Proálcool ao contexto atual; XV CONGRESSO DE SOBER; Londrina-PR; 2007.

CERBIO - Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis/ TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná. Relatório técnico interno de caracterização de óleos vegetais e biodiesel (2007).

CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E I SIMPOSIO DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS; João Pessoa; Paraíba; 2010; pg 92-97.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Quím. 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 na Universidade Federal do Paraná-UFPR; 2007.

GREENPEACE INTERNACIONAL – Kyoto protocol. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/international_en/> Acesso em junho de 2014.

GONDIM, A. D.; ALBUQUERQUE, M. H. O.; PEIXOTO, C. G. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; ARAÚJO, A.S.; JÚNIOR, V. J. F.; Estudo da influência da adição de BHT na estabilidade do biodiesel etílico de algodão através do Rancimat e P-DSC. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa – PB, 2010.

HASS, M. J., FOGLIA T. A. Matérias primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. Manual de Biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher. 2006. 340p.

IAPAR. Instituto Agrônomo do Paraná. Biodiesel a energia que cresce no campo. Folder. Disponível em: <<http://www.iapar.br/arquivos/File/folhetos/biodiesel/biodiesel.html>>. Acesso em maio de 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 247.

LIMA, J. D.; ALDRIGHI, M.; SAKAI, R. K.; SOLIMAN, E. P.; MORAES, W. S.; Comportamento do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) e da nabiça (*Raphanus raphanistrum* L.) como adubo verde; Pesq. Agropec. Trop.; Goiânia-GO; 2007.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel; Quím. Nova, v.32; n.3; São Paulo-SP; 2009.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. Quím. Nova na Escola, v. 28, n. 8, p. 3-8, 2008.

PEREIRA, P. P.; BIODIESEL E AGRICULTURA FAMILIAR: ESTUDOS DO NABO FORRAGEIRO; Pato Branco-PR; 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N.; antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos; Quím. Nova; v. 29; N.4, p. 755-760; 2006.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WIHELM, H.M.; Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. Disponível em: < <http://www.resol.com.br/textos/Biodiesel.pdf> >. Acesso em maio de 2014.

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.

TANIMOTO, A. H.; LINDOSO, D. P.; DEBORTOLI, N. ; As Emissões Antropogênicas Pré-Revolução Industrial Afetando o Clima do Planeta; Jun, 2008, Brasília-Brasil.

TRINDADE, M.A.G.; STRADIOTTO, N.R.; ZANONI, M.V.B. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. Quím. Nova. v. 34; n.10; p.756- 760, 2011.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, 1998.