

COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO E MASSA ESPECÍFICA DAS MISTURAS DE ÉSTERES A PARTIR DO ÓLEO DE PEQUI APÓS DIFERENTES TEMPOS DE FRITURA

Carlos de Jesus de Oliveira¹²⁷

Paulo André Cremonez¹²⁸

Michael Feroldi¹²⁹

Thompson Ricardo Weiser Meier¹³⁰

Joel Gustavo Teleken¹³¹

RESUMO

Atualmente os recentes aumentos no consumo e no preço do petróleo e seus derivados, bem como a elevação dos gases de efeito estufa vem sendo uma das maiores preocupações ambientais do século XXI. Nesse contexto, eleva-se as buscas por novas fontes de energia alternativa em todo o mundo. Entre tais opções, o biodiesel aparece como uma interessante alternativa ao diesel petroquímico, devido as suas características como: biodegradabilidade, menor toxicidade (menor teor de enxofre, aromáticos) e sustentabilidade conforme a maior parte das matérias-primas utilizadas na síntese de biodiesel serem os triglicerídeos presentes em plantas oleaginosas, óleos e gorduras animais. Em contrapartida, o alto custo da matéria-prima atualmente utilizada, bem como a maior susceptibilidade do biodiesel a partir dessas fontes a processos oxidogrativos quando comparado ao diesel petroquímico. Portanto, torna-se necessário explorar novas matérias-primas alternativas visando reduzir o custo final da produção bem como aumentar a qualidade desse biocombustível. O presente trabalho teve como objetivo estudar a variação da massa específica 20°C e o índice de peróxido das misturas ésteres a partir do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense cramb.*) após diferentes tempos de estresse térmico. Dessa forma, comprovou-se que o valor da massa específica a 20°C e o índice de peróxido das misturas de ésteres sintetizadas aumentou com a maior tempo exposição das matérias-primas ao estresse oxidativo. No entanto tais resultados ficaram dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, e dentro do limite proposto por alguns países da Europa e nos Estados Unidos respectivamente.

PALAVRAS-CHAVES: Preocupações ambientais; Alternativa; Biodiesel; Óleo de pequi.

¹²⁷ Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis. Universidade Federal do Paraná – UFPR - Setor - Palotina. E-mail: carlosdo96@gmail.com

¹²⁸ Doutorando em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - (UNIOESTE). E-mail: pa.cremonez@gmail.com.

¹²⁹ Mestrando em Bioenergia na Universidade Federal do Paraná – UFPR - Cascavel. E-mail: michaelferoldi@gmail.com

¹³⁰ Mestrando em Bioenergia na Universidade Federal do Paraná - UFPR. Cascavel. E-mail: thomweiser@yahoo.com.br

¹³¹ Doutor em Engenharia Química. Professor Adjunto Nível I e Chefe do Departamento de Engenharias e Exatas da UFPR Setor-Palotina. E-mail: joel.teleken@ufpr.br



1 INTRODUÇÃO

A escassez de combustíveis fósseis convencionais, juntamente crescentes e preocupantes emissões de poluentes atmosférico proporcionado pelo uso desencadeado dos combustíveis fósseis em motores de combustão interna, vêm mostrando que a utilização de matérias-primas para síntese dos biocombustíveis proveniente de biomassa vem sendo cada vez mais atraente (DEMIRBAS, 2009; IQBAL et al., 2015). Dessa forma o biodiesel surge como uma da solução proposta devido ao fato de ser um combustível que é não-tóxico e biodegradável além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa por causa do ciclo de carbono fechado de biodiesel (IQBAL et al., 2015). O uso do biodiesel está se tornando mais comum em todo o mundo (VEGA-LIZAMA, 2013). Pois o mesmo pode contribuir no suprimento energético demandado (ATABANI et al., 2013).

No entanto, o elevado preço o qual segundo Encinar et al. (2007) pode variar 65 - 95% do custo final produtivo dependendo da matéria-prima empregada na síntese. Além custo produtivo, a susceptibilidade por oxidação durante o armazenamento é também uma variável a qual vem causando preocupação nos produtores e distribuidores, uma vez que tal processo oxidativo produz desvios nas propriedades físico-químicas podendo causar deterioração significativa qualidade do mesmo (VEGA-LIZAMA, 2013).

Devido a tal fato as propriedades do biodiesel ao longo prazo, tornaram-se um dos grandes entraves para as indústrias de combustíveis (BOULIFI et al., 2013). Portanto, torna-se necessário explorar novas matérias-primas alternativas visando reduzir o custo final da produção do biodiesel e ao mesmo tempo aumentar a estabilidade oxidativa das misturas de ésteres sintetizadas.

Entre as inúmeras alternativas de matérias-primas encontradas em território brasileiro visando a síntese de biodiesel pode-se citar o óleo “in natura” e residual de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*), devido seu alto teor lipídico. Composição lipídica essa que apresenta atividade antioxidante altamente eficiente devido a presença de componentes bioativos importantes amplamente avaliados como potentes antioxidantes (ROESLER et al., 2008; ROESLER et al., 2007).

O presente trabalho teve como objetivo estudar a variação da massa específica a 20°C e índice de peróxido das misturas ésteres a partir do óleo de pequi após diferentes tempos de estresse térmico.

2 MATÉRIAS E MÉTODO

2.1 Processo de fritura

Geralmente o óleo é exposto a elevada temperatura (aproximadamente 180° C ou acima) no preparo de alimentos de origem vegetal e animal, conferindo às mesmas propriedades organolépticas e sensoriais únicas (CASAL et al., 2010). Em vista disto, o uso de óleos residuais como matéria-prima para a síntese de biodiesel apresenta três vantagens principais: (i) vantagens tecnológicas, pois dispensa o processo de extração do óleo; (ii) vantagens econômicas, devido ao custo da matéria-prima, pois trata-se de um resíduo, dessa forma, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e (iii) benefícios ambientais, em virtude de uma destinação mais adequada de um resíduo que geralmente é descartado inadequadamente impactando o solo, lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (CHRISTOFF, 2006).

Dessa forma para obter os óleos residuais de pequi, utilizou-se do processo de fritura de batatas *Solanum tuberosum* L., cv. Monalisa, (descascadas e cortados em tiras de 5 a 10 centímetros de comprimento e 1 centímetro de espessura), durante o período de 1 - 6 horas em uma frigideira de alumínio a uma temperatura de 180 - 200°C (CARAPINHA, 2012). Durante o período de fritura, coletou-se 100 mL de cada tempo preestabelecido (0,1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas) amostras essas as quais foram armazenadas para posteriormente serem transesterificadas.

Vale ressaltar que a amostra referente ao tempo 0 horas não passou pelo processo de estresse térmico.

2.2 Preparo da solução catalisadora (metóxido)

Para reduzir o tempo de síntese do biodiesel, geralmente utiliza-se catalisadores. Atualmente diferentes catalisadores, tais como ácidos, básicos ou enzimáticos podem ser utilizados. No entanto a base forte, hidróxido de sódio (NaOH) é o catalisador mais amplamente utilizado na reação de transesterificação (rota mais

utilizada na síntese de biodiesel) devido sua maior eficiência e baixo preço, bem como a disponibilidade no mercado quando comparado ao catalisador enzimático e ácido (BERGMANN et al., 2013).

Para o preparo da solução de metóxido, pesou-se o hidróxido de sódio (com base na massa inicial do óleo), dissolveu-o em metanol em recipiente fechado com agitação magnética (30 rpm) por 5 minutos obtendo uma mistura homogênea segundo a metodologia adaptada de Qian et al. (2013); Demirbas, (2006).

2.3 Transesterificação

Existem quatro métodos distintos principais visando adequar os óleos vegetais como combustível (reduzir sua viscosidade): (I) misturando óleo vegetal com diesel de petróleo; (II) através dos métodos de pirólise (craqueamento térmico); (III) emulsificação e (IV) transesterificação (RAMACHANDRAN et al., 2013; SCHWAB et al., 1987). No entanto o método mais usual é a transesterificação alcalina usando um álcool de cadeia curta (SCHLEICHER et al., 2009).

Esse método catalítico, envolvendo reação homogênea tem sido utilizado amplamente na indústria nas últimas décadas, uma vez que são atraentes em termo energético e em custo (TAN; LEE; MOHAMED, 2011).

As reações de transesterificação foram conduzidas em balão de fundo redondo mergulhado em banho maria, interligado a um condensador de refluxo de água visando capturar os possíveis voláteis liberados no sistema reacional. Tais reações teve como parâmetro uma temperatura na faixa de $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$, agitação magnética contínua (30 rpm), metodologia adaptada de Qian et al. (2008). Incluiu-se também 100 mL do óleo de pequi, *in natura* bem como os residuais com distintos tempos de fritura, 0,9% (m/m) de catalisador (NaOH), um excesso de metanol (razão molar álcool/ óleo de 6:1), 60 minutos de reação, metodologia adaptada de Keera et al. (2011).

2.4 Purificação das misturas de ésteres

A síntese de biodiesel não é 100% eficiente, desta maneira, uma fase de purificação ao final da produção é necessária, visando satisfazer os requisitos da norma EN 14214 (BERRIOS; SKELTON, 2008). Norma essa que figura-se como a mais conhecida e geralmente usada como referência ou base para outros padrões

(LÔBO et al., 2009). Padrão essa base para normatização de controle de qualidade do biodiesel brasileiro.

Dessa maneira, primeiramente lavou-se as misturas de ésteres sintetizadas com água destilada a uma temperatura de 50 °C, e posteriormente tais misturas foram aquecidas a uma temperatura de 110 °C. Tal procedimento teve como intuito remover as possíveis moléculas de água presentes na mistura.

Vale ressaltar que ambos os processos de tratamento das misturas de ésteres tiveram uma duração de 15 minutos com uma agitação magnética constante de 30 rpm metodologia adaptada de Keera et al. (2011).

3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1 Índice de peróxido

De acordo com Poyato et al. (2014), durante o processo de oxidação, os ácidos graxos insaturados, particularmente os polinsaturados (presentes tanto nos óleos quanto nos biodieseis), são oxidados formando hidroperóxidos inodoros e insípidos, os quais são decompostos em compostos secundários mais estáveis. Dessa forma a análise do índice de peróxido traz informações sobre o grau de degradação do óleo vegetal e consequente do biodiesel. Uma vez que durante as fases iniciais de oxidação (degradação), a concentração de hidroperóxidos (ROOH) continua a ser muito baixo, até que um determinado intervalo de tempo, nível ROOH aumenta, sinalizando o início da oxidação rápida (FATTAH et al., 2014).

Para realização da análise do índice de peróxido das amostras, utilizou do método titulométrico com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol L⁻¹ (A.O.A.C., 1997).

3.2 Massa específica a 20°C

A massa específica de uma substância é caracterizada como a relação entre sua massa pelo respectivo volume (VERDUZCO, 2013). Em conformidade com o mesmo autor, essa propriedade física, geralmente é utilizada para calcular o volume exato de combustível necessário para fornecer uma combustão adequada.

A massa específica é um parâmetro importante no biodiesel, com impacto sobre a qualidade do mesmo (PRATAS et al., 2011). Segundo os mesmos autores

essa característica expressa alta relevância na formulação correta de uma adequada mistura entre matérias-primas visando otimizar o custo de produção biodiesel ao mesmo tempo permitindo ao combustível produzido maiores chances de atender aos padrões de qualidade exigidos. Esse parâmetro nos combustíveis torna-se muito importante devido a sua influência direta no processo de combustão interna do motor bem como na produção, transporte e distribuição do mesmo (BARABÁS, 2013).

Para obter resultados sobre a massa específica das misturas de ésteres sintetizada foi utilizado um densímetro portátil modelo Densito 30PX marca METTLER TOLEDO com faixa de medição 0 a 2 kg/cm³ e precisão +/- 0,001 kg/cm³ (CANHA, 2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 demonstra os resultados (em duplicata) obtidos referentes a análise da massa específica e índice de peróxido das misturas de ésteres a partir dos óleos *in natura* bem como óleos residuais de pequi após diferentes tempos de fritura.

Tabela 12. Resultados do índice de peróxido e massa específica das misturas de ésteres a partir do óleo de pequi "in natura" e com diferentes tempos de fritura.

Tempo de cocção (h)	Índice de peróxido (meq O ₂ / kg)	Massa específica (Kg cm ³)
0	1,78	0,87455
1	1,83	0,87335
2	2,30	0,87445
3	2,60	0,87540
4	2,40	0,87585
5	2,91	0,87885
6	3,10	0,87940

Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

4.1 Índice de peróxido

De acordo com a Tabela 1, nota-se que a mistura de ésteres a partir do óleo de pequi *in natura* (sem exposição ao estresse térmico), evidenciou o menor índice de peróxido dentre as misturas sintetizadas. Tal resultado possivelmente devido ao menor grau degradativo dos ácidos graxos (majoritário ácido palmítico e oleico) presente na matéria-prima. Composição essa considerada termicamente mais estável R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

em comparação com o óleo de soja o qual encontra majoritariamente o ácido graxo linoleico em sua composição.

De acordo com Ferrari e Souza (2009), o perfil e a quantidade ácidos graxos insaturados dos óleos e gorduras principalmente os ácidos oleicos (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) favorecem o desenvolvimento da rancidez oxidativa. Visto que a instabilidade a oxidação conduz à formação de peróxido de moléculas ou hidroperóxidos (SORATE; BHALE, 2015).

Está maior resistência ao processo de oxidação da matéria-prima e consequentemente a mistura de ésteres a partir da mesma pode ser justificada provavelmente devido a presença de agente oxidante. Uma vez que o perfil do biodiesel mantém as características da saturação e instauração dos ácidos graxos associado a matéria-prima (SEVERGNINI, 2014).

Através da tabela supracitada, notou-se uma evolução gradual nos índices de peróxido das misturas de ésteres a partir do óleo *in natura*, bem como usando os óleos residuais 1, 2, 3 horas de fritura índice de peróxido (1,78; 1,83; 2,30; 2,60 (meq O₂/ kg de óleo) respectivamente. Resultado esse esperado pois de acordo com Ziaifar et al. (2008), tempo de fritura é diretamente relacionado à degradação do óleo e da gordura.

No entanto, percebe-se uma diminuição no resultado do índice de peróxido da mistura de ésteres tendo como matéria-prima o óleo residual de pequi exposto à 4 horas fritura em comparação a mistura de ésteres a partir do óleo residual com 3 horas de fritura. Segundo Reda (2011), essa redução nos níveis de peróxidos é coerente com a característica química (instáveis e facilmente degradados) dos peróxidos produzidos nas ações termodegradativas.

Uma vez que o índice de peróxido atinge um valor (o qual é variável entre as matérias-primas) e, em seguida, os mesmos são reduzidos a medida que os peróxidos são decompostos em produtos de oxidação secundários, em particular, os compostos carboxílicos (KOH; SURH, 2015). Posteriormente tais compostos secundários são degradados em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, oligômeros, goma, sedimento (FATTAH et al., 2014).

No biodiesel, os compostos de degradação são caracterizados como indesejáveis pois podem proporcionar danos ao sistema de abastecimento de combustível, entupimento do filtro e bico injetor, além da corrosão, fusão dos componentes em movimento, o endurecimento de componentes flexível e depósitos do motor (SORATE; BHALE, 2015).

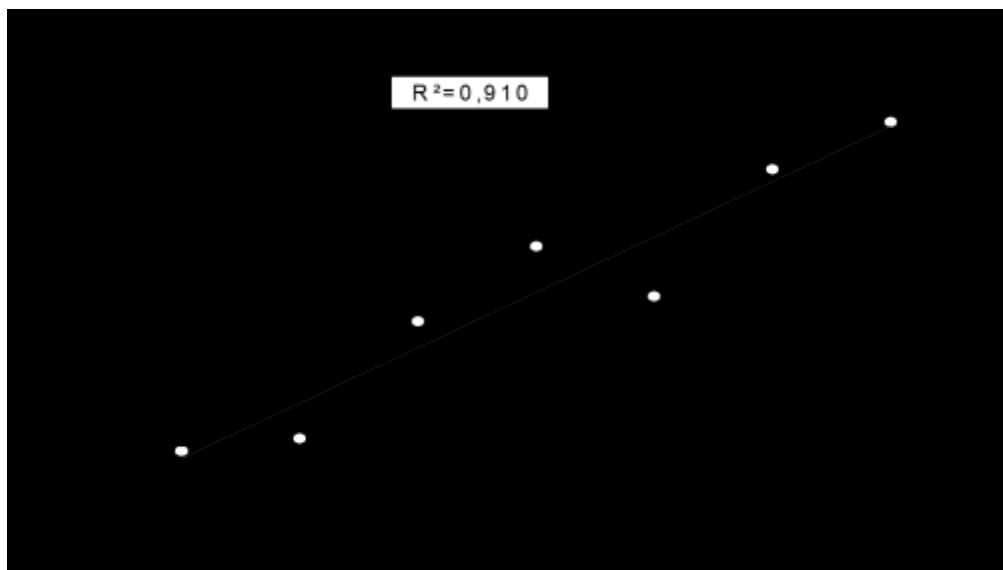
R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

Em justificativa a tais fatos, as reações de autoxidações triglicerídicas são consideradas as principais causas das degradações do biodiesel (FATTAH et al., 2014). Em conformidade com Freire, Mancini-filho e Ferreira, (2013), no Brasil ainda não há no país nenhum regulamento sobre a qualidade dos óleos residuais para a síntese de biodiesel, apenas um informe técnico relacionado a economia do descarte do óleo/gordura no momento correto e a preservação da saúde do consumidor.

Segundo os mesmos autores, essas resoluções definem apenas a temperatura de fritura e regulamenta os padrões de identidade e as características mínimas de qualidade de óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal quanto à acidez e índice de peróxidos, mas não em óleo ou gordura de fritura. No entanto inúmeros países estabelecem regulamentos para o controle da qualidade dos óleos e gorduras utilizados para fritura (os quais são reutilizados para inúmeros processos inclusive para a produção de biodiesel), fixando limites máximos para os compostos polares (de 24 a 27%), índice de peróxidos de 15 meq O₂ / kg de óleo.

Em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, seguem-se essas regulamentações para controle de qualidade de óleos de fritura, acrescentando ponto de fumaça entre 170-180°C (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013). A Figura 1 evidencia o gráfico de regressão linear do comparativo entre o tempo de exposição do óleo de pequi a elevadas temperaturas com o índice de peróxido de suas respectivas misturas de ésteres.

Figura 1. Relação do tempo de fritura com índice de peróxido nos tratamentos estudados. $R^2 = 0,901$; Média Geral (MG) = 2,42; Coeficiente de Variação (CV%) = 3,59; Equação de regr. $y = 0,221x + 1,750$. Valor de F calc. (Regressão Linear) = 365.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

De acordo com a Figura 1, percebe-se uma linearidade entre a variação no tempo de fritura das matérias-primas utilizadas com o índice de peróxido das respectivas misturas de ésteres em consideração o coeficiente de correlação linear (R^2) obtido. Resultado esse segundo Brito et al. (2003), com uma alta correlação, dessa forma, significativo ao nível de 5% uma vez que o R^2 apresentado foi de 0,910. De acordo com Furlan, (2008), essa correlação linear pode ser considerada satisfatória pois apresentaram uma linearidade acima de 0,901.

4.2 Massa específica á 20°C

Na Tabela 1, observa-se também que todos os resultados referentes as análises da massa específica das misturas de ésteres sintetizadas a partir do óleo de pequi *in natura* bem como seus óleos residuais variaram de 873,85 - 879,25 kg.cm⁻³. No entanto tais resultados ficaram dentro do limite de 850 a 900 kg.cm⁻³ estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP (ANP, 2014).

Nota-se através da Tabela 1, que a mistura de ésteres proveniente do óleo de pequi sem indução ao estresse térmico obteve a maior massa específica a 20°C em comparação a mistura de ésteres tendo como matéria-prima o mesmo material graxo residual após uma hora de fritura. Essa diminuição possivelmente em decorrência da volatilização de compostos como os carotenóides, uma vez que estes são voláteis e facilmente mais oxidáveis em comparação aos triglicerídeos (FRATIANNI et al., 2010). Durante a degradação térmica dos óleos são formados produtos os quais são

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

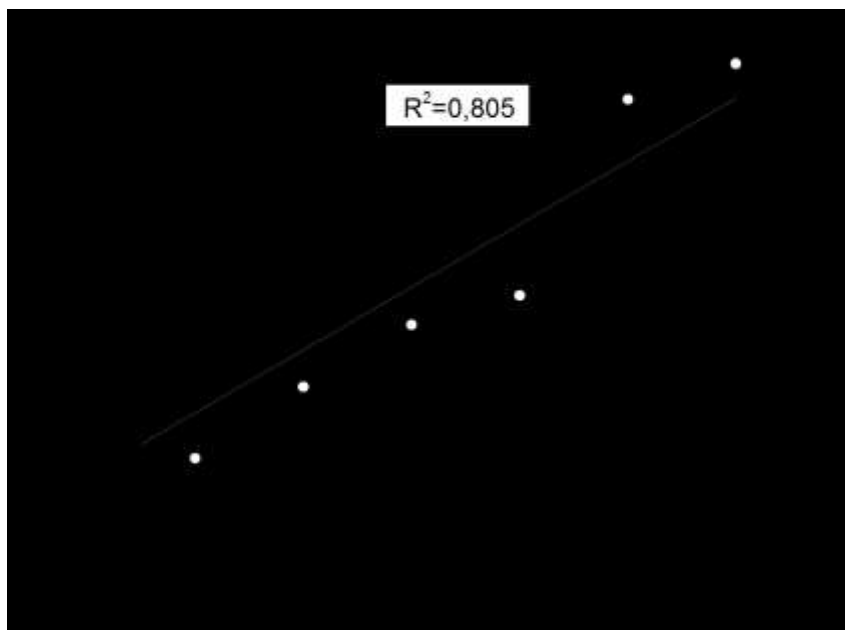
degradados por radicais alcoxi, em substâncias polares voláteis (ácidos hidróxi e epóxi) os quais por sua vez são posteriormente volatilizados (KLEINOVÁ et al., 2013).

Hipótese essa reforçada pela mudança na coloração (vermelho-alaranjado para um amarelado) evidenciada nos óleos residuais após diferentes tempos de fritura e posteriormente nas misturas de ésteres a partir a partir do mesmo. Visto que que, a coloração do óleo da polpa de pequi é caracterizada por pigmentos de carotenóides os quais devido a uma acentuada diminuição em decorrência da degradação proporcionam uma mudança de tonalidade (RODRIGUES et al., 2013).

Nesse contexto, percebe-se uma correlação entre o aumento da massa específica das misturas com o aumento da exposição térmica das matérias-primas utilizada na síntese a partir de duas horas de fritura. Tal fato possivelmente em justificativa a formação de produtos da degradação térmica de maior densidade molecular. Visto que, os produtos de degradação não voláteis, geralmente permanecem no óleo, promovendo uma maior degradação do mesmo ocasionando mudanças nas propriedades físicas e químicas do óleo (CORSINI et al., 2008).

De acordo com Kleinová et al. (2013), a degradação de hidroperóxidos da origem a compostos como: a aldeídos saturados e insaturados, cetonas, hidrocarbonetos, lactonas, álcoois, ácidos e ésteres. Segundo o mesmo autor, a maior parte dos ácidos diméricos e poliméricos, acilgliceróis diméricos e poligliceróis, permanecem no óleo / gordura como produtos de reações de radicais. Compostos esses que aumentam a densidade do óleo reação secundária saponificação durante a síntese de biodiesel (ARAÚJO et al., 2013). A densidade do biodiesel depende, principalmente, do perfil de seus ésteres alquilos presentes sendo essa propriedade diretamente influenciada, principalmente, pelo óleo vegetal (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009; TOMASEVIC; SILER-MARINKOVIC, 2003). Dessa maneira, a Figura 2 evidencia a correlação os tempos de fritura e a massa específica a 20 °C das misturas de ésteres sintetizadas.

Figura 2. Relação do tempo de fritura com massa específica nos tratamentos estudados. $R^2 = 0,805$; Média Geral (MG) = 876,47; Coeficiente de Variação (CV%) = 0,04; Equação de regr. $y = 0,567x + 874,7$. Valor de F calc. (Regressão Linear) = 166.3224**



Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

Através da Figura 2, nota-se uma correlação entre o tempo de fritura e os dados obtidos da análise da massa específica á 20°C das misturas de ésteres, visto que o coeficiente de correlação linear da reta de 0,805 (BRITO et al., 2003). No entanto, R^2 de 0,805 não foi significativo ao nível de 5%, porém, considera-se o mesmo positivo uma vez que indica uma correção entre a degradação térmica das matéria-prima com a massa específica evidenciada nas misturas de ésteres produzida.

Devido ao fato, a viscosidade (a qual está diretamente relacionada com a massa específica) é um bom índice de degradação do azeite devido ao fato de sua relacionada com o teor de compostos polares produzido durante a degradação térmica (CARAPINHA, 2012). Degradações essas que nos ensaios de aquecimento realizado, a viscosidade e a massa específica aumentam com o tempo de aquecimento, de forma não linear como evidenciado pelo último autor citado. De acordo com Schulte, (2004) o aumento do teor de compostos polares é proporcional à perda de qualidade do azeite e óleos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O referido trabalho demonstrou significativo uma vez que as misturas de ésteres resultantes dos tratamentos evidenciarem um aumento da massa específica a 20°C (873,85 - 879,25 kg.cm⁻³) bem como índice de peróxido (1,78 - 3,10 meq O₂/kg de óleo) com a elevação do tempo de exposição das matérias-primas a estresse R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

térmico de acordo com os dados literários. Dessa forma tais resultados ficaram dentro da normatização fiscalizada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e em conformidade com os dados literários respectivamente.

COMPARISON OF THE VARIATION OF PEROXIDE INDEX AND DENSITY OF MIXTURES OF ESTERS FROM THE PEQUI OIL AFTER DIFFERENT FRYING TIMES

ABSTRACT

Currently the recent increases in consumption and in the price of oil and its derivatives, as well as the increase of greenhouse gases has been one of the biggest environmental concerns of the 21st century. In this context, the search for new alternative energy sources around the world. Among such options, the biodiesel appears as an interesting alternative to petrochemical diesel, because of their characteristics as: biodegradability, less toxicity (lower sulphur content, aromatic) and sustainability as most of the raw materials used in the synthesis of biodiesel are triglycerides present in oilseeds, oils and animal fats. On the other hand, the high cost of the raw material currently used, as well as the greater susceptibility of biodiesel from these sources the oxidative processes when compared to petrochemical diesel. Therefore, it is necessary to explore new alternative raw materials to reduce the final cost of production as well as increase the quality of this biofuel. The present work aimed to study the variation of density 20° C and the peroxide index of esters mixtures from the pequi oil (*Caryocar brasiliense cramb.*) After different times of thermal stress. In this way, found that the value of the specific mass at 20° C and the index of peroxide of synthesized esters mixtures increased with longer exposure of raw materials to the oxidative stress. However, these results were within the standard established by the national agency of petroleum, Natural gas and biofuels-ANP, and within the limit proposed by some countries in Europe and the United States respectively.

KEYWORDS: Environmental concerns; Alternative; Biodiesel; Pequi oil.

REFERÊNCIAS

A.O.A.C. – Association of official analytical chemist's Official methods of analysis. 15. ed. Washington, D.C. Editorial Board.1997.

ANP- Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANP. **Resolução de diretoria N° 854**: Resolução ANP N° 45, DE 25/8/2014:
ANP,2014. Disponível em:
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp_45_2014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp_45_2014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 30 jul. 2015.

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A. Biodiesel Production From Used Cooking Oil: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, 445-452, non. 2013.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.v.18, p.211-245, feb._2013.

BARABÁS, I. Predicting the temperature dependent density of biodiesel–diesel–bioethanol blends. **Fuel**, v.119, p.563-574, jul. 2013.

BERGMANN, J. C; TUPINAMBÁ, D. D; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.21, p.411-420, may. 2013.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p.459-465, nov.2008.

BOULIFI, N. E.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. **Renewable Energy**, v.53, p.141-147, may. 2013.

BRITO, N. M.; AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R.ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.129-146. Jan/dez. 2003.

CANHA, N. H. V. **Determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel e da sua relação com as condições operatórias de produção**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

CARAPINHA, P. G. **Utilização do azeite na fritura de alimentos**. 43 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Alimentar – Processamento de Alimentos, Instituto Superior de Agronomia Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, v.48, p.2972-2979, oct. 2010.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de Tecnologia Para O Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba, 2006.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Quím. Nova**, São Paulo, v.31, n.5, p.956-96. 2008.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy conversion and Management**, v.47, n.15, p.2271-2282, 2006.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.14-34, 2009.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v.88, n. 5, p.513-522, 2007.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, n.9, p. 2205-2224, 2009.

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstock's. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.30, p.356-370, feb. 2014.

FERRARI, R. A. E.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, n.1, p.106-111, 2009.

FRATIANNI, A.; CINQUANTA, L.; PANFILI, G. Degradation of carotenoids in orange juice during microwave heating. **LWT-Food Science and Technology**, v.43, n.6, p. 867-871, 2010.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Rev. nutr**, v.26, n.3, p.353-358, 2013.

FURLAN, N. S. **Estudos sobre a recentidade de documentos utilizando-se a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares /Universidade de São Paulo, São Paulo- SP.

IQBAL, M. A.; VARMAN, M.; HASSAN, M. H.; KALAM, M. A.; HOSSAIN, S.; SAYEED, I. Tailoring fuel properties using *jatropha*, palm and coconut biodiesel to improve CI engine performance and emission characteristics. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p.262-270, 2015.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v.90, n.1, p.42-47, 2011.

KLEINOVÁ, A.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. Standard methyl esters from used frying oils. **Fuel**, v.109, p.588-596, 2013.

KOH, E.; SURH, J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea. **Food chemistry**, v.174, p.467-472, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. BIODIESEL: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

POYATO, C.; ANSORENA, D.; NAVARRO-BLASCO, I.; ASTIASARÁN, I. A novel approach to monitor the oxidation process of different types of heated oils by using chemometric tools. **Food Research International**, v.57, p.152-161, mar. 2014.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S. V. D.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, Á. S., COUTINHO, J. A. P. Biodiesel density: Experimental measurements and prediction models. **Energy And Fuels**, v.25, p.2333-2340, may 2011.

QIAN, J.; WANG, F.; LIU, S.; YUN, Z. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. **Bioresource Technology**, v.99, n.18, p.9009-9012, 2008.

QIAN, J.; YANG, Q.; SUN, F.; HE, M.; CHEN, Q.; YUN, Z.; E QIN, Z. Cogeneration of biodiesel and nontoxic rapeseed meal from rapeseed through in-situ alkaline transesterification. **Bioresource technology**, v.128, p.8-13, 2013.

RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; GANDHI, N. N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.22, p.410-418, jun. 2013.

REDA, S. Y. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, Campinas-SP, v.31, n.2, p.475-480, 2011.

RODRIGUES, M. L.; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R.; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética da degradação de carotenóides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**, v.43, n.8, p.1509-1515, 2013.

ROESLER, R., MALTA, L. G., CARRASCO, L. C., HOLANDA, R. B., SOUSA, C. A. S., PASTORE, G. M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. v.27, n.1, p.53-60, 2007.

ROESLER, R.; CATHARINO, R. R.; MALTA, L. G.; EBERLIN M. N.; PASTORE, G. Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.110, p.711-717, 2008.

SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS, W.; MEYER-PITTOFF, R. Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures. **Bioresource Technology**, v.100, n.2, p. 724-730, 2009.

SCHULTE, E. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.106, n.11, p.772-776, 2004.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.66, p.1372-1378, oct. 1987.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.482-497, dez. 2015.

SEVERGNINI, K. Influência da cadeia produtiva nas características físicas e químicas do biodiesel. **Unoesc & Ciência-ACET**, v.5, n.1, p.65-72, 2014.

SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.41, p.777-798, 2015.

TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. **Energy**, n.36, p.2085-2088, apr. 2011.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v.81, n.1, p.1-6, 2003.

VEGA-LIZAMA, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.19, p.652-665, mar. 2013.

ZIAIIFAR, A. M.; ACHIR, N., COURTOIS, F.; TREZZANI, I.; TRYSTRAM, G. Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. **International journal of food science & technology**, v.43, n.8, p.1410-1423, 2008.