



## AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO E BIODIESEL ORIGINÁRIOS DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE MACAÚBA

RAFAELA DE S. OLIVEIRA<sup>1</sup>; JOAQUIM A. AZEVEDO FILHO<sup>2</sup>; RIVIA D. A. AMARAL<sup>2</sup>;  
ROSELI A. FERRARI<sup>3</sup>

Nº 15234

### RESUMO

A cadeia produtiva da macaúba está em processo de reestruturação. O elo de produção da matéria-prima tem se sustentado em dois segmentos: o extrativismo de maciços naturais e a implantação de plantios comerciais. Dando continuidade aos trabalhos de viabilização da industrialização dos frutos de macaúba já executados por Ferrari e Azevedo Filho (2012) no ITAL, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a estabilidade oxidativa do óleo e do biodiesel originários de diferentes genótipos de macaúba, visando colaborar para o desenvolvimento desta cadeia produtiva. Amostras de frutos de 18 genótipos de macaúba coletadas na safra 2014 e 2015 foram utilizadas para extração de óleo e obtenção de biodiesel e os mesmos avaliados quanto a parâmetros físico-químicos relacionados à estabilidade oxidativa. Com base nos resultados obtidos dos 18 genótipos estudados 12 apresentaram óleo bruto com qualidade para produção de biodiesel. Dentre as amostras de biodiesel o obtido do genótipo 11 apresentou melhor resultado seguido do 18 quanto aos parâmetros avaliados relacionados à estabilidade oxidativa.

Palavras chave: *Acrocomia aculeata*, bioenergia, qualidade.

### ABSTRACT

The production chain of macaw is undergoing restructuring. The link of production of the raw material has been sustained into two segments: the massive extraction of natural and deployment of commercial plantations. Continuing the feasibility of the work of industrialization of macaw fruit already run by Ferrari and Azevedo Filho (2012) at ITAL, this study aims to evaluate the oxidative stability of oil and biodiesel from different macaw genotypes, aiming to collaborate the development of this production chain. Fruit samples of 18 macaw genotypes collected in the harvest 2014 and 2015 were used for oil extraction and biodiesel production and they were evaluated for physicochemical parameters related to oxidative stability. Based on the

<sup>1</sup> Bolsista CNPq; Graduação em Eng. Química, USF, Campinas-SP, [rafasoliver@hotmail.com](mailto:rafasoliver@hotmail.com)

<sup>2</sup> Colaboradores; pesquisador APTA, Monte Alegre-SP, pesquisadora CCQA ITAL, Campinas-SP

<sup>3</sup> Orientadora; pesquisadora CCQA ITAL, Campinas-SP

results of the 18 genotypes studied 12 had high quality crude oil to produce biodiesel. Among the biodiesel samples obtained from genotype 11 showed better results followed by 18 for the evaluated parameters related to oxidative stability.

Key words: *Acrocomia aculeata*, bioenergy, quality.

## INTRODUÇÃO

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém obrigatoriamente biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, contudo o alto custo da sua produção é devido ao elevado custo da matéria-prima, os óleos e as gorduras (Amorim, 2008). Neste aspecto, a macaúba (*Acrocomia aculeata*, uma palmeira arbórescente perene, frutífera, nativa de florestas tropicais, tipicamente brasileira) tem despertado o interesse sócio econômico para a sua inclusão na cadeia produtiva do biodiesel. Os plantios comerciais já estão sendo estabelecidos. Contudo, até o momento, poucos são os trabalhos com esta matéria-prima visando conhecer e definir os melhores genótipos a serem multiplicados, buscando obtenção de óleo e biodiesel de melhor qualidade, informações necessárias para seu melhor aproveitamento visando sua inclusão na cadeia produtiva do biodiesel. Poucos estudos em relação à estabilidade oxidativa, tanto do óleo quanto do biodiesel, originários de diferentes genótipos de macaúba, objetivo deste trabalho, foram até então realizados, e considerados de suma importância pois trará relevantes subsídios para a estruturação desta cadeia produtiva.

## MATERIAL E MÉTODOS

Frutos de macaúba de 18 diferentes genótipos coletados nas cidades de Pedreira, Santo Antônio de Posse, Dourado e Amparo, Estado de São Paulo e identificados com números sequenciais. Para extração de óleo, a polpa dos frutos de macaúba foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 70°C por 15h e submetidas ao processo de prensagem hidráulica. O preparo do biodiesel foi conduzido seguindo a metodologia proposta por Ferrari et al. (2005).

As amostras de óleo e biodiesel foram caracterizadas sob os parâmetros de índice de acidez e % ácidos graxos livres (%AGL) pelo método Ca 5a-40; índice de peróxidos método Cd 8-53, ponto de fusão método Cc 3-25; Índice de refração método Cc 7-25; estabilidade oxidativa avaliada através do Rancimat a temperatura de 110°C com fluxo de 10L/h de ar, método Cd 12b-92, índice de iodo e de saponificação foram baseados na composição em ácidos graxos e calculados segundo metodologia Cd 1c-

85 e Cd 3a-94. Composição em ácidos graxos, determinada por cromatografia gasosa através de coluna capilar e detecção por sistema FID (ionização de chama). Amostra preparada com a obtenção dos ésteres metílicos dos ácidos graxos e a análise cromatográfica realizada com injetor do cromatógrafo a 270°C, detector a 300°C e coluna com programação de temperatura usando hidrogênio como gás de arraste. Os ácidos graxos foram identificados através do seu tempo de retenção, comparando-se os cromatogramas da amostra com os de padrões conhecidos. A quantificação realizada por normalização interna (% relativa de área) segundo metodologia Ce 1-62 (AOCS, 2014). Posição alílica equivalente (APE) e posição bis-alílica equivalente (BAPE) foram calculadas com base na composição em ácidos graxos de acordo com Knothe (2002).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos extraídos da polpa de macaúba, por prensagem hidráulica de diferentes genótipos, apresentaram características físico-químicas mostradas na Tabela 1. Observa-se que os óleos apresentam teor de ácidos graxos livres variando de 0,85 a 43,63%, dados que estão de acordo com os reportados em Brasil (1985). A estabilidade oxidativa variou de < 1,00 a 5,20h, o que demonstra a suscetibilidade do óleo de macaúba ao processo de degradação oxidativa. O índice de refração das amostras variou de 1,459 a 1,466; Ciconini et al.(2010) relatam valores de 1,463 a 1,480 para óleo de polpa de macaúba. O ponto de fusão oscilou de 1,2 a 13,2°C, e o índice de peróxido entre 4 a 534 meq/kg. O índice de iodo, que está relacionado com o grau de instauração dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, e tem relação com a estabilidade oxidativa das amostras, variou de 70 a 86  $\text{cgI}_2/\text{g}$ ; o índice de saponificação, que está relacionado com o peso molecular médio dos ácidos graxos que compõem os óleos variou de 193 a 294 mg KOH/g.

As amostras de óleo de macaúba apresentaram a composição em ácidos graxos apresentada na Tabela 2 e teor de saturados, monoinsaturados e polinsaturados na Tabela 3. O conhecimento da composição em ácidos graxos é um bom indicativo da susceptibilidade à oxidação (Jain e Sharma, 2010). O ácido graxo dominante no óleo da polpa do fruto de macaúba é o ácido oléico (C 18:1) variando nos genótipos analisados de 48 a 79%, o palmítico (C16:0) encontrado entre 10 e 29% e o linoléico (C18:2) com teor de 6 a 19%, estes foram os mais representativos nos óleos, os dados estão de acordo com o reportado por Ferrari e Azevedo Filho (2012). O ácido linolênico (C18:3), que aparece como não detectado até o teor de 1,62% nos genótipos analisados, é o mais susceptível a oxidação dentre os ácidos graxos

presentes na composição dos óleos de macaúba. Quanto maior a quantidade de ácidos graxos polinsaturados presentes no óleo maior a probabilidade de ocorrer a oxidação. Nos óleos avaliados o teor de ácidos graxos polinsaturados foi de 7 a 18%.

**Tabela 1.** Características físico-químicas dos óleos de polpa de macaúba.

Genótipo	%AGL	Estabilidade oxidativa (h)	Ponto Fusão (°C)	Índice			
				Refração	Peróxido (meq/kg)	Iodo (cgl <sub>2</sub> /g)	Saponificação (mg KOH/g)
1	4,36±0,00	2,15±0,03	1,2	1,463	20,12±0,06	80,8	195,9
2	6,59± 0,17	4,71±0,01	12,5	1,462	19,29±0,04	72,0	197,1
3	34,06±0,01	2,22±0,05	13,2	1,461	15,26±0,54	77,4	204,7
4	28,23±0,00	n.d*	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
5	33,56±0,00	2,16±0,01	2,0	1,461	4,53±0,05	80,0	200,8
6	37,97±0,06	1,27±0,02	11,5	1,460	8,21±0,16	75,6	202,2
7	23,54±0,07	1,08±0,00	9,7	1,462	14,40±0,35	79,9	202,1
8	11,15±0,00	< 1,00	2,5	1,463	41,16±1,58	79,9	203,2
9	43,63±0,14	3,34±0,01	5,2	1,459	7,88±0,24	74,8	201,0
10	0,85±0,03	< 1,00	11,0	1,464	29,85±0,33	79,6	195,77
11	3,73±0,01	4,46±0,05	10,9	1,463	54,89±4,13	78,1	194,44
12	3,95±0,01	< 1,00	8,0	1,466	533,88±15,59	69,6	198,67
13	5,07±0,03	2,92±0,02	8,1	1,464	6,71±0,00	85,3	192,98
14	3,54±0,03	1,25±0,03	6,0	1,464	11,75±0,27	85,7	293,56
15	2,13±0,01	2,51±0,01	8,1	1,464	31,44±0,07	84,4	193,87
16	1,83±0,03	5,20±0,03	12,1	1,463	6,22±0,14	77,8	194,31
17	1,27±0,01	2,58±0,06	9,9	1,463	15,01±0,13	78,3	193,99
18	1,36±0,01	< 1,00	7,9	1,464	60,78±0,16	81,0	193,23

\*n.d = não determinado

A posição alílica equivalente (APE) e a posição bis-alílica equivalente (BAPE) foram calculadas com base na composição em ácidos graxos dos óleos e está apresentada na Tabela 4. A APE variou de 126 a 174 e a BAPE de 8 a 19. Segundo Knothe (2002), quanto maior a proporção de APE e, principalmente, BAPE mais propenso à oxidação é o óleo.

Com os óleos brutos apenas de teor de ácidos graxos livres menor que 12% foi possível preparar biodiesel pelo processo de transesterificação. As demais amostras, tem como consequência a formação de grande quantidade de sabão quando se utiliza o método de transesterificação com catálise básica, o que inviabiliza o processo. O biodiesel de macaúba apresentou índice de acidez, estabilidade oxidativa, índice de refração e índice de peróxido, mostrados na Tabela 5. Acidez é uma medida do teor

de ácidos graxos livres contidos no combustível. Se ácidos minerais são utilizados no processo de produção, a sua presença também é medida como acidez. Ela é influenciada pelo tipo de matéria-prima utilizada para a produção do biocombustível, mas pode ser gerada durante o processo de produção. O parâmetro caracteriza o grau de envelhecimento durante a armazenagem do biocombustível, à medida que aumenta gradualmente devido à degradação. Combustível com acidez elevada está associado com corrosão e formação de depósitos no motor (Cvengros, 1998).

**Tabela 2.** Composição em ácidos graxos das amostras de óleo de polpa de macaúba.

Genótipo	Ácidos Graxos (%)									
	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 20:0	C 20:1	C 18:3	NI*
1	0,34	24,66	5,18	0,95	50,69	16,17	0,09	Nd	1,62	0,30
2	0,24	28,94	6,19	1,05	50,52	11,48	0,07	Nd	1,06	0,45
3	0,17	16,08	1,56	3,25	63,77	14,18	0,17	0,07	0,53	0,22
5	0,13	9,91	1,15	1,43	78,72	7,61	0,11	0,14	0,62	0,18
6	0,10	15,19	2,22	1,93	71,33	8,10	0,14	0,13	0,59	0,27
7	0,16	13,58	2,38	1,39	70,33	10,82	0,11	0,12	0,77	0,34
8	0,21	16,98	3,39	1,48	62,44	14,04	0,12	0,07	0,87	0,40
9	0,12	9,63	0,34	6,35	75,63	6,51	0,30	0,14	0,55	0,43
10	0,20	24,32	4,11	1,27	48,16	15,66	0,14	0,06	1,38	4,70
11	0,16	20,47	1,75	2,13	57,67	11,83	0,24	0,10	1,08	4,57
12	0,23	24,38	1,78	0,91	56,55	8,50	0,11	0,17	0,51	6,86
13	Nd**	17,31	Nd	1,55	61,90	17,89	Nd	1,35	Nd	Nd
14	Nd	17,16	3,28	1,58	58,70	17,92	Nd	1,36	Nd	Nd
15	Nd	19,47	3,19	1,40	55,55	18,56	Nd	1,83	Nd	Nd
16	Nd	23,92	2,34	1,32	54,45	15,42	Nd	2,55	Nd	Nd
17	Nd	19,67	3,84	1,95	60,80	12,20	Nd	1,54	Nd	Nd
18	Nd	20,72	1,84	3,10	55,73	17,40	Nd	1,21	Nd	Nd

\*NI= Não identificado, \*\*Nd= Não detectado

A acidez do biodiesel variou de 0,12 a 1,32 mgKOH/g, este é um parâmetro de qualidade que está diretamente relacionado às condições de armazenamento desse biocombustível e a sua forma de síntese e purificação. Além disso, o contato com a umidade do ar pode facilitar a hidrólise dos ésteres, originando ácidos graxos livres (Lôbo et al., 2009). Durante a oxidação do biodiesel, principalmente em estágios avançados, compostos com características ácidas são originados a partir dos aldeídos, ocorrendo, assim, um aumento na acidez (Ashraful et al., 2014).

**Tabela 3.** Teor de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados.

Genótipo	Ácido Graxo (%)		
	Σ Saturado	Σ Monoinsaturado	Σ Polinsaturado
1	26,34	55,87	17,79
2	30,40	56,71	12,54
3	19,73	65,47	14,71
5	11,58	80,12	8,23
6	17,36	73,78	8,69
7	15,24	72,98	11,59
8	18,79	66,10	14,91
9	16,40	76,11	7,06
10	26,13	52,44	17,04
11	23,11	59,59	12,91
12	26,16	58,70	9,65
13	18,86	63,25	17,89
14	18,74	63,34	17,92
15	20,87	60,57	18,56
16	25,24	59,34	15,42
17	21,62	66,18	12,20
18	23,82	58,78	17,40

**Tabela 4.** Posição alílica equivalente (APE) e posição bis-alílica equivalente (BAPE) dos óleos de polpa de macaúba.

Genótipo	Posição alílica		Genótipo	Posição alílica	
	APE	BAPE		APE	BAPE
1	137,0	19,4	11	141,2	14,0
2	126,1	13,6	12	131,1	9,5
3	157,0	15,2	13	159,6	17,9
5	173,9	8,8	14	153,2	17,9
6	160,0	9,3	15	148,2	18,6
7	163,8	12,4	16	139,7	15,4
8	154,7	15,8	17	146,0	12,2
9	165,4	7,6	18	146,3	17,4
10	130,4	18,4			

As amostras de biodiesel apresentaram índice de peróxido variando de 2 a 814 meq/kg. Apesar do índice de peróxido ser um dos métodos mais utilizados para se avaliar o estado oxidativo de óleos e gorduras, ele não é frequentemente aplicado nas análises de rotina do biodiesel. Esse método determina os produtos de oxidação formados nos estágios iniciais da oxidação, ou seja, os hidroperóxidos (Dobarganes e

Velasco, 2002). O uso do índice de peróxido como método de avaliação da oxidação é questionado principalmente por dois motivos: o índice de peróxidos tende a aumentar, atingir um platô e depois decrescer em decorrência da formação dos compostos secundários (Knothe, 2005) e amostras com maior teor de saturados tende a acumular menos hidroperóxidos durante o período de indução quando comparadas com amostras mais insaturadas (Martín-Polvillo et al., 2004). Por outro lado, é importante mencionar que grande parte do biodiesel é produzido a partir de fontes constituídas principalmente por ácidos graxos insaturados. Além disso, o índice de peróxido tende a decrescer apenas em estágio avançado de oxidação (Frankel, 2005).

**Tabela 5.** Características físico-químicas do biodiesel de óleo de polpa de macaúba.

Biodiesel	Estabilidade oxidativa (h)	Índice		
		acidez (mgKOH/g)	refração	peróxido (meq/kg)
1	< 1,00	0,46±0,00	1,446	77,53±2,27
2	< 1,00	0,46±0,00	1,444	110,82±2,07
8	< 1,00	0,87±0,00	1,447	814,23±44,16
10	< 1,00	0,13±0,02	1,446	13,55±0,07
11	1,49±0,01	0,21±0,02	1,446	10,71±0,07
12	< 1,00	1,32±0,08	1,458	139,56±1,38
13	< 1,00	0,24±0,01	1,447	23,83±0,07
14	< 1,00	0,30±0,01	1,447	16,40±0,00
15	< 1,00	0,25±0,03	1,446	6,66±0,07
16	< 1,00	0,26±0,01	1,445	4,24±0,14
17	< 1,00	0,27±0,00	1,445	2,52±0,21
18	0,62±0,09	0,12±0,01	1,446	5,63±0,14

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos até o momento podemos afirmar que os genótipos 1, 2, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 apresentaram óleo bruto com qualidade para produção de biodiesel, sendo os genótipos 16 e 11 os que apresentaram maior estabilidade oxidativa Rancimat. Dentre as amostras de biodiesel o obtido do genótipo 11 apresentou melhor resultado seguido do 18 quanto aos parâmetros avaliados relacionados à oxidação.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida. Ao CCQA – ITAL, pela oportunidade de estágio.

## REFERÊNCIAS





- Amorim, P.Q.R. Gargalos e oportunidades da cadeia produtiva do biodiesel. In: FNP Consultoria & Agroinformativos. AGRIANUAL 2008: Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira. São Paulo: Instituto FNP, 2008, p. 38-42.
- AOCS American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign. 2014.
- Ashraf, A.M. et al. study of the effect of storage time on the oxidation and thermal stability of various biodiesels and their blends. *Energy&Fuels*, v.28, p.1081-1089, 2014.
- Brasil. Ministério da Indústria e Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília, 364p., 1985.
- Ciconini, C., Favaro, S.P., Souza, C.F.T., Miyahira, M. A. M., Corrêa, A., Plein, G. S., Souza, J.L.C., Santos, G.P. 2010. Óleo da polpa de macaúba: variabilidade das características físico-químicas em plantas do Mato Grosso do Sul. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa PB.
- CNPE Conselho Nacional de Política Energética. Anais eletrônicos. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/1139155/Resolux\\_6\\_CNPE.pdf/0ca20397-0145-4976-8945-dbab764d773c](http://www.mme.gov.br/documents/10584/1139155/Resolux_6_CNPE.pdf/0ca20397-0145-4976-8945-dbab764d773c) Acesso em 22 junho 2015.
- Cvengros, J. Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils. *Fett/Lipid*, Vol.100, No 2 (1998), pp. 41-44, ISSN 1521-4133.
- Dobarganes, M.C.; Velasco, J. Analysis of lipid hydroperoxides. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 104, p. 420-428, 2002.
- Ferrari, R.A; Oliveira, V.S.; Scabio, A. Biodiesel from soybean: Characterization and consumption in an energy generator, *Química Nova* 28, p.19-23, 2005.
- Ferrari, R.A.; Azevedo Filho, J.A. Macauba as Promising Substrate for Crude Oil and Biodiesel Production. *Journal of Agricultural Science and Technology B* 2 p.1119-1126, 2012.
- Frankel, E. N. Lipid oxidation. 2 ed. Bridgwater: The oil press, 2005.
- Jain, S.; Sharma, M.P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1937-1947, 2010.
- Knothe, G. Oxidative stability of biodiesel. In: KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. The biodiesel handbook. Champaign: AOCS Press, 2005.
- Knothe, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 79, p. 847-854, 2002.
- Lôbo, I.P.; Ferreira, S.L.C.; Cruz, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, p. 1596-1608, 2009.
- Martín-Polvillo, M.; Márquez-Ruiz, G.; Dobarganes, M. C. Oxidative Stability of Sunflower Oils Differing in Unsaturation Degree during Long-Term Storage at Room Temperature. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 81, p. 577-583, 2004.