

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Tese de Doutorado

Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais

Lécia Maria da Silva Freire

João Pessoa - PB

Maio de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais

Lécia Maria da Silva Freire

Tese de Doutorado apresentada
à Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal da Paraíba como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor(a) em Química Orgânica.

Orientador: Dr. Antônio Gouveia de Souza
2º Orientador: Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

João Pessoa - PB

Maio de 2012

F866p

Freire, Lécia Maria da Silva.

Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais / Lécia Maria da Silva Freire. - - João Pessoa: [s.n.], 2012.

150f. : il.-

Orientador: Antônio Gouveia de Souza.

Orientadora: Carla Verônica Rodarte de Moura

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN.

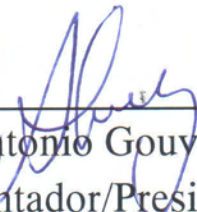
1. Biodiesel. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Óleos - Mistura.
4. RANCIMAT. 5. PETRO-OXY E PDSC.

UFPB/BC

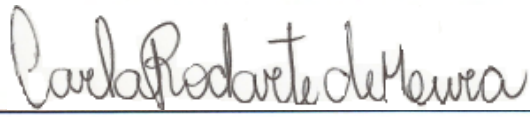
CDU: 54(043)

Propriedades Térmica, Oxidativa e Fluidodinâmica de Biodiesels Obtidos a Partir de Misturas Quartenárias de Óleos Vegetais.


Tese de Doutorado de Lécia Maria da Silva Freire aprovada pela banca examinadora em 25 de maio de 2012:



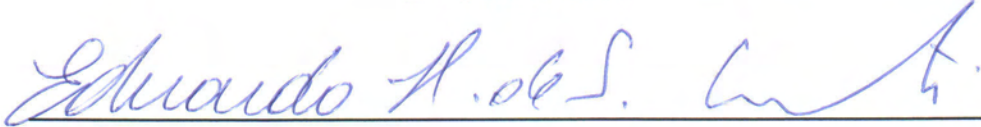
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



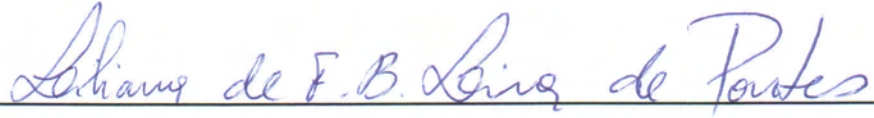
Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Ildenize Barbosa da Silva Cunha
Examinadora



Prof. Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti
Examinador



Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Examinadora



Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho
Examinadora

Dedicatória

À Deus.

A um dos idealizadores deste trabalho, Dr. José Regis Botelho, amigo de todas as horas que partiu precocemente para junto de Deus. Regis, obrigada por sua amizade, companheirismo e até pelas "brigas". Nunca te esquecerei, meu mestre e amigo.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois a Ele se deve toda honra e toda glória, Hozanas à Deus nas alturas.

A minha família, especialmente minha mãe, Maria Ladi, e meu pai, Luiz, por seu amor, dedicação e ensinamentos. Obrigada mãe e pai, vocês são minha fonte de incentivo, amo muito vocês!

Aos meus orientadores, os professores Dr. Antônio Gouveia de Souza e Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura pela orientação, confiança e importantes contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada mestres!

Ao professor Dr. José Rodrigues, por ter compartilhado comigo seus valiosos conhecimentos, apoio e principalmente por sua amizade.

A professora Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos, por sua amizade e compreensão.

A amiga Maria das Graças, que muito me ajudou, não só compartilhando seus conhecimentos mas também com sua primorosa amizade. Obrigada amiga.

Aos amigos Manoel Gabriel, Ana Flávia, Marcos Aurélio, Sara, Clediane. Obrigada amigos! VOCÊS sempre estarão em meu coração e em minhas orações!

Aos amigos do LBM, Andrenilton, Beatriz, Prof^o Edmilson, Fabrício, Hélio, Leanne, Maria, Mariane, Vivane, Wiury por sua amizade e momentos felizes que passamos juntos.

Ao Secretário Marcos Pequeno, bem como aos professores da pós-graduação.

Aos amigos e técnicos do LACOM. Obrigada a todos pela boa convivência e ajuda.

A CAPES pelo apoio financeiro concedido.

*Bom é render graças ao Senhor, e cantar louvores ao teu nome, ó Altíssimo, anunciar
de manhã a tua benignidade, e à noite a tua fidelidade,*

Salmos 92:1-2

Em tudo dai graças; porque esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco.

1 Tessalonicenses 5:18

*Tua é, ó Senhor, a grandeza, e o poder, e a glória, e a vitória, e a majestade, porque teu
é tudo quanto há no céu e na terra; teu é, ó Senhor, o reino, e tu te exaltaste como*

chefe sobre todos.

1 Crônicas 29:11

Titulo: Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais

Autora: Lécia Maria da Silva Freire

Orientadores: Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

Resumo

As propriedades de óleos e do biodiesel produzidos a partir dessas matérias-primas são fortemente influenciadas pela composição individual de ácidos e ésteres graxos que os compõem. Ésteres preparados com ácidos graxos saturados apresentam alto ponto de névoa, alta viscosidade o que propicia uma alta probabilidade de entupimento dos bicos injetores do motor. Já os ésteres de ácidos graxos que apresentam muitas insaturações são menos viscosos, no entanto, mais susceptíveis à oxidação. Em virtude disto, o presente trabalho teve como objetivo propor uma metodologia para aumentar a estabilidade térmica e oxidativa, bem como melhorar as propriedades de fluxo do biodiesel sem a adição de antioxidantes e anticongelantes, respectivamente. As amostras de biodiesel foram preparadas a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais (soja-OSJ, algodão-OAG, pinhão manso-OPM, e babaçu-OBB). A temperatura de estabilidade térmica foi medida através da análise termogravimétrica (TG). As amostras OBB (335,2 °C), M4O (329,6 °C) e BM2 (204,7 °C) foram as que apresentaram maiores temperaturas onset para óleos, misturas e biodiesels, respectivamente. O período de indução oxidativa (PI) foi medido através do PDSC, Petro-OXY e Rancimat. Dentre os óleos o que apresentou maior PI foi o OBB e o menor o OAG, nos três métodos, enquanto entre as misturas a que apresentaram o melhor e o pior PI foram a M4O e M1O, respectivamente. Os resultados foram corroborados pelo índice de iodo e teor de insaturação. Em respeito às propriedades de fluxo, todas as amostras apresentaram comportamento Newtoniano, e as amostras OBB e M4O apresentaram menor viscosidade absoluta e cinemática e maior ponto de névoa e ponto de fluidez. A síntese dos biodiesels foi realizada utilizando uma razão óleo:metanol de 1:3,36 mols. Dentre as sínteses realizadas com as cinco misturas quaternárias de óleos propostas, quatro delas tiveram seus rendimentos superiores a 99%

m/m e teores de ésteres em torno de 98%. Em geral, as amostras apresentaram melhores valores de PI que os descritos na literatura.

Title: Thermal, oxidative and fluid dynamics properties of biodiesels obtained by quaternary mixtures of vegetables oil

Author: Lécia Maria da Silva Freire

Advisers: Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

Abstract

The properties of oils and biodiesel produced from these raw materials are strongly influenced by the composition of individual fatty acids and esters that compose them. Esters derived from saturated fatty acids have a high point of fog, high viscosity and this fact can obstruct the injectors of the engines. Esters derived from unsaturated fatty acids are less viscous, however, more susceptible to oxidation. The aim of this study is to propose a methodology that improves the thermal and oxidative stability, as well as the flow properties of biodiesel without the addition of antioxidants and anti-freeze. Quaternary mixtures of vegetable oils were prepared (soybean-OSJ, cotton -OAG, jatropha-OPM, and babassu-OBB), and then transesterification of these mixtures were carried out to obtaining biodiesels. Oils and mixtures were studied by thermogravimetry (TGA) and samples which present a higher thermal stability were: OBB (335,2 °C), M4O (329,6 °C) e BM2 (204,7 °C). The oxidative induction time (PI) of oils and mixtures was measured through the PDSC, Petro-OXY and Rancimat. Among the oils with the highest OIT were the OBB and the smallest OAG, and among the mixtures that had the best and the worst OIT were M4O and M1O, respectively. The results above were corroborated by the iodine index and unsaturation content. In respect to the flow properties, all samples showed Newtonian behavior, so the M4O and OBB present the lower absolute and kinematic viscosity and higher cloud point and pour point. The synthesis of biodiesels was performed using an oil:methanol ratio, 1:3.36 moles. Among the syntheses carried out with five quaternary mixtures and four of them presented conversion in ester above 99% w/w. In General, OIT found to the biodiesels study were better than those presented in the literature for biodiesels obtained with the pure oil.

Lista de Abreviações

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

ASTM - American Society for Testing and Materials

BM1 - Biodiesel obtido da mistura quaternária M1O

BM2 - Biodiesel obtido da mistura quaternária M2O

BM3 - Biodiesel obtido da mistura quaternária M3O

BM4 - Biodiesel obtido da mistura quaternária M4O

BM5 - Biodiesel obtido da mistura quaternária M5O

B100 - Biodiesel puro

CG - Cromatografia a gás

DTG - Derivada da termogravimetria

EACP - Copolímero acetato de etileno vinil

EM - Espectrômetro de massa

EN - Norma europeia

IO - Índice de oxidação

LH - Ácido graxo

L• - Radical de ácido graxo

M1O - Mistura quaternária de óleos (16,67OPM + 33,33OSJ + 33,33OAG + 16,67OBB)

M2O - Mistura quaternária de óleos (33,33OPM + 33,33OSJ + 16,67OAG + 16,67OBB)

M3O - Mistura quaternária de óleos(14,29OPM + 42,86OSJ + 14,29OAG + 28,56OBB)

M4O - Mistura quaternária de óleos (12,50OPM + 25,00OSJ + 12,50OAG + 50,00OBB)

M5O - Mistura quaternária de óleos (22,22OPM + 22,22OSJ + 11,11OAG + 44,45OBB)

$^1\text{O}_2$ - Oxigênio singlete

$^3\text{O}_2$ - Oxigênio triplete

OAG - Óleo de algodão

OBB - Óleo de babaçu

OECP - Copolímero éster-olefina

OPM - Óleo de pinhão manso

OSI - *Oil Stability Index*

OSJ - Óleo de soja

PDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

PF - Ponto de fluidez

PI - Período de indução oxidativa

PMA - Acrilato polimetil

PN - Ponto de névoa

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ - Grupos alquilas

$\text{R}\cdot$ - Radical livre

RH - Ácido graxo insaturado

$\text{ROO}\cdot$ - Radical peróxido

ROOH - Hidroperóxido

TG - Termogravimetria

1	Introdução	1
2	Objetivos	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4
3	Fundamentação Teórica	6
3.1	Biodiesel	6
3.2	Matéria-prima	9
3.3	Índice de iodo	11
3.4	Estabilidade térmica	12
3.5	Estabilidade oxidativa	15
3.5.1	Auto-oxidação	16
3.5.2	Foto-oxidação	19
3.5.3	Antioxidantes	24
3.6	Métodos para determinação da estabilidade oxidativa	27
3.6.1	Rancimat	28
3.6.2	Petro-OXY	31
3.6.3	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)	36
3.7	Propriedades Fluidodinâmicas	41
3.7.1	Comportamento reológico e viscosidade cinemática	41

3.7.2	Fluxo em baixas temperaturas	43
4	Experimental	46
4.1	Preparação das misturas quaternárias dos óleos vegetais	46
4.1.1	Cromatografia	48
4.1.2	Óleos, misturas quaternárias e biodiesels	48
4.2	Índice de iodo	49
4.3	Síntese dos biodiesels	49
4.4	Estabilidade térmica	50
4.4.1	Análise térmica	50
4.5	Estabilidade oxidativa	50
4.5.1	Método Rancimat	50
4.5.2	Método Petro-OXY	51
4.5.3	Método PDSC	51
4.6	Propriedades de fluxo	52
4.6.1	Comportamento reológico	52
4.6.2	Viscosidade cinemática	52
4.6.3	Ponto de névoa e Ponto de fluidez	52
4.6.4	Ponto de entupimento de filtro a frio	53
5	Resultados e Discussão	54
5.1	Cromatografia	54
5.2	Síntese	60
5.3	Estabilidade térmica	61
5.4	Estabilidade oxidativa	67
5.5	Propriedades de fluxo	80
5.5.1	Comportamento reológico e viscosidade cinemática	80
5.5.2	Fluxo em baixas temperaturas	86
6	Conclusões	90
	Bibliografia	92

Apêndice	110
A Espectros de Massa Obtidos no CG-EM	110
B Cromatogramas	121
B.1 Óleos	121
B.2 Misturas quaternárias	123
B.3 Biodiesels	126

LISTA DE FIGURAS

- 3.1 Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise básica. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquilas. 8
- 3.2 Temperatura de degradação térmica em uma curva Termogravimétrica (JAIN e SHARMA, 2010). 13
- 3.3 Mecanismo de formação de um monômero cíclico do ácido linolênico. Onde, LH = ácido graxo; $L\bullet$ = radical de ácido graxo (ÓLEOS VEGETAIS, 2011). 14
- 3.4 Produtos da termo-oxidação do ácido linoléico. 1 = 2,4-decadienal; 2 = ácido octanóico; 3 = 2,4-nonadienal; 4 = 3-nonenal; 5 = heptanal; 6 = 2-heptanona; 7 = ácido heptanóico; 8 = 2-heptenal (ÓLEOS VEGETAIS, 2011). 15
- 3.5 Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; $R\bullet$ - radical livre; $ROO\bullet$ - radical peróxido e ROOH - hidroperóxido. 18
- 3.6 Diagrama de energia nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$). 20
- 3.7 Diagrama de energia nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio singlete ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$). 21
- 3.8 Principais produtos gerados na oxidação do ácido linoleico pelo oxigênio singlete $O_2(^1\Delta_g)$. Fonte: RONSEIN, 2008. 23
- 3.9 Desativação do $O_2(^1\Delta_g)$, por supressão física e química. Fonte: OLIVEIRA, 2008. 23

3.10	Estrutura de antioxidantes primários. Fonte: Adaptado de (RAMALHO <i>et al.</i> , 2006).	25
3.11	Esquema do mecanismo de ação dos antioxidantes no processo oxidativo do biodiesel.	26
3.12	Esquema de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação (JAIN e SHARMA, 2010).	28
3.13	Gráfico de determinação do período de indução obtida em Rancimat. Fonte: Adaptado de JAIN e SHARMA, 2010.	29
3.14	Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico destilado de palma, aditivado com α -T, BHT e TBHQ. Fonte: Adaptado de LIANG <i>et al.</i> , 2006.	30
3.15	Equipamento de medir a estabilidade oxidativa pelo método Petro-OXY. Fonte: (NEUMANN <i>et al.</i> , 2008).	32
3.16	Curva de tempo em função da pressão, obtida em equipamento Petro-OXY para diferentes tipos de biodiesel. Fonte: Adaptado de PETRO-OXY, 2012.	33
3.17	Estrutura dos antioxidante. (a) DBPC, (b) TBHQ, (c) BHA e (d) PG. Fonte: Adaptado de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009.	33
3.18	Perfil da pressão do teste de oxidação do biodiesel de mamona em diferentes temperaturas: 120°C (o), 140°C (x) e 160°C (□). Fonte: Adaptado de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009.	34
3.19	Reprodutibilidade do teste de oxidação a 140°C do biodiesel de mamona: análise 1 (o), análise 2 (x) e análise 3 (□). Fonte: Adaptado de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009.	34
3.20	Tempo de indução oxidativo do biodiesel de mamona em função da concentrações de antioxidantes, a 140 °C. (o) DBPC, (▷) TBHQ, (□) PG e (△) BHA. Fonte: Adaptado de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009.	35
3.21	Perfil da pressão no teste de oxidação acelerada, a 140°C para o óleo de mamona (x), óleo mineral (o), e lubrificante (□). Fonte: Adaptado de LUNA <i>et al.</i> , 2011.	36
3.22	Período de indução oxidativo do Biodiesel de girassol e mamona, obtido em Rancimat. Fonte: Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2010.	38

3.23	Período de indução oxidativo do Biodiesel de girassol e mamona, obtido por PDSC. Fonte: Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2010.	38
3.24	Influência da adição do Biodiesel de mamona ao biodiesel de girassol, obtido pelo método Rancimat. Fonte: Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2010.	39
3.25	Influência da adição do Biodiesel de mamona ao biodiesel de girassol, obtido pelo método PDSC. Fonte: Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2010.	39
5.1	Mecanismo de reação do rearranjo de Mc Lafferty.	54
5.2	Fragmentação de massa característica de ésteres de metila saturados.	55
5.3	Fragmentação de massa característica de ésteres de metila monoinsaturados.	56
5.4	Curvas Termogravimétricas (TG) dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.	62
5.5	Curvas termogravimétricas (DTG) dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.	63
5.6	Curvas termogravimétricas (TG) das misturas quaternárias.	64
5.7	Curvas termogravimétricas (DTG) das misturas quaternárias.	65
5.8	Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de biodiesel.	66
5.9	Curvas termogravimétricas (DTG) das amostras de biodiesel.	67
5.10	Curvas PDSC isotermas, T = 110°C, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.	68
5.11	Curvas Petro-OXY, T = 110°C, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.	68
5.12	Curvas Rancimat, T = 110°C, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.	70
5.13	Curvas PDSC isotermas, T = 110°C, para determinação do PI das misturas quaternárias.	72
5.14	Curvas Petro-OXY, T = 110°C, para determinação do PI das misturas quaternárias.	72
5.15	Curvas Rancimat, T = 110°C, para determinação do PI das misturas quaternárias.	73
5.16	Curvas de PDSC isotermas, T = 110°C, para determinação do PI das amostras de biodiesel.	75
5.17	Curvas Petro-OXY, T = 110°C, para determinação do PI das amostras de biodiesel.	75

5.18	Curvas de Rancimat, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI das amostras de biodiesel.	77
5.19	Período de indução oxidativo (PI) médio, obtido em Rancimat, para as amostras de biodiesels.	78
5.20	Curvas do comportamento reológico das amostras dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.	80
5.21	Curvas do comportamento reológico das misturas quaternárias.	81
5.22	Curvas do comportamento reológico das amostras de biodiesel.	81
5.23	Viscosidades absoluta e cinemática dos óleos OPM, OSJ, OAG, OBB e das misturas quaternárias.	82
5.24	Comparação da viscosidade absoluta das amostras de biodiesel com o teor de ésteres insaturados.	83
5.25	Empacotamento dos ésteres oleato, linoleato e linolenato.	84
5.26	Comparação da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel com os teores de ésteres insaturados e oleatos.	85
5.27	Temperatura do ponto de névoa e fluidez em função do grau de insaturação dos óleos OPM, OSJ, OAG, OBB e das misturas quaternárias.	86
5.28	Temperatura do ponto de névoa e fluidez em função do grau de insaturação das amostras de biodiesel.	87
5.29	Temperatura do Ponto de névoa e fluidez em função da percentagem dos ésteres palmitato e araquidato, das amostras de biodiesel.	88
5.30	Temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio em função da percentagem dos ésteres linoleato e linolenato, nas amostras de biodiesel.	89
A.1	Espectro de massa do éster caprilato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	110
A.2	Espectro de massa do éster caprato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	111
A.3	Espectro de massa do éster laurato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	112
A.4	Espectro de massa do éster miristato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	113

A.5	Espectro de massa do éster palmitato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	114
A.6	Espectro de massa do éster palmitoleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	115
A.7	Espectro de massa do éster estereato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	116
A.8	Espectro de massa do éster oleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	117
A.9	Espectro de massa do éster linoleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	118
A.10	Espectro de massa do éster linolenato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	119
A.11	Espectro de massa do éster araquidato de metila. a) padrão do software; b) amostra.	120
B.1	Cromatograma da amostra do óleo de algodão, OAG.	121
B.2	Cromatograma da amostra do óleo de soja, OSJ.	122
B.3	Cromatograma da amostra do óleo de babaçu, OBB.	122
B.4	Cromatograma da amostra do óleo de pinhão manso, OPM.	123
B.5	Cromatograma da amostra da mistura quaternária M1O na proporção de 16,67OPM + 33,33OSJ + 33,33OAG + 16,67OBB, % m/m.	123
B.6	Cromatograma da amostra da mistura quaternária M2O na proporção de 33,33OPM + 33,33OSJ + 16,67OAG + 16,67OBB, % m/m.	124
B.7	Cromatograma da amostra da mistura quaternária M3O na proporção de 14,29OPM + 42,86OSJ + 14,29OAG + 28,56OBB, % m/m.	124
B.8	Cromatograma da amostra da mistura quaternária M4O na proporção de 12,50OPM + 25,00OSJ + 12,50OAG + 50,00OBB, % m/m.	125
B.9	Cromatograma da amostra da mistura quaternária M5O na proporção de 22,22OPM + 22,22OSJ + 11,11OAG + 44,45OBB, % m/m.	125
B.10	Cromatograma da amostra do biodiesel BM1, obtido da amostra M1O. . .	126
B.11	Cromatograma da amostra do biodiesel BM2, obtido da amostra M2O. . .	126
B.12	Cromatograma da amostra do biodiesel BM3, obtido da amostra M3O. . .	127

-
- B.13 Cromatograma da amostra do biodiesel BM4, obtido da amostra M4O. . . 127
- B.14 Cromatograma da amostra do biodiesel BM5, obtido da amostra M5O. . . 128

LISTA DE TABELAS

3.1	Composição dos ácidos graxos (%) de alguns óleos vegetais (^a REZENDE, 2006; ^b SANTOS <i>et al.</i> , 2009; ^c PINTO <i>et al.</i> , 2005)	10
3.2	Período de indução (PI) experimental do óleo de mamona, lubrificante e óleo mineral. Fonte: LUNA <i>et al.</i> , 2011.	36
3.3	Comparação dos valores de períodos de indução obtidos pelo método Rancimat e por PDSC, para as amostras de biodiesels e blendas. Fonte: Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2010.	40
4.1	Proporção dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB presentes nas misturas quaternárias e cálculo dos IO teóricos dessas misturas baseados nas composições de ácidos graxos, obtidos por CG-EM, dos óleos utilizados. . .	47
4.2	Programação de temperatura do forno do cromatógrafo a gás. Temperatura inicial de 130°C, por 1 min.	48
5.1	Perfis cromatográficos da composição química dos ácidos graxos presentes nos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB e índice de iodo.	57
5.2	Perfis cromatográficos da composição química dos ácidos graxos presentes nas misturas quaternárias e índice de iodo.	58
5.3	Perfis cromatográficos da composição química dos ésteres graxos presentes nos biodiesels e índice de iodo.	59
5.4	Temperatura de degradação térmica (Tonset) e perda de massa para os óleos OPM, OSJ, OAG e OBB, obtidas por termogravimetria.	61

5.5	Temperatura de degradação térmica (Tonset) e perda de massa para as misturas quaternárias, obtidas por termogravimetria.	63
5.6	Período de indução oxidativa do OPM, OSJ, OAG, OBB, obtidos em PDSC ⁱ , Petro-Oxy ⁱⁱ e Rancimat ⁱⁱⁱ	69
5.7	Valores de IO calculados teoricamente e experimentalmente para as misturas quaternárias.	71
5.8	Período de indução oxidativa das misturas, obtidos em PDSC ⁱ , Petro-Oxy ⁱⁱ e Rancimat ⁱⁱⁱ	71
5.9	Período de indução oxidativa do BM1, BM2, BM3, BM4 e BM5, obtidos em PDSC ^{iv} , Petro-Oxy ^v	74
5.10	Período de indução oxidativa das amostras de biodiesel, obtidos por Rancimat à 110°C.	77

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O biodiesel obtido principalmente a partir de óleos e gorduras de origem vegetal e animal, também chamado de "diesel vegetal", tem recebido atenção especial pela sua importância na geração de energia, em sua forma pura (B100) ou misturado ao diesel (GOES *et al.*, 2011). O biodiesel tem uma longa trajetória tanto no mundo como no Brasil. Em 1893, o engenheiro alemão Rudolf C. K. Diesel desenvolveu o primeiro motor a diesel do mundo e este foi abastecido com óleo vegetal (WANG *et al.*, 2000). Já na década de vinte, pesquisadores brasileiros testavam combustíveis alternativos e renováveis, com base nos óleos de palma, algodão e amendoim. No entanto, somente na década de 80 que pesquisas sobre fontes alternativas de energia permitiram a obtenção da primeira patente brasileira do biodiesel pela Universidade Federal do Ceará (SUAREZ e MENEGHETT, 2007).

No atual estágio tecnológico, a utilização de energias alternativas tornou-se uma grande prioridade para o mundo e o biodiesel, na qualidade de combustível menos poluente e renovável, assume importância cada vez maior nessa questão, já que existe uma relação direta entre consumo de energia e desenvolvimento econômico. Em virtude do grande desenvolvimento mundial, a demanda por energia tem crescido significativamente. Nos países altamente industrializados o consumo de energia per capita não para de crescer, sendo esse comportamento análogo em países emergentes (GOES *et al.*, 2011).

Devido aos problemas ambientais que estão ocorrendo e deverão se agravar em virtude da emissão dos gases de efeito estufa (GEEs) causados, em grande parte, pela utilização do

petróleo e seus derivados, muitos países resolveram voltar-se para a utilização de fontes alternativas de energias limpas e renováveis em substituição aos combustíveis fósseis, pois essa é uma das formas mais adequadas de minimizar a emissão de gases poluentes (principalmente o CO_2), os quais contribuem para o aquecimento global e aumento da ocorrência de desastres climatológicos (GOES *et al.*, 2011). Neste contexto, é sabido que com a utilização do biodiesel estabelece-se um ciclo parcialmente fechado de carbono, uma vez que parte do CO_2 liberado durante a combustão do biodiesel é absorvido durante o crescimento da planta. Além disso, sua combustão reduz em 78% as emissões de CO_2 e em 20% as emissões de enxofre.

No Brasil, dentre as diferentes espécies oleaginosas utilizadas na síntese de biodiesel, destacam-se a soja (devido o Brasil ser o segundo maior produtor mundial), o óleo de babaçu (devido à baixa viscosidade e alta estabilidade), o pinhão manso (por ser uma oleaginosa promissora, devido a sua produção e longa vida, e seu óleo não ser utilizado na indústria alimentícia) e o algodão (devido seu óleo provir de resíduos, caroços).

Apesar de ser atrativo como combustível, o biodiesel possui a desvantagem de ser susceptível a processos oxidativos quando submetidos ao armazenamento por longos períodos (BONDIOLI *et al.*, 2003; JAIN e SHARMA, 2010). Tais processos oxidativos têm como principais propagadores a presença de oxigênio, traços de metais, temperatura e teor de insaturações dos ácidos graxos.

Durante o processo oxidativo do biodiesel, são gerados compostos como resinas, peróxidos e hidroperóxidos, bem como ácidos de baixo peso molecular. Essas espécies químicas causam diversas complicações no sistema de injeção e combustão de motores, sendo, portanto, relevante a avaliação das propriedades oxidativa, térmica e fluidodinâmicas no controle de qualidade do biodiesel.

Como o Brasil produz diferentes tipos de oleaginosas, há uma possibilidade real de ocorrer a misturas de diferentes tipos de óleos para então sintetizar o biodiesel. Sendo assim, é fundamental importância conhecer os efeitos dessas misturas na síntese e propriedades dos biodiesels obtidos. Diante disso, este trabalho teve como enfoque estudar as propriedades de misturas quaternárias de óleo, utilizando determinadas proporções no sentido de otimizar o perfil termo-oxidativo e de fluidez a frio do biodiesel de forma a reduzir as restrições que são impostas pelo mercado, ou seja, sem a necessidade da adição

de antioxidantes e/ou anticongelantes.

2.1 Objetivo Geral

Com o intuito de melhorar as propriedades do biodiesel sem a necessidade da adição de antioxidantes e anticongelantes, o presente trabalho propõe o estudo das propriedades térmicas, oxidativas e fluidodinâmicas dos biodiesels obtidos via rota metílica, obtidos a partir das misturas quaternárias dos óleos de pinhão manso, soja, algodão e babaçu, em diferentes proporções, a fim de identificar as misturas que apresentem seus biodiesels com melhores desempenho em aplicações sob condições climáticas variadas que existem em nosso país.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar a composição de ácidos graxos dos óleos de pinhão manso, soja, algodão, babaçu bem como de suas misturas quaternárias por cromatografia gasosa (CG);
2. Sintetizar os biodiesels metílicos a partir das misturas quaternárias de óleos por meio de catálise alcalina homogênea;
3. Determinar a composição dos ésteres metílicos nos biodiesels obtido a partir das misturas quaternárias usando CG;

-
4. Estudar a estabilidade térmica dos óleos, misturas quaternárias e seus biodiesels por termogravimetria (TG);
 5. Estudar a estabilidade oxidativa dos óleos, misturas quaternárias e seus biodiesels por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), Petro-OXY e Rancimat;
 6. Determinar as propriedades fluidodinâmicas dos óleos, misturas quaternárias e biodiesels como: comportamento reológico, viscosidade cinemática, ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

A consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável e a necessidade de minimizar os impactos do efeito estufa decorrente da emissão de poluentes pela queima de combustíveis derivados do petróleo (PATIL e DENG, 2009) tem motivado entre outras iniciativas a crescente produção e uso de biocombustíveis no mundo. Diversos países têm desenvolvido tecnologias que permitam utilizar outras fontes renováveis de energia, aumentando a participação dessas fontes em suas matrizes energéticas (FANGRUI e HANNA, 1999; ALBUQUERQUE, 2006) sendo o biodiesel uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis. A importância estratégica e ambiental desse tipo de energia está levando os países a investirem cada vez mais em novas tecnologias. Em 2008, 19% do consumo mundial de energia era derivada de fontes renováveis, no entanto, esse representam apenas cerca de 2,7% do consumo total de energia, mas a expectativa é de que esse percentual não pare de crescer (ALÉM DE ECONOMIA, 2011).

No Brasil a fabricação de biodiesel começou em 2005 e em três anos chegou a dois milhões de litros (ALÉM DE ECONOMIA, 2011). Desde então, o Brasil já deixou de importar 4,4 bilhões de litros de diesel, o que causou um impacto positivo na balança comercial nacional da ordem de US\$ 2,6 bilhões neste período (ALÉM DE ECONOMIA, 2011). Segundo a Lei 11.097 de 2005, a mistura obrigatória de biodiesel ao diesel teria

uma ampliação gradativa de percentual. O B5 (mistura composta de 5% de biodiesel e 95% de diesel) deveria vigorar a partir janeiro de 2013, mas a regra foi antecipada para 2010 (MUNIZ, 2011). No primeiro semestre de 2010, a produção de biodiesel no país cresceu 64% em relação ao mesmo período de 2009, passando de 807 milhões de litros para 1,3 bilhão. O consumo total do combustível renovável aumentou 11%, assim como as vendas tiveram expansão de 13%. Em 2009, foram consumidos 1,26 bilhão de litros de biodiesel no país, 39% a mais do que no ano de 2008 (ALÉM DE ECONOMIA, 2011).

De acordo com a associação comercial americana National Biodiesel Board, biodiesel é definido como sendo um monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos e gorduras vegetais e animal, utilizado em substituição aos combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão, do ciclo diesel (PINTO *et al.*, 2005). No Brasil, a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como um "Biocombustível, derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil". Segundo a literatura (WANG *et al.*, 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; GERPEN, 2005), o biodiesel possui vantagens e desvantagens quando são comparados ao diesel fóssil. Entre as vantagens do biodiesel, destaca-se a semelhança das suas propriedades às do diesel, possibilitando sua utilização em motor a diesel, e propiciando a redução dos níveis de compostos poluentes (DIAS *et al.*, 2008). Além disso, é biodegradável, de alto valor energético e contém baixos níveis de enxofre e compostos aromáticos (FANGRUI e HANNA, 1999; ALBUQUERQUE, 2006). As desvantagens incluem o aumento da emissão de compostos NO_x durante a combustão do biodiesel, o elevado custo de produção quando comparado ao diesel, além da baixa estabilidade oxidativa (DIAS *et al.*, 2008).

O processo químico considerado mais viável para obtenção de biodiesel envolve a reação de transesterificação, que ocorre quando triglicerídeos (presentes em óleos e gorduras vegetais) reagem com álcool de cadeia curta, na presença de diversos tipos de catalisadores, como alcalinos (FERRARI *et al.*, 2005a; KAPILAN *et al.*, 2009), ácidos (MEHER *et al.*, 2006; HELWANI *et al.*, 2009), catalisadores heterogêneos (SILVA *et al.*, 2008; CALAND *et al.*, 2009), enzimas e ainda usando álcool no estado supercrítico (KAPILAN *et al.*, 2009). Diversos são os estudos que reportam as vantagens do uso da catálise básica em relação

a catálise ácida (DIAS *et al.*, 2008; BERCHMANS *et al.*, 2008; PHAN e PHAN, 2008; KAPILAN *et al.*, 2009; CANDEIA *et al.*, 2009), uma vez que a velocidade da reação de transesterificação envolvendo a catálise básica (Figura 3.1) é cerca de 4.000 vezes maior que a ácida (FUKUDA *et al.*, 2001).

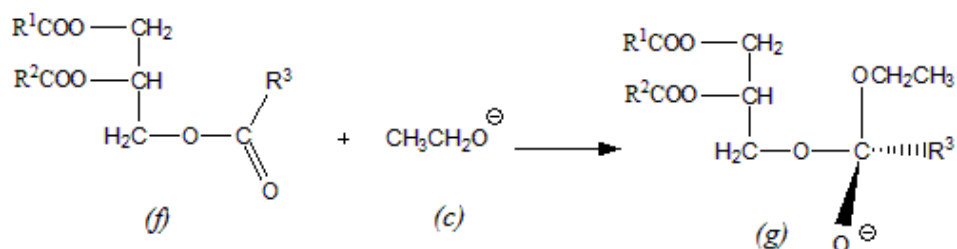
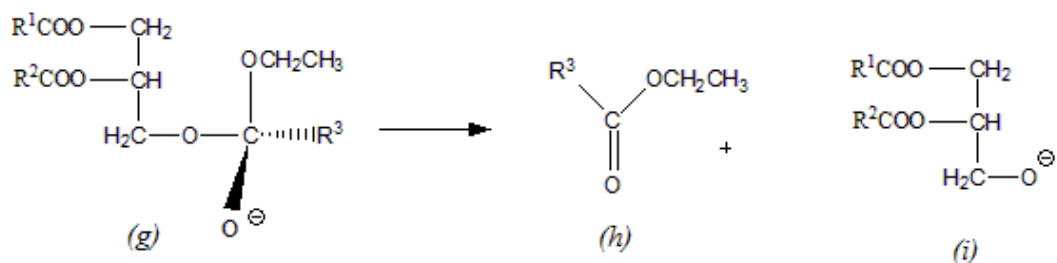
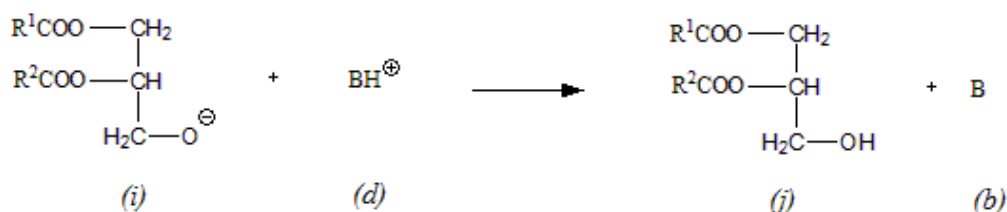
etapa 1*etapa 2**etapa 3**etapa 4*

Figura 3.1: Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise básica. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquila.

Na reação de obtenção do biodiesel (transesterificação) uma variável importante é a razão molar entre álcool e óleo, pois apesar da estequiometria requerer uma quantidade

de massa equivalente a três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, faz-se necessário a adição do álcool em excesso, uma vez que a reação é reversível. Essa reação consiste de três etapas consecutivas, onde um mol de álcool é consumido em cada etapa. Inicialmente os triacilglicerol são convertidos a diacilglicerol, em seguida a monoacilglicerol e por fim aos ésteres (TAPANES *et al.*, 2008).

3.2 Matéria-prima

No Brasil, diferentes espécies de oleaginosas possuem potencial para serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel, tais como soja, babaçu, milho, algodão, amendoim, pinhão manso e outras (VARGAS, 1998; VASCONCELOS *et al.*, 2006; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Apesar da grande diversidade agrícola nacional, dentre as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, a soja tem se destacado, uma vez que representa cerca de 80% do óleo destinado à obtenção de biodiesel e, a previsão é de que essa situação não se modificará nos próximos anos. Mesmo que o Brasil seja, hoje, o segundo maior produtor dessa oleaginosa, o atual nível de produção de óleo não é suficiente para abastecer de modo integral esse novo segmento do mercado, a produção de biodiesel, pois seu rendimento em óleo é baixo (560 kg/ha) tornando, assim, inevitável a complementação com outras fontes oleaginosas (FREITAS, 2004). Diante disso, e da variedade de oleaginosas para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessária a avaliação de misturas de óleos para produção de biodiesel, perante as reais potencialidades tecnológicas, econômicas e agrícolas.

A qualidade dos óleos é determinada pela proporção existente dos ácidos graxos insaturados que os compõem, por isso é importante conhecer sua composição. Vários pesquisadores determinaram a composição de óleos de diferentes oleaginosas. PINTO e colaboradores apresentam em seu estudo a composição dos ácidos graxos de diferentes tipos de óleos, Tabela 3.1, (PINTO *et al.*, 2005).

Tabela 3.1: Composição dos ácidos graxos (%) de alguns óleos vegetais (^aREZENDE, 2006; ^bSANTOS *et al.*, 2009; ^cPINTO *et al.*, 2005)

Ácidos graxos (%)	Oleaginosas				
	Pinhão manso ^a	Soja ^a	Algodão ^a	Babaçu ^b	Mamona ^c
Capríco (C10:0)	-	-	-	6,0	-
Láurico (C12:0)	-	-	-	44,0	-
Mirístico (C14:0)	-	0,2	0,1	17,0	-
Palmítico (C16:0)	13,3	12,0	13,7	8,0	-
Palmitoleico (C16:1)	0,8	0,1	0,2	-	3,0
Esteárico (C18:0)	6,4	4,2	2,0	4,5	3,0
Oleico (C18:1)	41,2	17,5	33,5	14,0	3,0
Linoleico (C18:2)	36,5	55,2	48,0	2,0	1,2
Linolênico (C18:3)	0,3	7,7	0,8	-	-
Ricinoleico (C18:1)	-	-	-	-	89,5
Outros	-	-	-	-	0,3

Os dados da Tabela 3.1 apontam que a maioria dos óleos vegetais possui a predominância dos ácidos graxo oleico e linoleico, com exceção do óleo de mamona, que contém o ácido ricinoleico em maior quantidade, e o óleo de babaçu, que apresenta 65% de vários componentes, tais como: ácido láurico (12:0) e o mirístico (14:0), com teores de 45% e 17%, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2009). Essas características particulares desses dois tipos de óleos lhes conferem características ímpares, pois o óleo de mamona é detentor de uma alta estabilidade térmica devido à presença de grupo hidroxila no ácido ricinoléico, mas em contrapartida apresenta alta viscosidade. Já o óleo de babaçu possui uma baixa viscosidade, por sua composição ser rica em ácidos graxos de cadeia curta (SANTOS *et al.*, 2009).

Segundo os dados disponíveis na literatura (FRANGUI e HANNA, 1999; COSTA NETO *et al.*, 2000; CANDEIA *et al.*, 2009), cerca de 99% dos triacilglicerol presentes no óleo de soja, são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico, sendo os 1% restante, componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Devido à composição do óleo de soja ser rica em ácidos graxos insaturados, este sofre oxidação facilmente (DUNN, 2000; FERRARI *et al.*, 2005b).

A diferença nas porcentagens de ácidos graxos nos óleos influencia diretamente as

propriedades oxidativas, térmicas e fluidodinâmicas. Ésteres preparados com ácidos graxos saturados apresentam alto ponto de névoa, alta viscosidade e alta probabilidade de entupimento dos bicos injetores do motor. Já os ésteres de ácidos graxos que apresentam insaturações são menos viscosos e oxidam facilmente (FERRARI *et al.*, 2005b).

Muitos são os fatores que podem afetar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, dentre esses, destaca-se a composição de ácidos graxos (MEHER *et al.*, 2006; BOUAID *et al.*, 2007). Dependendo do número e da posição das duplas ligações a oxidação de um óleo ou biodiesel ocorre em velocidades diferentes, uma vez que os hidrogênios alílicos, em relação às duplas ligações, são efetivamente susceptíveis à oxidação. Uma forma simples de avaliar a estabilidade oxidativa através da composição de ácidos graxos é dado pelo índice de oxidação (NEFF *et al.*, 1992; WAYNICK, 2005; JAIN e SHARMA, 2010), conforme Equação (3.1):

$$IO = \frac{0,02(\%oleico) + (\%linoleico) + 2(\%linolênico)}{100}, \quad (3.1)$$

onde, IO é o índice de oxidação.

Aplicando a Equação (3.1) às composições dos óleos é possível obter os índices de oxidação dos mesmos. Quanto maior for o IO, mais susceptível a oxidação é o óleo ou biodiesel.

3.3 Índice de iodo

Vários são os parâmetros utilizados para atestar a qualidade de um biodiesel. Dentre estes, está o índice de iodo, que indica o grau de insaturação do biocombustível, expressando assim, a tendência do mesmo em sofrer oxidação. Quanto maior for a insaturação de um ácido graxo, maior será o índice de iodo. É notório que um elevado índice de iodo em biodiesel, indica também um alto potencial para a sua degradabilidade, por termo-oxidação ou por ataque de radicais livres (RAMADHAS *et al.*, 2005; CANDEIA *et al.*, 2012). Além disso, o índice de iodo pode ser utilizado para determinar o grau de degradação de óleos e biodiesel, pois as alterações hidrolíticas, oxidativas e térmicas alteram consideravelmente a quantidade de insaturações.

Livres ou combinados sob a forma de triacilgliceróis, os ácidos graxos insaturados

reagem com os átomos de iodo. A cada ligação dupla são adicionados dois átomos de iodo, formando-se um derivado di-iodado. (LIPÍDEOS, 2012). Quando é utilizado o iodo como reagente halogenado, o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios, de modo que os compostos formados sejam apenas compostos de adição e não de substituição, é chamado de índice de iodo (SOLOMONS, 1996; LOBÔ *et al.*, 2009).

Os ácidos insaturados não reagem todos na mesma extensão: ácidos graxos monoinsaturados, reagem rapidamente e quantitativamente, ou seja com a adição de dois átomos de iodo. Da mesma forma reagem os ácidos graxos di-insaturados com ligações não conjugadas. A existência de duas ligações conjugadas implica em uma menor reatividade, que aquelas mais afastada do grupo carboxila. Em ácidos graxos com três ligações duplas conjugadas, a ligação intermediária dificilmente adiciona halogênio, ela fixa apenas 2/3 da quantidade de halogênio prevista (REDA e COSTA, 2012).

A reação de índice de iodo pode ser visualizada adicionando amido como indicador da presença de iodo livre em solução. O iodo ligado ao ácido graxo é incapaz de reagir com o amido. Durante a titulação, o iodo vai desligando-se do amido e a cor azulada indica a presença de iodo livre, ou seja, não ligado ao óleo ou biodiesel. Este teste deve ser realizado com muito cuidado, pois uma adição de uma quantidade de iodo que ultrapasse a capacidade de fixação do ácido graxo levará a produção de iodo livre em solução, causando assim um falso resultado.

3.4 Estabilidade térmica

Nas últimas décadas, as análises térmicas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Recentemente a análise térmica tem sido utilizada com sucesso para estudar a estabilidade térmica de óleos e biodiesels, pois os métodos termoanalítico, especialmente, análise termogravimétrica (TG) tem as vantagens de ser preciso, sensível, rápido e necessitando de amostras na ordem de miligramas (OCHOCKA *et al.*, 1990; WESOLOWSKI e ERECINSKA, 1998; WAN NIK *et al.*, 2005; JAIN e SHARMA, 2010).

A análise por TG é normalmente feita sob uma atmosfera inerte (N_2 , He) e a perda de massa é medido em função do aumento da temperatura. A temperatura

onset (temperatura de degradação térmica), Figura 3.2, pode ser usada para indicar a temperatura de resistência do óleo ou biodiesel à degradação térmica. Essa temperatura é determinada extrapolando a linha de base horizontal. A intercepção desta linha com a tangente à porção descendente da curva de perda de massa é definida como temperatura inicial de degradação. A medida que o óleo ou biodiesel é oxidado essa temperatura diminui (WAN NIK *et al.*, 2005; JAIN e SHARMA, 2010).

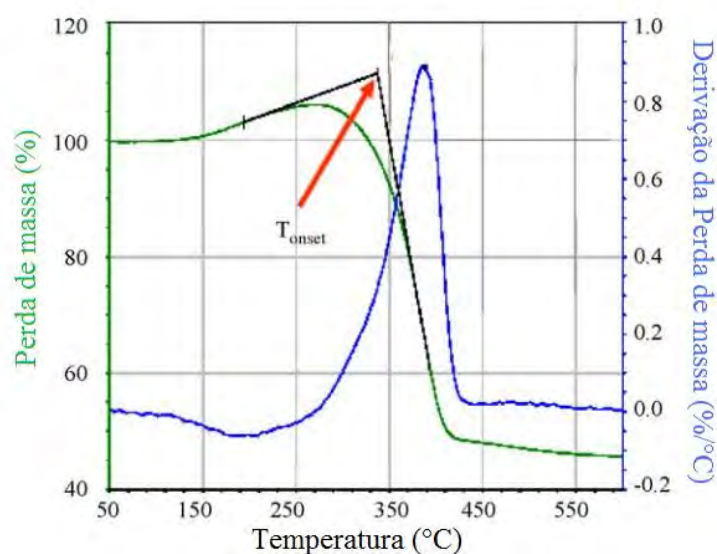


Figura 3.2: Temperatura de degradação térmica em uma curva Termogravimetrica (JAIN e SHARMA, 2010).

A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas TG/DTG dinâmicas, por sua vez podem ser usadas para estimular o patamar de estabilidade destes óleos e gorduras (FARIA *et al.*, 2002).

Sabe-se que óleos, gorduras e até o biodiesel deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo a oxidação térmica (reações de oxipolimerização) e decomposição termo-oxidativa (KOWALSKI, 1990).

Segundo REDA e CARNEIRO quando um óleo vegetal é submetido a condições severas de temperaturas (250°C), diversos produtos de oxidação são formados, tais como monômeros cíclicos de ácidos graxos e hidroperóxidos (REDA e CARNEIRO, 2007). O

principal responsável pela formação destes monômeros é presença do ácido linolênico, que sob aquecimento sofre ciclização por meio da reação de Diels-Alder, Figura 3.3 (CANDEIA *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2007) .

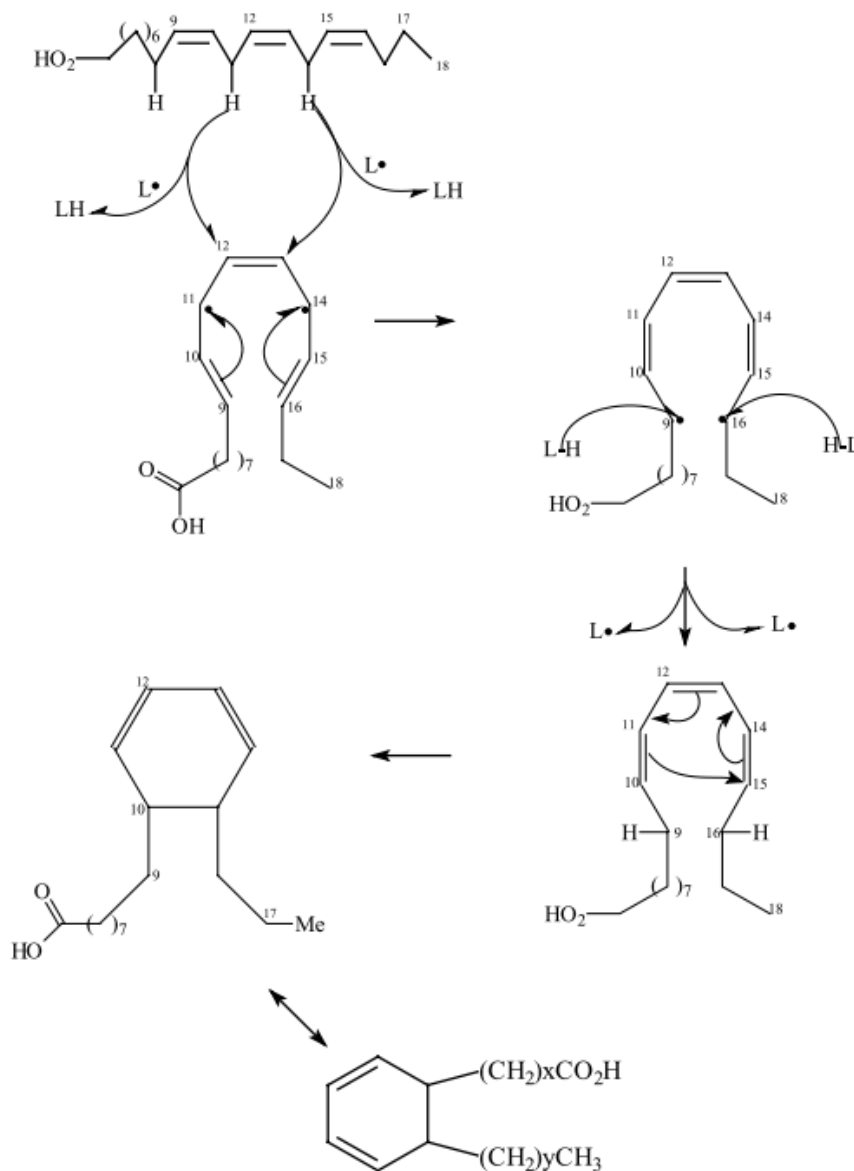


Figura 3.3: Mecanismo de formação de um monômero cíclico do ácido linolênico. Onde, LH = ácido graxo; $L\bullet$ = radical de ácido graxo (ÓLEOS VEGETAIS, 2011).

Já a presença do ácido linoleico leva à formação dos hidroperóxidos, os quais reagem formando produtos secundários da oxidação, que podem ser voláteis e não-voláteis (Figura 3.4). A formação de não-voláteis pode justificar as temperaturas finais de degradação térmica serem tão elevadas (em torno de $570^\circ C$).

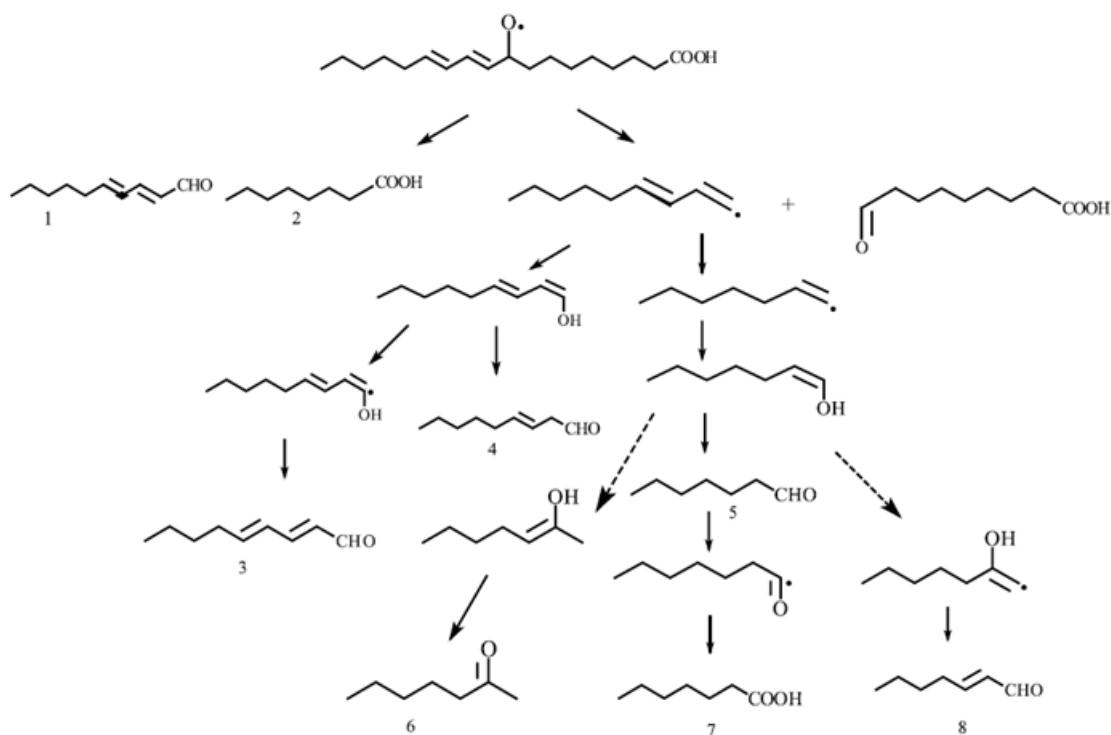


Figura 3.4: Produtos da termo-oxidação do ácido linoléico. 1 = 2,4-decadienal; 2 = ácido octanóico; 3 = 2,4-nonadienal; 4 = 3-nonenal; 5 = heptanal; 6 = 2-heptanona; 7 = ácido heptanóico; 8 = 2-heptenal (ÓLEOS VEGETAIS, 2011).

A estabilidade térmica de óleos vegetais e biodiesel é um fator determinante na sua qualidade. Em vista destas considerações torna-se imprescindível a avaliação da estabilidade térmica no controle da qualidade de óleos e biodiesel.

3.5 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é uma propriedade extremamente relevante para um combustível, uma vez que através desta pode-se prever o tempo de resistência da amostra à oxidação durante seu armazenamento, sobretudo em regiões de clima quente.

Os hidrogênios nas posições bis-alfílicas em ácidos graxos poli-insaturados, tais como os ácidos linoleico e linolênico são muito mais susceptíveis à auto-oxidação que os hidrogênios nas posições alílicas. A literatura descreve que a velocidade relativa de oxidação dos ésteres linoleato é 48 vezes mais rápida que para os oleatos, enquanto para os ésteres linoleatos a velocidade oxidativa é 98 vezes mais rápida que os oleatos tanto para ésteres metílicos quanto para os etílicos (WAYNICK, 2005). Como a energia necessária para abstrair o

hidrogênio bis-álíco no linolenato é bem menor que no linoleato, sua velocidade oxidativa será maior.

Além da energia envolvida na abstração do hidrogênio, outro fator que colabora com essa alta velocidade oxidativa é a alta estabilidade conseguida através do efeito de ressonância do radical formado. Logo, espera-se que os óleos e misturas quaternárias que apresentarem em sua composição quantidade significativas do ácido graxo linolênico e linoleico, sejam os mais propensos à oxidação.

As reações de oxidação do biodiesel ocorrem de modo similar as observadas nos óleos e gorduras que lhes dão origem, uma vez que esse processo se manifesta na cadeia hidrocarbônica. Na cadeia carbônica, o grupamento éster é uma parte da molécula com baixa reatividade das moléculas lipídicas quando comparado as duplas ligações dos ácidos e ésteres graxos, pois estes sítios são mais sensíveis à oxidação (OETTERER *et al.*, 2006).

Assim como os óleos, o biodiesel também está susceptível a processos oxidativos quando submetidos ao armazenamento por longos períodos (BONDIOLI *et al.*, 2003; JAIN e SHARMA, 2010). As alterações que ocorrem nos compostos lipídicos normalmente resultam na formação de produtos indesejáveis, diminuindo assim seu tempo de comercialização. Um parâmetro utilizado para atestar a qualidade de óleos e combustíveis é a estabilidade oxidativa, que mede o tempo de resistência da amostra à oxidação (em horas) e é expressa pelo período de indução que é o momento em que ocorre um brusco aumento na formação de produtos de oxidação (FERRARI *et al.*, 2005a).

O processo oxidativo do biodiesel pode ocorrer através de reações hidrolíticas, enzimática, foto-oxidação e auto-oxidação. Vários são os fatores que favorecem essas reações, entre eles destacam-se a presença de oxigênio, altas temperaturas, umidade, exposição à presença de luz e a presença de metais de dupla valência. Todos esses fatores aceleram a cinética das reações de oxidação (KAPILAN, 2009; MOSER, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; JAIN e SHARMA, 2010; JAIN e SHARMA, 2011).

3.5.1 Auto-oxidação

A auto-oxidação ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido na amostra encontra os sítios reativos (duplas ligações e o carbono α -metilênico) das moléculas dos

ácidos e ésteres graxos (KARAVALAKIS *et al.*, 2010). Essa reação é autocatalítica e a velocidade de oxidação é afetada pela composição de ácidos graxos, grau de insaturação, atividade de pró e antioxidante, exposição ao oxigênio e por fim as condições de armazenamento (BONDIOLI *et al.*, 2003; OETTERER *et al.*, 2006).

A reação de oxidação, Figura 3.5, se processa em três etapas (iniciação, propagação e término).

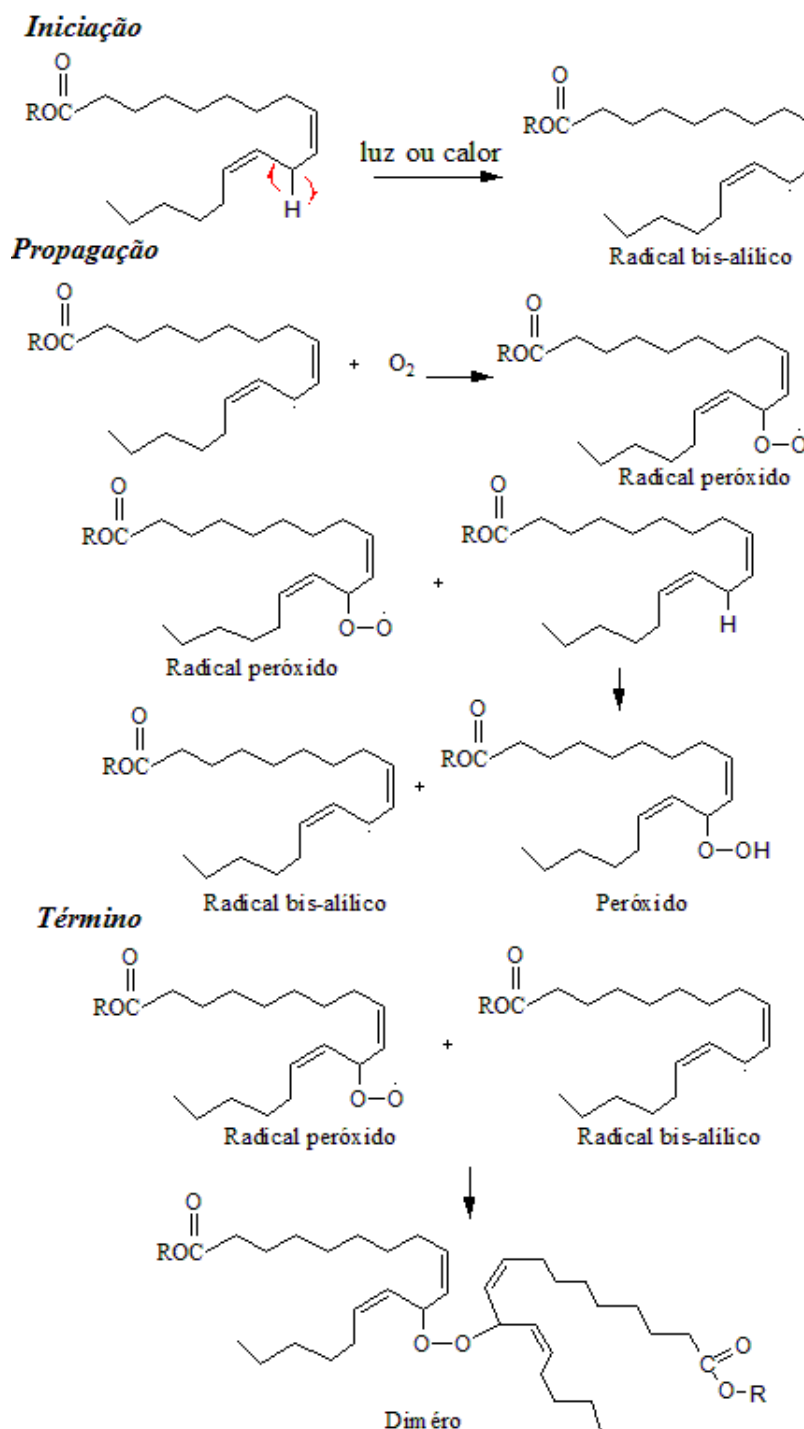


Figura 3.5: Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R^\bullet - radical livre; ROO^\bullet - radical peróxido e $ROOH$ - hidroperóxido.

Na etapa de iniciação, a presença de luz e calor favorece a formação de radicais livres, devido à retirada de um hidrogênio alílico (OETTERER, 2006). Em seguida, esses radicais são atacados por moléculas de oxigênio e convertidos a outros radicais que atuam como propagadores da reação de oxidação, gerando peróxidos (OETTERER, 2006;

KARAVALAKIS *et al.*, 2010), pois a energia de ativação necessária é muito baixa. Por sua vez, os peróxidos reagem com a molécula de ácido graxo insaturado, convertendo-se a hidroperóxidos (produtos primários da oxidação) através da abstração de um hidrogênio, (propagação). Na etapa de propagação também ocorre a cissão dos radicais peróxidos formando ácidos de cadeia curta, aldeídos e cetonas (produtos secundários da oxidação), conforme apresentado na Figura 3.4. Por fim, ocorre a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjos dos produtos primários da oxidação), devido à combinação de dois radicais (término) (JAIN e SHARMA, 2010).

A formação de um peróxido de ácido graxo poli-insaturado, devido à estabilização por ressonância, geralmente é acompanhada pela mudança na posição da dupla ligação. A abstração do hidrogênio em ácidos graxos insaturados depende do número de dupla ligação na molécula, uma vez que a força de ligação de um hidrogênio metilênico bis-alílico do ácido linoleico é de 52 kcal/mol, enquanto para o grupo α - metilênico no ácido oleico é de 77 kcal/mol (BONDIOLI *et al.*, 2003; OETTERER, 2006). Como o ácido linolênico possui dois hidrogênios bis-alílicos, a velocidade de perda do primeiro desses hidrogênios é o dobro que no ácido linoleico. Isso evidencia que, uma vez presentes, os ácidos poli-insaturados se tornam o principal propagador da oxidação nas matérias graxas, óleos e biodiesel (OETTERER, 2006).

3.5.2 Foto-oxidação

A foto-oxidação é promovida pela radiação ultravioleta em presença de agentes foto-sensibilizadores que absorvem a energia luminosa e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), que em seguida é excitado ao estado singlete ($^1\text{O}_2$) (FOOTE, 1991).

Para explicar as propriedades singulares do oxigênio é preciso antes conhecer a ocupação dos seus orbitais moleculares no estado fundamental. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a ocupação dos orbitais da molécula de oxigênio no estado fundamental é:

$$\text{O}_2 : (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2,$$

onde, o diagrama de energia está representado na Figura 3.6:

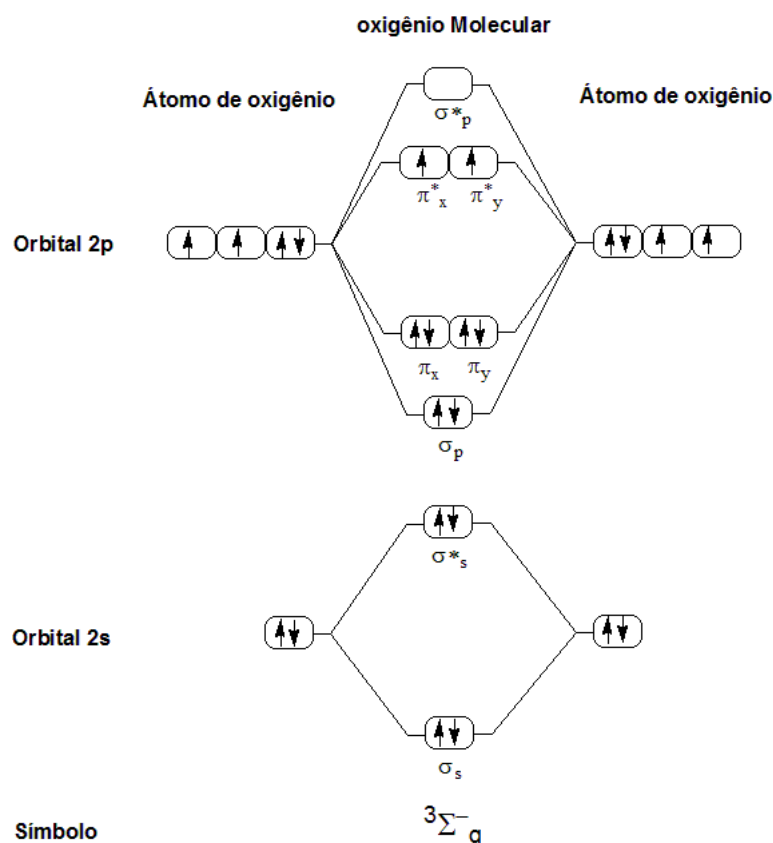


Figura 3.6: Diagrama de energia nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado fundamental ($3\Sigma_g^-$).

As propriedades eletrônicas do oxigênio são determinadas pelos seis elétrons nos orbitais π . No estado de menor energia, a configuração de spin desses elétrons é $\pi_x[\uparrow\downarrow]\pi_y[\uparrow\downarrow]\pi_x^*[\uparrow]\pi_y^*[\uparrow]$. Esse estado, conhecido como $3\Sigma_g^-$, possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares degenerados (orbitais diferentes com mesma energia) π_x^* e π_y^* . Esses elétrons tendem a possuir o mesmo spin, produzindo multiplicidade máxima ($S = 1$ e $2S+1 = 3$) e assim seu estado de mais baixa energia é um tripleto (OLIVEIRA, 2008; RONSEIN, 2008). Reação direta do oxigênio tripleto com moléculas que possuem elétrons emparelhados, como os ácidos graxos, não ocorre de forma espontânea devido a barreira dos spins (energia de ativação da reação é cerca de 146-273 kJ/mol). Para que o oxigênio tripleto se converta a oxigênio singleto é necessário que ocorra o ganho de 92 kJ/mol de energia.

O oxigênio singleto apresenta-se em três estados eletronicamente excitados imediatamente superiores ao oxigênio no estado fundamental: $1\Delta_x$, $1\Delta_y$ e $1\Sigma_g^+$ no qual o spin total da molécula é nulo e sua multiplicidade é 1, cujos diagramas de energia são

apresentados na Figura 3.7.

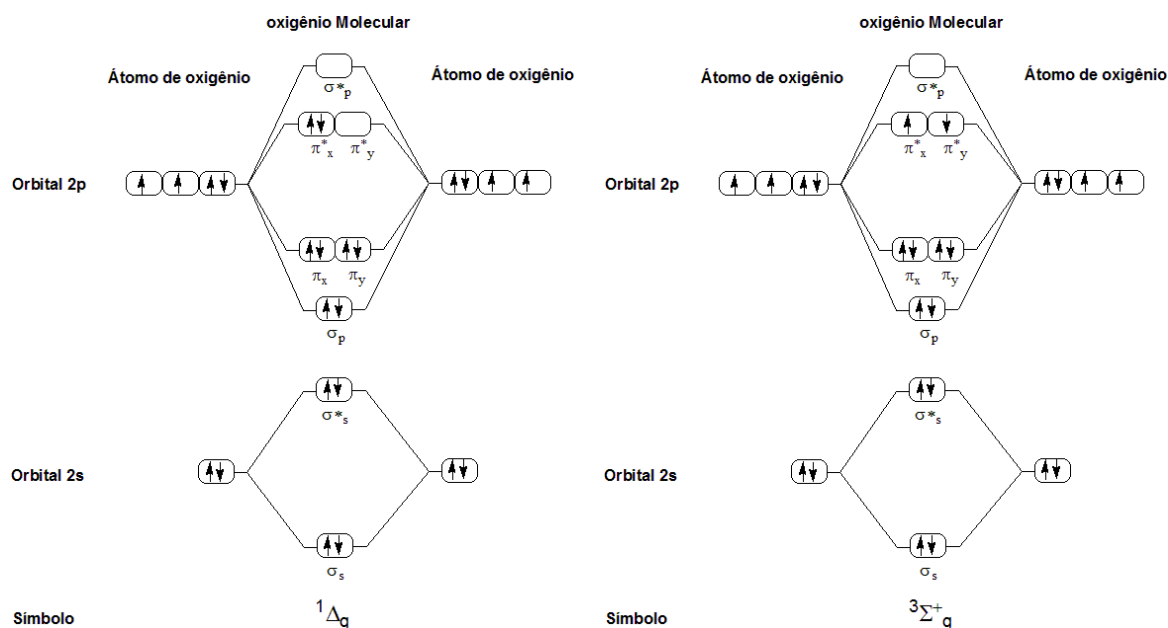
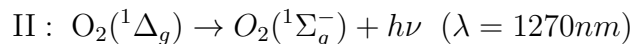
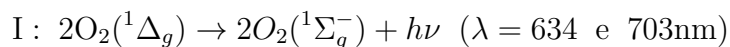


Figura 3.7: Diagrama de energia nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio singlete ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$).

Os estados com energia intermediária, $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$, por serem degenerados, costumam ser denominados $^1\Delta_g$ (22,5 kcal/mol). Eles são os responsáveis pela reatividade química do oxigênio singlete, e, por possuírem simetria distinta da do estado fundamental, seu tempo de vida é consideravelmente maior, 2 a 4 μs em H_2O , que o do estado de mais alta energia $^1\Sigma_g^+$ (37,5 kcal/mol), por isso $^1\Sigma_g^+$ decai rapidamente ao estado $^1\Delta_g$. Portanto a forma mais reativa do oxigênio singlete é $^1\Delta_g$ (RONSEIN, 2008; OLIVEIRA, 2008). O orbital molecular vazio no estado $^1\Delta_g$ garante ao oxigênio singlete caráter eletrofílico, o que favorece sua participação mais efetiva em reações químicas, principalmente no caso em que os substratos possuam sítios ricos em elétrons, ácidos graxos e seus ésteres.

Como o $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ é uma molécula no estado excitado, ela sofre decaimento acompanhado de uma fraca luminescência. O decaimento do $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ pode ocorrer de duas formas, conhecidas como decaimento bimolecular e monomolecular. Enquanto o decaimento bimolecular ocorre por meio da transição simultânea de duas moléculas de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ para o estado fundamental, o decaimento monomolecular envolve apenas uma molécula de oxigênio. O decaimento bimolecular emite radiação na região do visível (634 nm e 703 nm) e o monomolecular na região do infravermelho 1270 nm, conforme reações

I e II: (MARTINEZ *et al.*, 2000; MIYAMOTO, 2005; OLIVEIRA, 2008).



O $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ é uma espécie de alta eletrofilicidade, por isso ataca com facilidade compostos com insaturações e átomos com alta densidade eletrônica. Quando essa espécie do oxigênio entra em contato com compostos insaturados reagem através de três mecanismos: reação do tipo ene, ciclo adição [2+2] (RONSEIN, 2008; JAIN e SHARMA, 2011) e ciclo adição [4+2] (Diels-Alder) (RONSEIN, 2008). Apesar dos três tipos de reação comentaremos apenas a tipo ene (OLIVEIRA, 2008).

Sabe-se que o $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ adiciona-se aos lipídeos insaturados que contem hidrogênios alílicos através de uma reação do tipo "ene" produzindo hidroperóxidos isoméricos. Nessa reação, o $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ adiciona-se ao C1, da dupla, promovendo a mudança da ligação dupla para uma posição adjacente e formando hidroperóxidos alílicos. Estes compostos estão muito bem caracterizados para uma série de lipídeos, por isso apenas um exemplo será apresentado (OLIVEIRA, 2008; RONSEIN, 2008).

Quando o oxigênio singlete reage com o ácido linoleico quatro hidroperóxidos são formados: nas posições 9,13 (isômeros contendo dienos conjugados), 10 e 12 (FRANKEL *et al.*, 1979; RONSEIN, 2008). Em contraste, a oxidação do ácido linoleico por radicais gera apenas isômeros nas posições 9 e 13, conforme Figura 3.8.

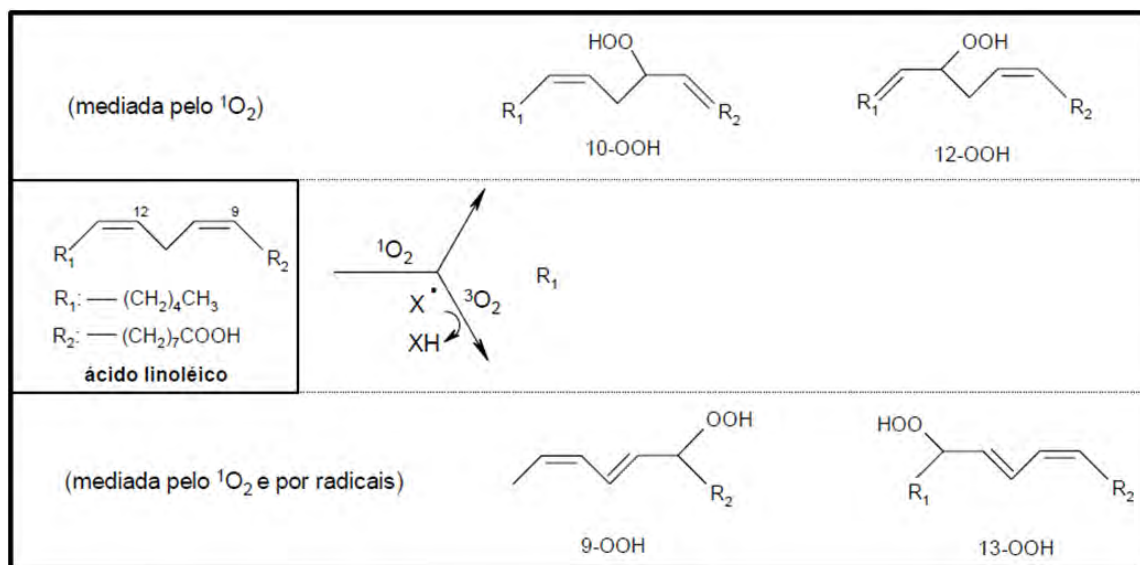


Figura 3.8: Principais produtos gerados na oxidação do ácido linoleico pelo oxigênio singlete $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Fonte: RONSEIN, 2008.

O $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ pode ser desativado por uma variedade de compostos. Essa desativação pode ocorrer por colisão (supressão física), na qual ocorre a regeneração do estado fundamental triplete do oxigênio, ou por uma reação química (supressão química), onde os compostos formados são frutos da oxidação, conforme Figura 3.9 (STRAIGHT e SPIKE, 1985; LISS *et al.*, 1993; POSADAZ *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2008).

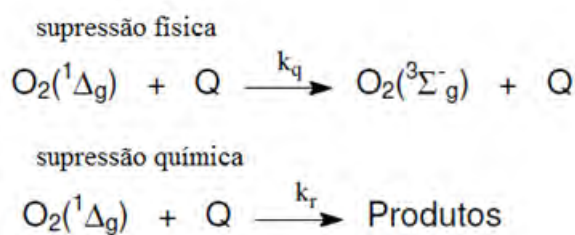


Figura 3.9: Desativação do $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, por supressão física e química. Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Onde, Q é o supressor, K_q é a constante de supressão física e K_r é a constante de supressão química. Cabe ressaltar, que a constante de supressão bimolecular (K_t) é dada pelo somatório de K_q e K_r , ou seja, $K_t = K_q + K_r$.

Os supressores físicos atuam por dois mecanismos: transferência de energia ou de cargas. O mecanismo de transferência de energia pode ser exemplificado pela ação dos carotenos. O β -caroteno interage com o $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, e é promovido ao estado triplete

excitado. Para ser eficiente, a energia do estado triplete do supressor tem que ser bem próximo ou abaixo da energia do $O_2(^1\Delta_g)$ (22,5 kcal/mol). Já o mecanismo por transferência de cargas envolve a interação do $O_2(^1\Delta_g)$ (eletrofílico) com espécies doadoras de elétrons (nucleófilos) para assim formar compostos de transferência de cargas. Vários são compostos que inibem ou reagem por esses mecanismos, dentre eles os fenóis (FOOTE *et al.*, 1975; ENCINAS *et al.*, 1987; DARMANYAN e JENKS, 1998; SCHWEITZER e SCHMIDT, 2003).

Na via de supressão química ocorre o consumo de oxigênio com conseqüente formação de produtos. Em geral, as reações químicas do $O_2(^1\Delta_g)$ com compostos insaturados levam à formação de hidroperóxidos alílicos, dioxetanos e endoperóxidos, como já foi mencionado. Vários estudos têm mostrado que a constante de supressão de $O_2(^1\Delta_g)$ está relacionada com o potencial de oxidação, ou seja, moléculas com baixo potencial de oxidação são eficientes supressores de $O_2(^1\Delta_g)$ (DARMANYAN e JENKS, 1998).

3.5.3 Antioxidantes

Os processos oxidativos podem ser minimizados com a adição de substâncias antioxidantes (RODRIGUES *et al.*, 2009), pois são capazes de inibir a iniciação e propagação de radicais livres, minimizando a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras. A ação dessas substâncias pode ocorrer de diferentes formas: (FRANKEL, 1993).

1º) ligando-se competitivamente ao oxigênio, bloqueando ou retardando a iniciação da reação;

2º) interrompendo a propagação, pela eliminação ou ligação dos radicais livres e,

3º) pela inibição ou estabilização dos hidroperóxidos.

A tecnologia dos antioxidantes é amplamente aplicada em muitas indústrias, pois estes compostos atuam diretamente nas etapas de processamento e armazenamento de alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, e produtos petroquímicos (RODRIGUES, 2010).

Os antioxidantes podem ser classificados, de maneira geral, como naturais e sintéticos, dentre estes existem os primários, secundários ou sinergistas, removedores de oxigênio,

biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (RAMALHO *et al.*, 2006). Os antioxidantes contendo um grupamento fenólico são denominados primários, enquanto os sintéticos são caracterizados como sendo fenóis mono ou poli-idrícos com várias substituições no anel. A capacidade de inibir ou estabilizar os radicais livres, por um antioxidante é atribuído a presença de uma estrutura de anel conjugado e grupos hidroxilas. Os antioxidantes primários mais comuns são o 2,6-t-butil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT), terc-butilhidroquinona (TBHQ), entre outros, Figura 3.10 (SHAHIDI e JANITHA, 1992).

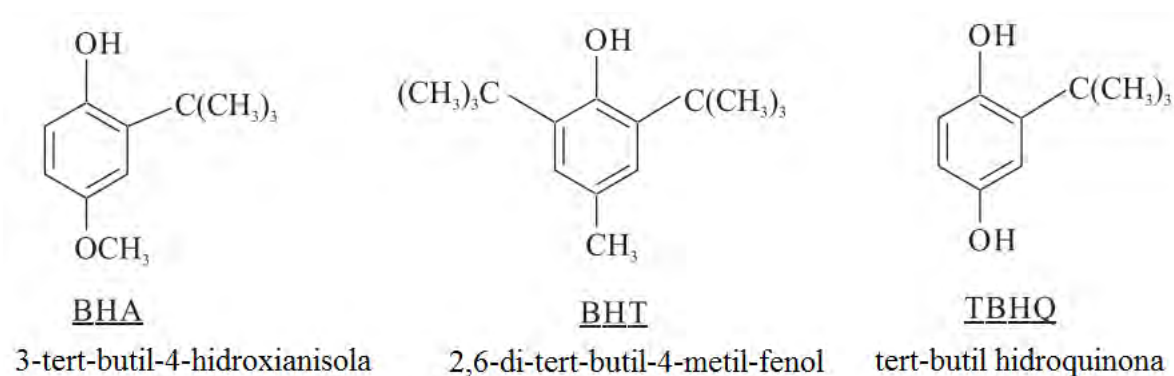


Figura 3.10: Estrutura de antioxidantes primários. Fonte: Adaptado de (RAMALHO *et al.*, 2006).

Os antioxidantes podem funcionar de duas formas: desativando as formas ativas do oxigênio, ou doando um hidrogênio a um radical peróxido, convertendo esse a um radical hidroperóxido, ou doando um hidrogênio a um radical bis-alílico recuperando o ácido graxo. As reações de inativação dos radicais bis-alílicos são apresentadas na Figura 3.11 (RONSEIN, 2008).

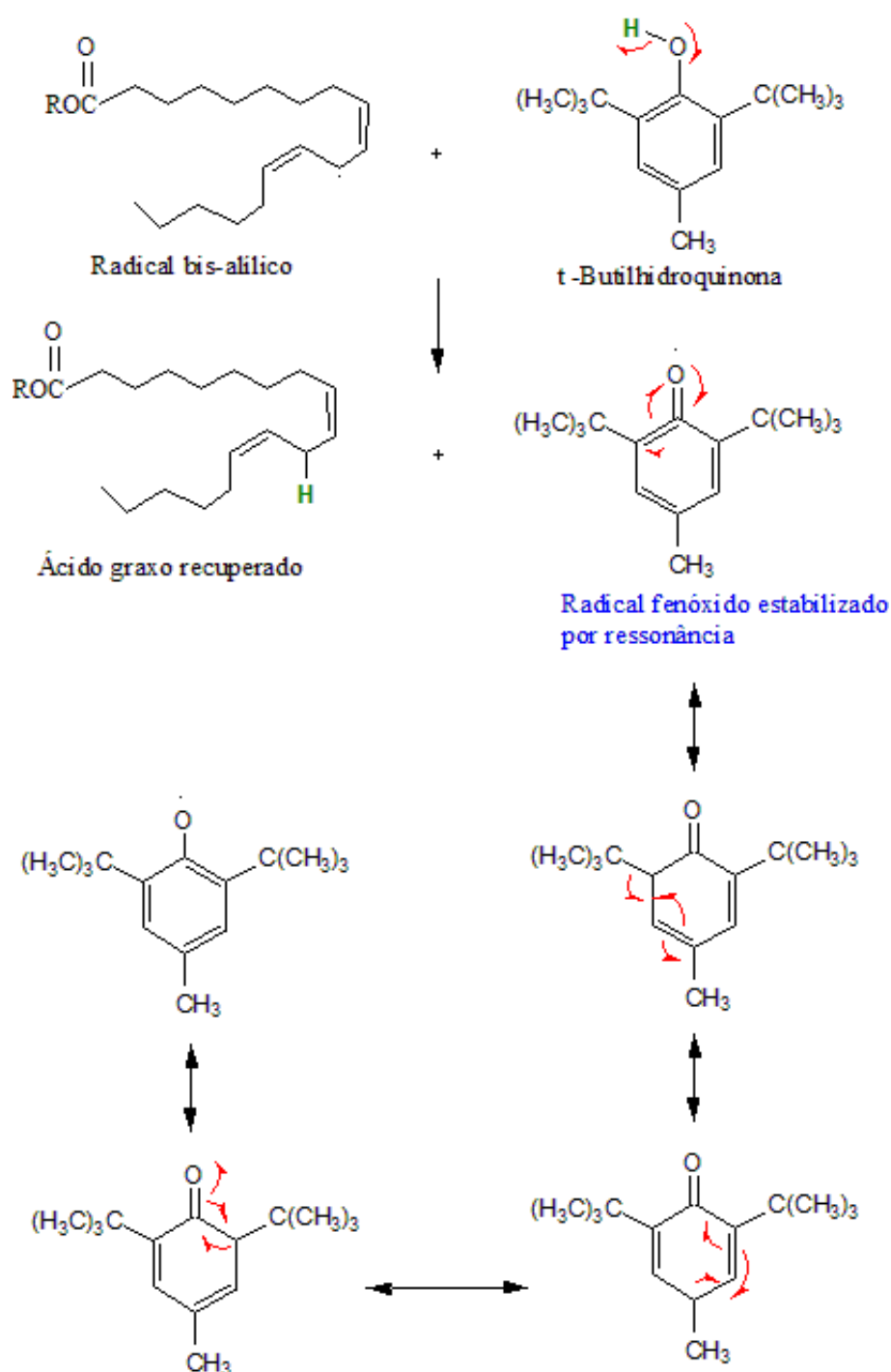


Figura 3.11: Esquema do mecanismo de ação dos antioxidantes no processo oxidativo do biodiesel.

A reação apresentada na Figura 3.11 foi proposta por Bolland e Ten Have em 1947. Nessa reação os antioxidantes ao doarem um hidrogênio, transformam-se em radicais estáveis diminuindo a velocidade de abstração de hidrogênios alílicos do ácido graxo insaturado (OETTERER, 2006). Dessa forma, a peroxidação lipídica não é iniciada, uma

vez que esse radical é bem mais estável que o radical lipídico. Tal estabilidade é resultante do deslocamento de elétrons não pareado do anel fenólico, e conseqüente formação de híbridos estáveis promovidos pela ressonância interna do anel (LITWINIENKO *et al.*, 1999).

Os antioxidantes secundários, tioésteres e organofosforado, reduzem a velocidade oxidativa de maneira diferente, ou seja, não convertem radicais em compostos mais estáveis. Esses antioxidantes atuam quelando e desativando metais pró-oxidantes, doando hidrogênios a antioxidantes primários, decompondo hidroperóxidos em espécies não radicalares, desativando o oxigênio singlete ou agindo como supressores de oxigênio (espécies que retiram o excesso de energia do oxigênio singlete e dissipa na forma de calor). Cabe salientar que os antioxidantes secundários quando usados isoladamente não são muito efetivos no controle do processo oxidativo de óleos e biodiesel, no entanto, são capazes de prolongar a atividade dos antioxidantes primários (OETTERER, 2006).

3.6 Métodos para determinação da estabilidade oxidativa

Os métodos para a determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de estimar a vida útil de óleos e gorduras, através do acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos. Em condições normais de armazenamento, a oxidação ocorre de forma lenta, podendo assim consumir grandes quantidades de reagentes durante esse período. Para se ter melhor eficiência na avaliação da estabilidade oxidativa ou a suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada (MCCORMICK, 2007), sob condições padronizadas, onde o ponto final escolhido é aquele no qual sinais de deterioração oxidativa são observados. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação (MOSER, 2009; FREIRE *et al.*, 2009). Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente, pois acelera a cinética da reação.

Existem vários métodos empregados para se determinar a resistência à oxidação, ou seja, o período de indução oxidativa (PI) de uma substância (JAIN e SHARMA, 2011). Dentre eles podemos citar: o método de estufa, *Active Oxygen Method, Oil Stability*

Instrument, Rancimat, Petro-Oxy, Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (KNOTHE, 2007).

3.6.1 Rancimat

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada, entre os quais o método do Rancimat é o de maior aceitação pelo mercado, trazida pela sua adoção como método de ensaio predominante pela regulamentação técnica de caráter normativo tanto no continente europeu quanto americano. No Brasil é regulamentado pela norma europeia EN 14112 e resolução 07/2008 da ANP. Este método está na metodologia de ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001). A EN 14112 estabelece que um biodiesel deve permanecer estável por no mínimo seis horas a uma temperatura de 110°C (ANP, 2008).

O esquema básico de funcionamento do Rancimat é apresentado na Figura 3.12. O funcionamento consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob condições isoterma de 110°C (JAIN e SHARMA, 2011).

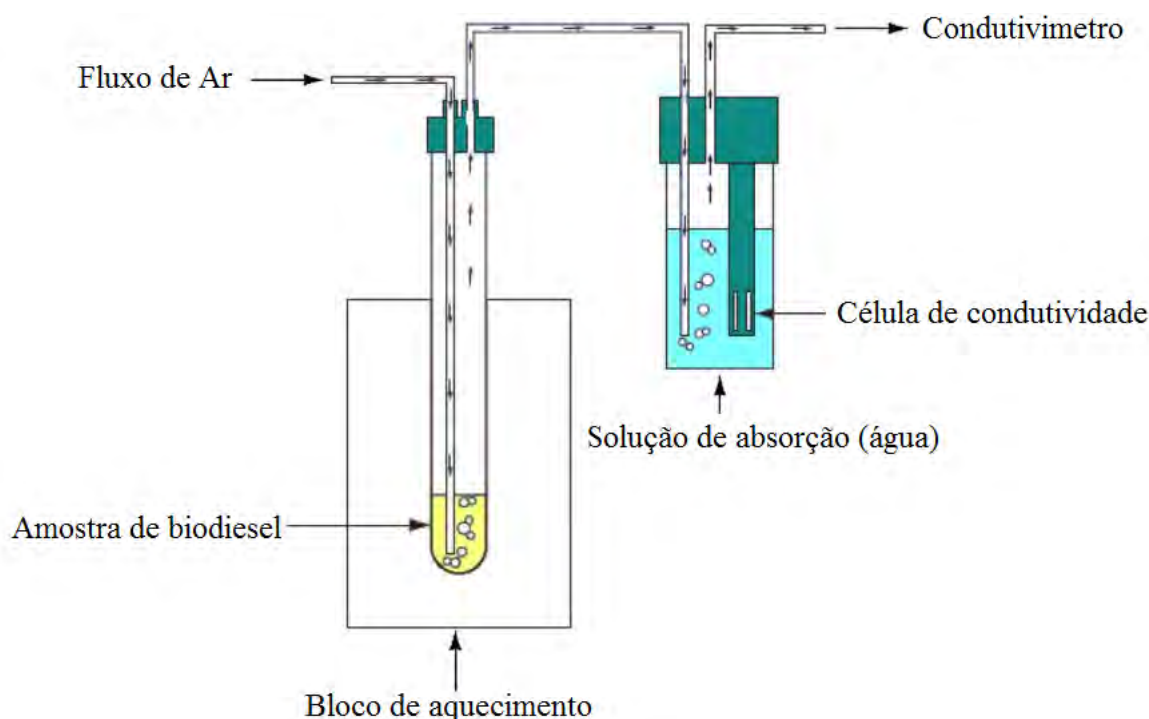


Figura 3.12: Esquema de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação (JAIN e SHARMA, 2010).

A curva típica, obtida através do ensaio em Rancimat é mostrada na Figura 3.13.

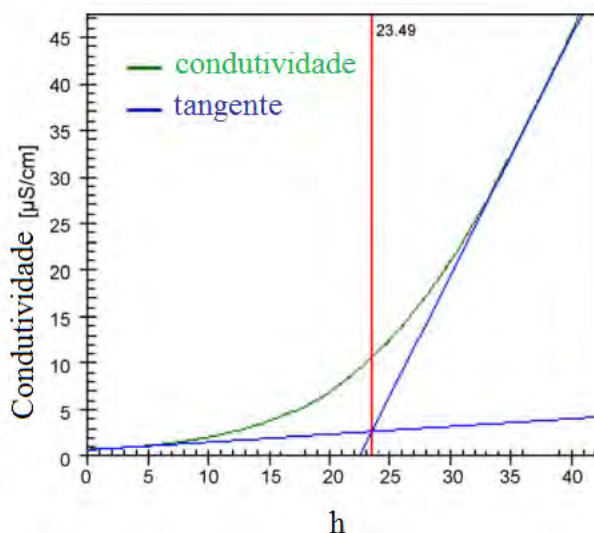


Figura 3.13: Gráfico de determinação do período de indução obtida em Rancimat. Fonte: Adaptado de JAIN e SHARMA, 2010.

Neste método, uma amostra do biodiesel é mantida em um recipiente de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar (10 Lh^{-1}) (RAMOS *et al.*, 2009; MOSER, 2011). Durante a execução do ensaio são formados os peróxidos, produtos primários da oxidação do biodiesel, sendo os mesmos carregados para a célula de medição contendo água deionizada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Com o processo de oxidação continuada, surgem compostos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular, que são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, sendo a presença dos ácidos orgânicos detectada pelo aumento da condutividade que é observado através do período de indução (PI) (LÔBO *et al.*, 2009; JAIN e SHARMA, 2011). O PI é também conhecido com o índice de estabilidade à oxidação (OSI) (Oil Stability Index). Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos, alterações em ácidos graxos, biodiesel, eficiência de antioxidantes, entre outros (DEMAN e DEMAN, 1984; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

O teste do Rancimat é um dos métodos mais utilizados para estabelecer prognósticos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel, porém necessita de maiores quantidades de amostras, de ar e requer tempos maiores para a realização das análises quando comparado com os métodos de PDSC e de Petro-OXY.

Através do método de Rancimat, FERRARI e colaboradores avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de ésteres etílicos de ácidos graxos de soja e constataram que embora os óleos de soja neutro, refinado e usado em fritura apresentassem índices de iodo próximos, a estabilidade oxidativa dos biodiesels obtidos comportaram-se de maneira distinta. As estabilidades foram crescentes na seguinte ordem: biodiesel de óleo neutro, biodiesel de óleo refinado e biodiesel de óleo usado em fritura (FERRARI *et al.*, 2005b).

LIANG e colaboradores estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico derivado do óleo de palma (bruto e destilado), através do método Rancimat e concluíram que o biodiesel de palma destilado, possui uma estabilidade oxidativa (25,7 h) superior ao bruto (3,52 h). Esses autores também estudaram o efeito de antioxidantes no biodiesel de palma destilado. Diante desse parâmetro, concluíram que a amostra que continha 500 ppm de TBHQ apresentou a maior estabilidade oxidativa, cerca de 30 h, quando comparada as demais amostras, Figura 3.14, (LIANG *et al.*, 2006).

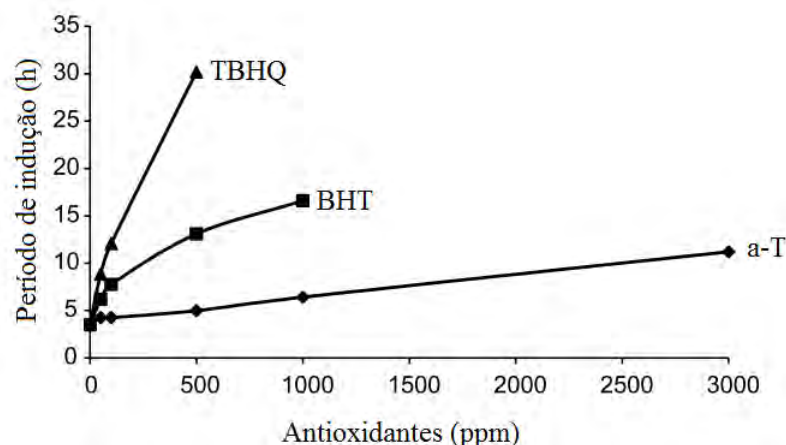


Figura 3.14: Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico destilado de palma, aditivado com α -T, BHT e TBHQ. Fonte: Adaptado de LIANG *et al.*, 2006.

INGENDOHO em seus estudos simulou as condições de armazenamento do biodiesel em um tanque veicular. Nesse estudo, o biodiesel utilizado era derivado do óleo de colza, o qual foi armazenado em um contêiner ventilado, com agitação ocasional, com temperatura constante de 40°C. A estabilidade oxidativa foi monitorada através do teste Rancimat. Os resultados evidenciaram que o período de indução caiu de 7 horas para 5,5 horas após 5 dias de armazenamento, e para 4,2 horas após 10 dias de armazenamento. Seguindo as mesmas condições durante o ensaio, a estabilidade atingiu período de indução quase zero

depois de 60 dias (INGENDOH, 2007).

FERRARI e colaboradores avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol com adição de antioxidantes sintéticos (BHA, BHT e TBHQ), através do método de Rancimat. Como condições de análise, esses autores utilizaram temperatura de 110°C e fluxo de ar de 10 Lh⁻¹. Observaram que a amostra controle (sem antioxidante) apresentou o menor período de indução, sendo seguida pelas amostras contendo BHA e BHT, respectivamente, o que indica que tais antioxidantes exercem atividade quando acrescidos ao biocombustível, porém não são eficientes em elevar o período de indução a um valor superior às seis horas determinadas pela ANP. Somente a amostra contendo TBHQ apresentou período de indução superior ao limite estabelecido.

MOSER acompanhou a estabilidade oxidativa dos biodiesels metílicos de canola, dendê, soja e de girassol, armazenados por 12 meses em três temperaturas constantes (-15, 22 e 40 °C). A estabilidade oxidativa foi medida e concluiu-se que a mesma diminuiu significativamente com o aumento da temperatura de armazenamento e o tempo de armazenagem (MOSER, 2011).

3.6.2 Petro-OXY

O método de Rancimat, oficializado pela ANP e segundo a norma EN 14112, determina a estabilidade oxidativa através do aumento de condutividade (ANP, 2008; JAIN e SHARMA, 2011). Como consequência, apenas os produtos de oxidação altamente voláteis são detectados. Os produtos de oxidação não-voláteis, tais como gomas, permanecem na amostra e os resultados obtidos utilizando este método oferecem uma análise incompleta da estabilidade oxidativa da amostra.

Respondendo a uma demanda da indústria de gasolina dos Estados Unidos, a Petrotest GmbH desenvolveu o método Petro-OXY, baseando-se na estabilidade oxidativa de acordo com a ISO 7536, ASTM D 525 e IP 40. Este método detecta o resultado de forma direta da queda de pressão do processo de oxidação, acelerado pelo calor e pressão do oxigênio. Ao contrário da EN 14112, os defensores da metodologia advogam que o Petro-OXY incluem todos os produtos da oxidação, voláteis e não voláteis, proporcionando uma análise completa da estabilidade da amostra de oxidação (PETRO-OXY, 2012).

As principais características do Petro-OXY são os baixos tempos de análise, quando

comparados com o Rancimat, os resultados são de fácil compreensão, o método requer um volume de cinco ml de amostra, apresenta repetitividade e reprodutibilidade adequadas (LUNA *et al.*, 2010). Além disso, a limpeza é simples e o funcionamento é automático. O equipamento Petro-OXY (Figura 3.15), é composto de uma pequena câmara de ensaio hermeticamente fechada, onde cinco ml da amostra é acondicionada e oxigênio a uma pressão de 700 kPa (cerca de sete bar) e temperatura de 140 °C é passado pela amostra até que a pressão do gás diminua. Essas condições são consideradas satisfatórias, uma vez que dá início a um processo de envelhecimento artificial bastante rápido. Verifica-se que o tempo gasto para a queda de pressão está diretamente relacionado à estabilidade de oxidação do combustível (NEUMANN *et al.*, 2008; LUNA *et al.*, 2010).



Figura 3.15: Equipamento de medir a estabilidade oxidativa pelo método Petro-OXY. Fonte: (NEUMANN *et al.*, 2008).

O período de indução é o tempo decorrido entre o início do teste e o ponto final, onde ocorre uma queda de 10% da pressão máxima (ARAÚJO *et al.*, 2009). Este resultado é detectado na curva de tempo em função da pressão, conforme Figura 3.16.

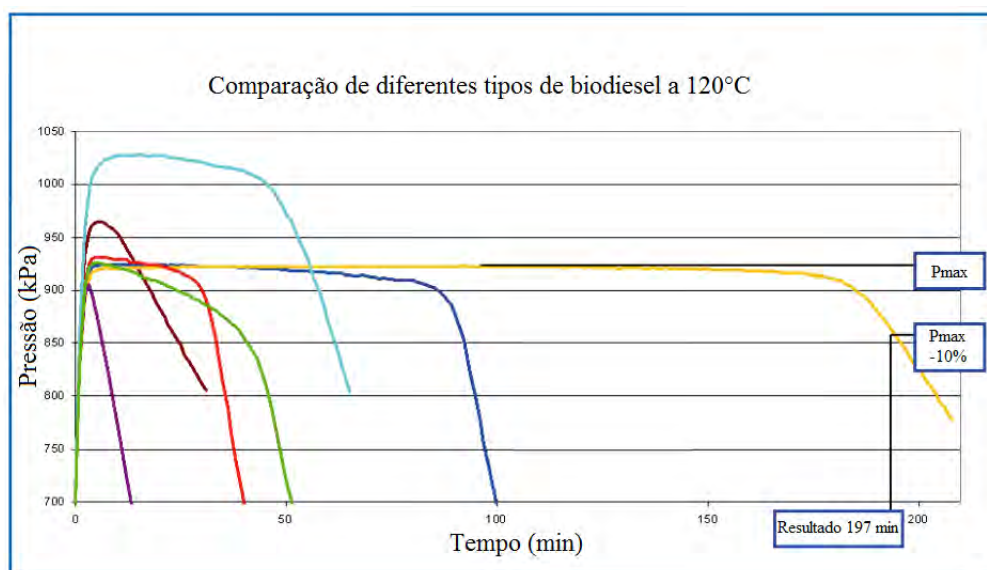


Figura 3.16: Curva de tempo em função da pressão, obtida em equipamento Petro-OXY para diferentes tipos de biodiesel. Fonte: Adaptado de PETRO-OXY, 2012.

ARAÚJO e colaboradores utilizando um equipamento de oxidação acelerada Petro-OXY determinaram a resistência relativa das amostras de biodiesel de mamona à oxidação. Também analisaram amostras do biodiesel de mamona aditivado com quatro diferentes antioxidantes fenólicos: (a) 2,6-ditert-butil-4-metilfenol (DBPC), (b) 2-tert-butilbenzeno-1,4-diol (TBHQ), (c) 2-tert-butil-4-metoxifenol (BHA) e (d) propil 3,4,5-trihidroxibenzoato (PG), Figura 3.17 (ARAÚJO *et al.*, 2009).

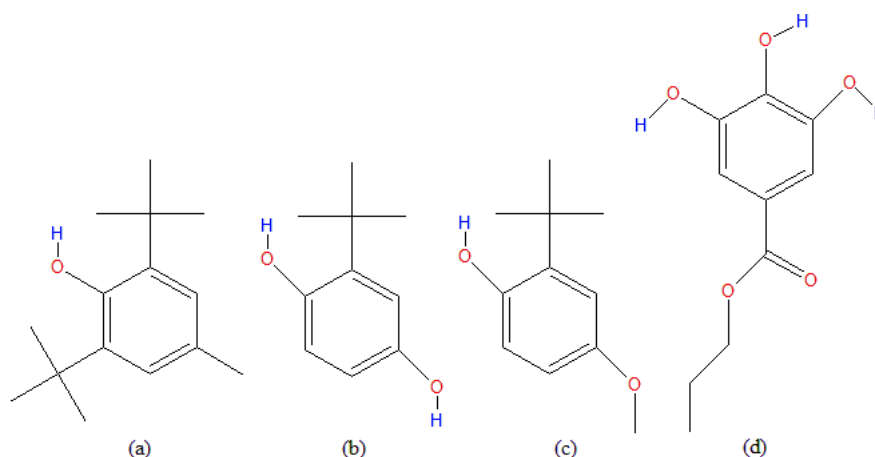


Figura 3.17: Estrutura dos antioxidante. (a) DBPC, (b) TBHQ, (c) BHA e (d) PG. Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2009.

Inicialmente, ARAÚJO e colaboradores realizaram os testes de oxidação do biodiesel de mamona sem aditivos em temperaturas de 120, 140 e 160°C (ver Figura 3.18).

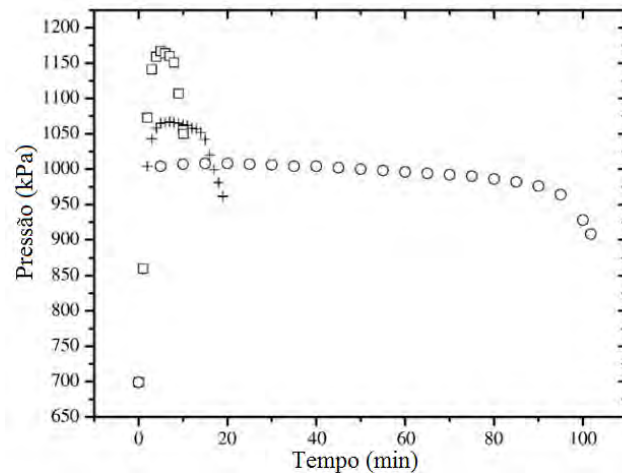


Figura 3.18: Perfil da pressão do teste de oxidação do biodiesel de mamona em diferentes temperaturas: 120°C (\circ), 140°C (\times) e 160°C (\square). Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2009.

Observando os perfis de pressão para as diferentes temperaturas, as pressões mais elevadas foram alcançadas quando o sistema foi aquecido a altas temperaturas (1.000 kPa para 120°C; 1.070 kPa para 140°C e 160°C). Logo, a queda de pressão, Tempo de Indução, alcançaram maiores valores absolutos em temperaturas mais elevadas. Também pode ser observado que o intervalo de tempo da segunda fase do teste, quando a pressão é praticamente constante, diminui com o aumento de temperatura, uma vez que a oxidação ocorre mais rapidamente em altas temperaturas (ARAÚJO *et al.*, 2009).

As curvas apresentadas na Figura 3.19, confirmam a reprodutibilidade à 140°C, por isso essa foi a temperatura escolhida para o teste de desempenho dos antioxidantes.

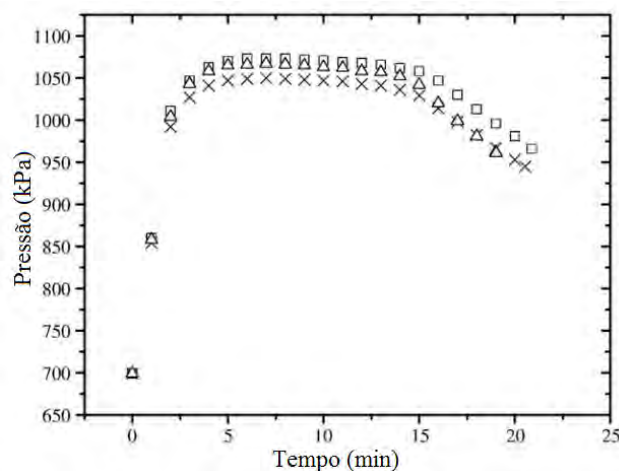


Figura 3.19: Reprodutibilidade do teste de oxidação a 140°C do biodiesel de mamona: análise 1 (\circ), análise 2 (\times) e análise 3 (\square). Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2009.

De acordo com os dados da Figura 3.20, a estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona aumentou de 6-15 vezes com a adição dos antioxidantes nas amostras. Concluíram ainda que o período de indução oxidativa das amostras era diretamente proporcional a concentração de antioxidantes, ou seja, quanto maior a concentração dos antioxidantes, maior o período de indução da amostra. Por fim, concluíram que o antioxidante que apresentou o melhor resultado foi o BHA, na concentração de 2000 ppm (ARAÚJO *et al.*, 2009).

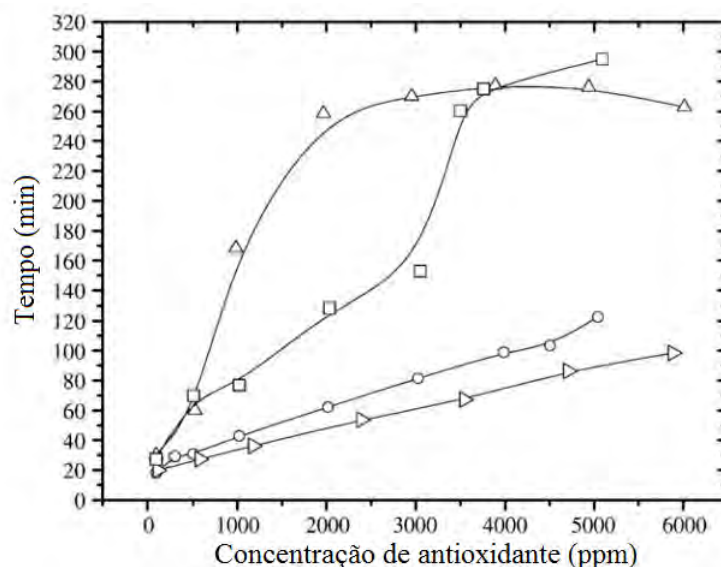


Figura 3.20: Tempo de indução oxidativo do biodiesel de mamona em função da concentrações de antioxidantes, a 140 °C. (○) DBPC, (▷) TBHQ, (□) PG e (△) BHA. Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.*, 2009.

LUNA e colaboradores, utilizando o método Petro-OXY, determinaram a estabilidade oxidativa do óleo de mamona, lubrificante e óleo mineral, Figura 3.21. De acordo com esta curva, observaram que o período de indução do lubrificante foi de aproximadamente 36 min, enquanto para o óleo de mamona e óleo mineral foram de 22 e 44 min, respectivamente.

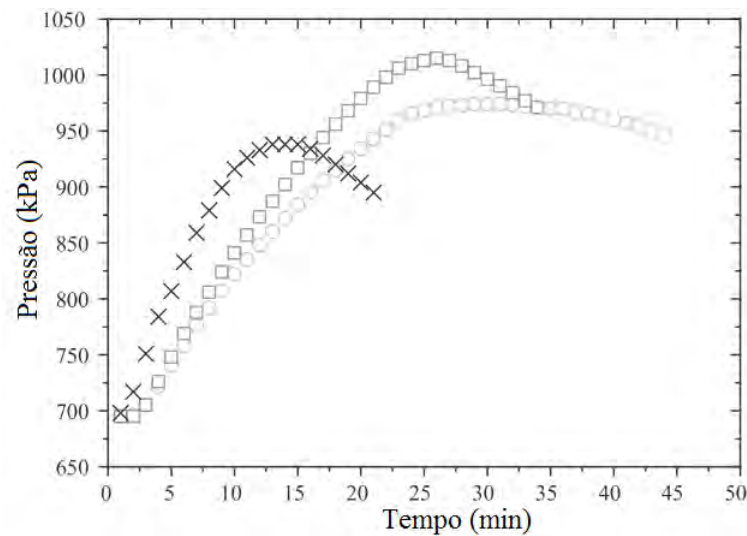


Figura 3.21: Perfil da pressão no teste de oxidação acelerada, a 140°C para o óleo de mamona (\times), óleo mineral (\circ), e lubrificante (\square). Fonte: Adaptado de LUNA *et al.*, 2011.

Conforme a avaliação dos autores, o erro médio da análise feita em triplicada para cada amostra indicou uma boa reprodutibilidade para o período de indução, Tabela 3.2 (LUNA *et al.*, 2011).

Tabela 3.2: Período de indução (PI) experimental do óleo de mamona, lubrificante e óleo mineral. Fonte: LUNA *et al.*, 2011.

Amostras	PI(min)	Média PI(min)
óleo de mamona	21,9	22,3
	22,5	
	22,6	
lubrificante	36,0	36,2
	36,2	
	36,5	
óleo mineral	44,1	44,2
	44,7	
	43,8	

3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

Um método que se destaca na determinação do OIT é a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC). Este método permite a aceleração de reações que

ocorrem lentamente, uma vez que a disponibilidade de oxigênio é maior, além de ser possível escolher a temperatura e pressão de análise. Vários trabalhos relatam o uso do PDSC para determinar a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesels (KODALI, 2005; DUNN, 2006).

A técnica de PDSC vem sendo aplicada para determinar a estabilidade oxidativa de derivados de petróleo, lubrificantes sintéticos e biodegradável como óleo de turbina de avião e polímeros, bem como resinas de madeira e biodiesel (SHARMA e STIPANOVIC, 2003; WAN NIK *et al.*, 2005; DUNN, 2005; DUNN, 2006; GALVÃO, 2007; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007; ROSENHAIM, 2009). Além disso, esse método é adequado para verificar a atividade antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel (STAVINOHA e KLINE, 2001).

Segundo DUNN, DANTAS e colaboradores a técnica PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra, sob uma programação de temperatura e pressão (DUNN, 2006; DANTAS *et al.*, 2011). Para KODALI, a técnica é eficaz nas modalidades dinâmica, para a determinação da temperatura de oxidação, e isotérmica, para a determinação do tempo de indução oxidativa (KODALI, 2005).

Ao compararmos as técnicas Rancimat e PDSC, esta última é mais rápida, pois contém uma variável a mais, pressão, o que possibilita a execução do ensaio em temperaturas baixas e com pequena quantidade da amostra, na ordem de miligramas (CANDEIA, 2008). Estes estudos mostraram que o PDSC possui a vantagem de propiciar um maior número total de mols de oxigênio na célula, permitindo assim a aceleração da reação (DUNN, 2006; DANTAS *et al.*, 2011). Além disso, a técnica PDSC possui uma boa reprodutibilidade.

VELASCO e colaboradores ao avaliarem os métodos Rancimat e PDSC frente ao estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, concluíram que os períodos de indução determinados a partir do PDSC são menores que os obtidos pelo método Rancimat. Os autores sugeriram que tais diferenças são atribuídas a uma maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera/volume de ar empregado (VELASCO *et al.*, 2004).

SILVA e colaboradores estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona e girassol, bem como das blendas de seus biodiesels nas proporções de 20, 40, 50, 60 e

80% m/m com o intuito de estudar o efeito da adição do biodiesel de mamona sobre o período de indução do biodiesel de girassol, através dos métodos de rancimat, Figura 3.22, e PDSC, Figura 3.23. Como resultado, o biodiesel de mamona apresentou uma elevada estabilidade oxidativa frente ao biodiesel de girassol (SILVA *et al.*, 2010).

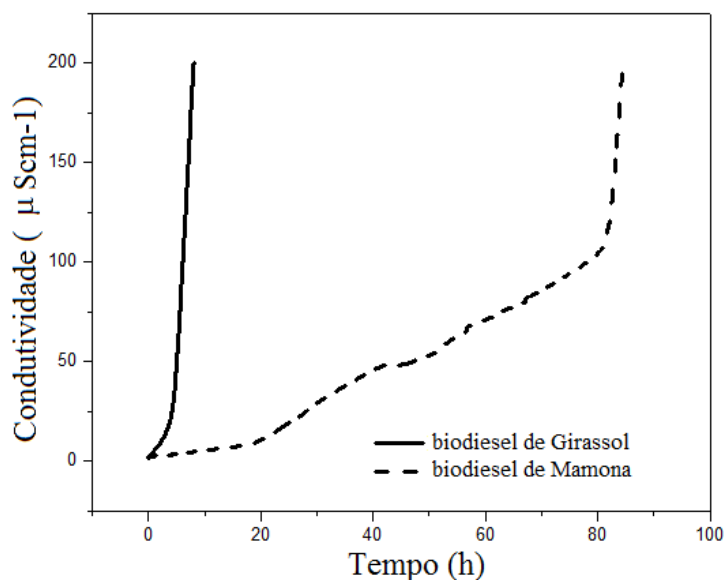


Figura 3.22: Período de indução oxidativo do Biodiesel de girassol e mamona, obtido em Rancimat. Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

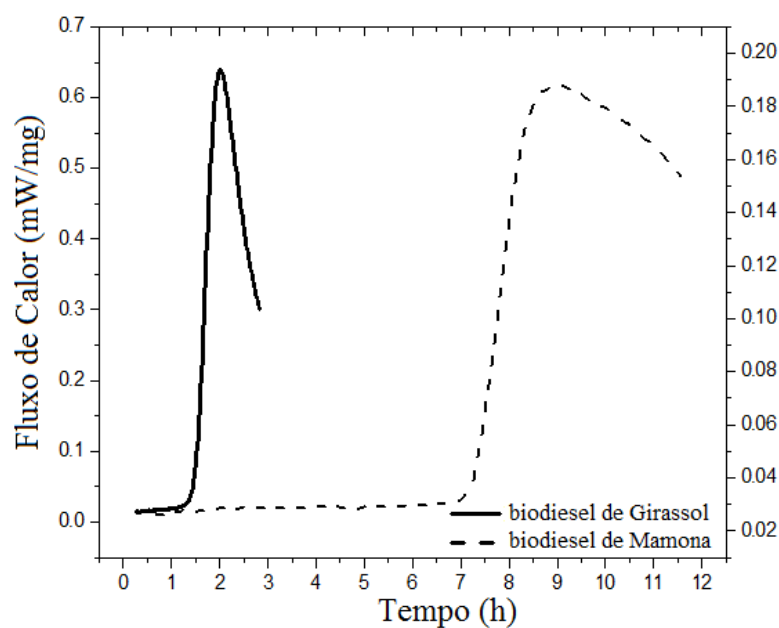


Figura 3.23: Período de indução oxidativo do Biodiesel de girassol e mamona, obtido por PDSC. Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

Nas Figuras 3.24 e 3.25, pode-se ver o comportamento das blendas frente ao efeito da adição do biodiesel de mamona ao biodiesel de girassol, pelos métodos de Rancimat e PDSC, respectivamente. Observa-se que o biodiesel de mamona promove uma melhora na estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol à medida que a sua concentração aumenta.

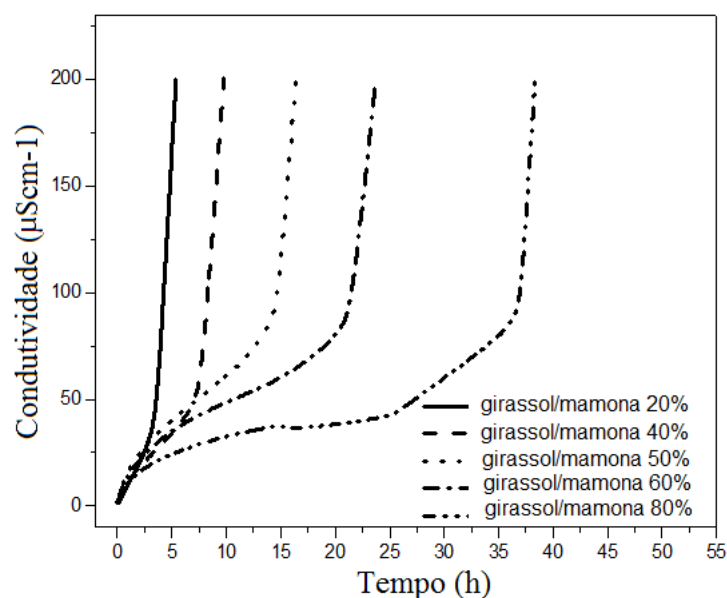


Figura 3.24: Influência da adição do Biodiesel de mamona ao biodiesel de girassol, obtido pelo método Rancimat. Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

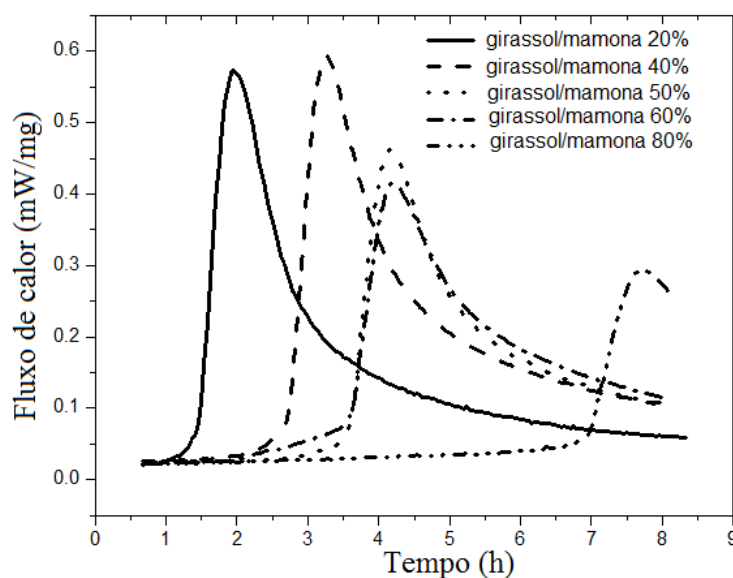


Figura 3.25: Influência da adição do Biodiesel de mamona ao biodiesel de girassol, obtido pelo método PDSC. Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

Na Tabela 3.3 estão apresentados os períodos de indução obtidos através dos métodos Rancimat e PDSC, por SILVA e colaboradores.

Tabela 3.3: Comparação dos valores de períodos de indução obtidos pelo método Rancimat e por PDSC, para as amostras de biodiesels e blendas. Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

Amostras	Rancimat, PI (h)	PDSC, PI (h)
Biodiesel de Girassol	4,56	1,65
Biodiesel de Mamona	81,94	7,84
Blenda 20%Girassol/Mamona	3,53	1,58
Blenda 40%Girassol/Mamona	7,55	2,80
Blenda 50%Girassol/Mamona	14,63	3,70
Blenda 60%Girassol/Mamona	21,31	3,88
Blenda 80%Girassol/Mamona	36,86	7,07

STAVINOHA e KLINE, apontaram que a técnica PDSC é apropriada para verificação da atividade antioxidante em relação aos efeitos dos tipos e concentração dos antioxidantes na resistência relativa à oxidação do biodiesel (STAVINOHA e KLINE, 2001).

Estudando a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja utilizando PDSC, DUNN concluiu que essa técnica é rápida e precisa para determinar a temperatura de indução oxidativa e outros parâmetros que podem estar correlacionados à estabilidade dos ésteres metílicos de soja; que a estabilidade desses ésteres melhorou na presença de antioxidantes, ou seja, a temperatura de oxidação aumenta de 108,4-127,2°C para 137,2-163,4°C, sendo que a presença do antioxidante terc-butilidroquinona confere maior estabilidade ao biodiesel que a presença do α -tocoferol (DUNN, 2000).

RODRIGUES e colaboradores estudaram as propriedades antioxidantes do cardanol hidrogenado sobre o biodiesel de algodão por PDSC utilizando 203 psi de oxigênio e temperaturas constantes de 80, 85, 90, 95 e 100°C. Para essas condições de análise os tempos de indução oxidativa foram de 124,0; 64,6; 22,7; 15,7 e 7,6 minutos para o biodiesel puro; 171,9; 106,6; 98,6; 77,0 e 41,5 minutos para o biodiesel aquecido a 150°C por uma hora aditivado com 800 ppmL⁻¹ de cardanol hidrogenado e para o biodiesel que foi apenas aquecido a 150°C por uma hora, os tempos encontrados foram 56,3; 28,3; 14,8; 8,2 e 1,7 minutos (RODRIGUES *et al.*, 2009).

3.7 Propriedades Fluidodinâmicas

3.7.1 Comportamento reológico e viscosidade cinemática

A reologia estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido. A viscosidade é sua propriedade mais conhecida. O comportamento reológico relaciona-se diretamente com a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o fluxo de matéria, por isso é um fator relevante no estudo de óleos e biodiesel (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

De acordo com o comportamento reológico, um fluido pode ser classificado como newtoniano e não-newtoniano. Essa classificação é feita por meio da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para condições de temperatura e pressão estabelecidas. Os fluidos newtonianos são aqueles cuja viscosidade dinâmica é independente da taxa de deformação (gradiente de velocidade), ou seja, a viscosidade na expressão da lei de Newton é constante, a uma dada pressão e temperatura. A viscosidade é a resistência de um fluido ao cisalhamento ou fluxo e é uma medida da propriedade adesivo/coesivo ou de fricção. A resistência é causada pela fricção intermolecular exercida quando as camadas de fluido tentam deslizar por outra.

O conhecimento da viscosidade é importante para projetar adequadamente a temperatura de armazenamento, bombeamento ou injeção do combustível. Existem duas medidas relacionadas a viscosidade de um fluido: a viscosidade dinâmica e a viscosidade cinemática (<http://www.engineeringtoolbox.com/dynamic-absolute-kinematic-viscosity-d-412.html>).

Matematicamente, a viscosidade dinâmica ou absoluta (μ) pode ser expressa conforme equação 3.2:

$$\tau = \mu \times \gamma, \quad (3.2)$$

onde, τ = tensão de cisalhamento (Pa); μ = viscosidade dinâmica ou absoluta (Pa.s); γ = taxa de cisalhamento (s^{-1}).

A taxa de cisalhamento ou grau de deformação é o deslocamento relativo das moléculas do fluido, relacionado com a distância entre elas, ou seja, $\gamma = \Delta v / \Delta y$, onde Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e Δy , a distância as

mesmas. A tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento gera a tensão e pode ser expressa por: $\gamma = F / A$, onde, F é a força aplicada na direção do escoamento e A é a área da superfície exposta ao cisalhamento. Logo, com devidas substituições na Equação 3.2, tem-se:

$$\frac{F}{A} = \mu \times \frac{\Delta v}{\Delta y}, \quad (3.3)$$

logo,

$$\mu = \frac{F}{A} \times \frac{\Delta y}{\Delta v} \quad (3.4)$$

Analisando a Equação 3.4 podemos notar que a viscosidade é inversamente proporcional a área da superfície exposta ao cisalhamento (A) e à distância entre as moléculas (Δy). Diante disto, quanto maior for a presença de moléculas insaturadas num fluido menor será sua viscosidade (SHU *et al.*, 2007), uma vez que o empacotamento de moléculas insaturadas é prejudicado devido ao impedimento estérico.

A viscosidade dos líquidos está diretamente relacionada às forças de coesão entre as moléculas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênios. Por isso, exerce função importante no bombeamento e fluidez do combustível dentro de um motor.

Em algumas situações, um parâmetro relevante a ser considerado é a viscosidade cinemática, definida como o coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica (μ) dividido pela densidade do líquido (ρ). A primeira variável define a resistência de um fluido em escoar e a segunda o potencial piezométrico de escoamento (MACHADO, 2002). Cabe lembrar que a viscosidade não está diretamente relacionada à densidade, uma vez que mede a resistência de escoamento do líquido e não a relação massa/volume. Por exemplo, os óleos vegetais, quando comparados com a água, são menos denso, no entanto, mais viscosos.

Segundo BAROUTIAN e colaboradores, FRANCO e NGUYEN, a alta viscosidade confere características negativas ao combustível, tais como: má atomização, combustão incompleta, formação de produtos insolúveis, o que pode resultar em entupimento e carbonização do sistema injetor. Visto a relevância dessa propriedade, existem vários relatos na literatura sobre o estudo da viscosidade de óleos e biodiesel, dos quais destacaremos alguns (BAROUTIAN *et al.*, 2010; FRANCO e NGUYEN, 2011).

BAROUTIAN e colaboradores estudaram a viscosidade dinâmica, em função da temperatura, de misturas binárias e ternárias composta por óleo de palma, biodiesel de óleo de palma e diesel. Neste trabalho, pode-se notar que a viscosidade do biodiesel, diesel, das misturas binárias (óleo:biodiesel, óleo:diesel e biodiesel:diesel) e ternárias (óleo:biodiesel:diesel), diminuíram com a elevação da temperatura. E para as misturas binárias e ternárias a viscosidade aumentava à medida que a quantidade de biodiesel e diesel diminuía nas misturas. Os autores concluíram que a precisão das medidas de viscosidade foi melhor quando uma regressão polinomial foi utilizada (BAROUTIAN *et al.*, 2010).

BOSHUI e colaboradores estudaram a viscosidade dinâmica do biodiesel de soja puro e aditivado com três aditivos melhoradores de fluxo (copolímero ester-olefina (OECP), copolímero acetato de etileno vinil (EACP) e o acrilato polimetil (PMA) , em várias temperaturas. Dentre os aditivos, o que teve o melhor comportamento foi o AECP (BOSHUI *et al.*, 2010).

ANAND e colaboradores analisaram metodologias utilizadas para estimar a viscosidade de óleos vegetais e biodiesel, baseado em sua composição de ácidos graxos. Para eles as metodologias propostas são validadas através uma ampla gama de dados de viscosidades disponíveis para óleos e biodiesel com diferentes composições e em temperaturas variadas. A comparação dos valores de viscosidades estimadas com os valores medidos para 13 amostras de óleos e 14 amostras de biodiesel apresentaram boa concordância (ANAND *et al.*, 2010).

3.7.2 Fluxo em baixas temperaturas

Um dos principais problemas associados ao uso de biodiesel para alimentar motores de ignição está ligado ao baixo fluxo em baixas temperaturas (BOSHUI *et al.*, 2010). Quando o biodiesel está sob a influência de baixas temperaturas, ocorre a formação de microcristais, os quais aumentam de tamanho devido à nucleação dos mesmos, ocasionando um aumento de viscosidade. Isso confere sérios problemas aos sistemas de injeção e atomização do combustível, o que leva ao comprometimento do motor (RODRIGUES *et al.*, 2006). A tendência de um combustível em solidificar a baixas temperaturas pode ser quantificada por parâmetros como ponto de nevoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro

a frio.

O ponto de névoa é definido como sendo a temperatura na qual os cristais formados tornam-se visíveis a olho nu (diâmetro $\geq 0,5\mu\text{m}$). Em temperaturas abaixo do ponto de névoa ocorre a formação de aglomerados de cristais, restringindo ou impedindo o fluxo do combustível nas tubulações e filtros. Logo, o ponto de fluidez é definido como sendo a temperatura em que existem aglomerados de cristais suficientes a ponto de impedir o escoamento livre do combustível. Apesar das temperaturas de ponto de névoa e ponto de fluidez serem importantes, não são suficientemente confiáveis do ponto de vista de operabilidade limite de um combustível. Para prever a temperatura limite em que um combustível pode ser utilizado, ou seja, a temperatura mais baixa na qual um combustível flui sem restrições, são empregados testes como fluxo em baixas temperaturas (América do Norte) e ponto de entupimento de filtro a frio (África, Europa, Ásia e América do Sul).

Nos últimos anos, pesquisadores têm abordado em seus trabalhos a dificuldade de se utilizar biodiesel em baixas temperaturas, inclusive de misturas biodiesel/diesel convencional. OZCANLI e SERIN estudaram o ponto de fluidez da mistura dos biodiesels de soja, canola e palma, bem como das blendas dos biodiesels com o diesel, em diferentes razões. No trabalho destes autores pode-se notar que o biodiesel de canola apresentou melhor ponto de fluidez. Entre as blendas, o ponto de fluidez melhorou a medida que a porção de diesel aumentou na blenda (OZCANLI e SERIN, 2011).

BOSHUI e colaboradores estudaram a influência de três aditivos melhoradores de fluxo (copolímero ester-olefina, OECP; copolímero acetato de etileno vinil, EACP, e o acrilato polimetil, PMA) no biodiesel de soja. Dentre as propriedades analisadas estavam o ponto de fluidez e o ponto de entupimento de filtro a frio. Os autores concluíram que o ponto de fluidez e o ponto de entupimento de filtro a frio podem ser melhorados significativamente com a adição de 0,03% (massa) do OECP. Os demais aditivos analisados não apresentaram nenhum impacto nas propriedades de fluxo a frio (BOSHUI *et al.*, 2010).

RAGIT e colaboradores estudaram o óleo e biodiesel obtido das sementes de neem (*Azadirachta indica*) e observaram que tanto o óleo quanto o biodiesel apresentaram um ponto de névoa e ponto de fluidez bem maior que o do diesel (RAGIT *et al.*, 2011).

MOSER e colaboradores analisaram as propriedades de fluxo a frio do óleo e do biodiesel metílico de *Maclura pomifera*, bem como das blendas biodiesel/diesel. Apesar

de apresentarem boas propriedades de fluxo a frio, concluíram que os valores de ponto de entupimento de filtro a frio e do ponto de fluidez eram superiores aos relatados na literatura para biodiesel de canola, soja e girassol (MOSER *et al.*, 2011).

JOSHI e colaboradores estudaram a influência do etil levulinato nas propriedades de fluxo a frio no biodiesel metílico de algodão e de gordura animal. Concluíram que a adição de 20% v/v do etil levulinato no biodiesel de algodão e no de gordura animal melhoraram expressivamente os pontos de névoa, fluidez e entupimento de filtro a frio. Essa redução foi de 4 a 5°C no ponto de névoa, 3 a 4°C no ponto de fluidez e de 3°C no ponto de entupimento de filtro a frio (JOSHI *et al.*, 2011).

4.1 Preparação das misturas quaternárias dos óleos vegetais

Para preparar as misturas quaternárias, foram utilizados óleo de pinhão manso (OPM) in natura extraído de sementes cultivadas e colhidas em janeiro de 2010 na cidade de Eliseu Martins - Piauí, óleo de babaçu (OBB) da marca Cristal, óleo de algodão (OAG) obtido da empresa Campestre e óleo de soja (OSJ) da marca Primor.

A Equação (3.1) foi aplicada aos teores de ácidos graxos dos óleos acima citados, dispostos na Tabela 5.1, para calcular os valores de IO teóricos de várias misturas quaternárias de acordo com a Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Proporção dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB presentes nas misturas quaternárias e cálculo dos IO teóricos dessas misturas baseados nas composições de ácidos graxos, obtidos por CG-EM, dos óleos utilizados.

Amostras	Óleos(% m/m)				IO
	OPM	OSJ	OAG	OBB	
1	25,00	25,00	25,00	25,00	0,398
2	20,00	40,00	20,00	20,00	0,450
3	16,67	33,33	16,67	33,33	0,376
4	16,67	33,33	33,33	16,67	0,474
5	14,29	28,57	28,57	28,57	0,407
6	28,57	28,57	14,29	28,57	0,369
7	16,67	16,67	33,33	33,33	0,365
8	33,33	33,33	16,67	16,67	0,430
9	14,29	42,86	14,29	28,56	0,416
10	25,00	37,50	12,50	25,00	0,405
11	14,29	28,57	14,29	42,85	0,323
12	12,50	25,00	12,50	50,00	0,283
13	22,22	22,22	11,11	44,45	0,288

Com base nos valores de IO teoricamente calculados, foram escolhidas para estudos experimentais as seguintes misturas:

1. a amostra 4 por conter maior proporção dos óleos mais suscetíveis à oxidação, OSJ e OAG;
2. a amostra 8 por conter maior proporção de OPM, óleo de grande potencial de produção no Brasil;
3. a amostra 9 por conter maior proporção de OSJ, óleo mais produzido e mais utilizado na indústria de biodiesel no Brasil;
4. as amostras 12 e 13 por apresentarem menores IO, ou seja, melhor estabilidade oxidativa.

As misturas quaternárias de óleos das amostras 4, 8, 9, 12 e 13 a partir de agora serão designadas como amostras M1O, M2O, M3O, M4O e M5O, respectivamente, e os biodiesels derivados dessas amostras de BM1, BM2, BM3, BM4 e BM5, respectivamente.

4.1.1 Cromatografia

4.1.2 Óleos, misturas quaternárias e biodiesels

Para analisar os óleos e misturas quaternárias por cromatografia, foi necessário esterificar as amostras para evitar a saturação da coluna.

Inicialmente, foi promovida a saponificação das amostras e em seguida a esterificação. Para tanto, 0,05 mg da amostra foi colocada em um tubo de ensaio com tampa e adicionou-se 4 mL de metóxido de sódio a 0,5 molL⁻¹. O tubo foi fechado e aquecido em banho de ebulição até a dissolução das gotas de óleos e a solução se tornar transparente. Em seguida, o mesmo foi resfriado a temperatura ambiente. Então, o tubo foi aberto e 5 mL de reagente esterificante (NH₄Cl - H₂SO₄ - CH₃OH) foi adicionado sendo em seguida fechado e aquecido sob agitação em banho de água fervente por 5 min e resfriado rapidamente até a temperatura ambiente. A etapa seguinte constou da adição de 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e agitação por 30 segundos. O tubo foi deixado em repouso por cerca de duas horas, para decantação. Por fim, o sobrenadante foi coletado e seco em atmosfera de nitrogênio antes da injeção no cromatógrafo a gás.

A identificação dos ácidos graxos e ésteres graxos dos óleos puros, misturas quaternárias dos óleos e dos biodiesels, respectivamente, foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplada a um espectrômetro de massa (CG/EM), marca Shimadzu, modelo GC-MS QP 2010. Foi utilizada uma coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-23, 50% cianopropil e 50% metil substituído com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura. Foi injetado 1,0 μL das amostras, numa proporção 5:20 (amostra:solvente), com temperatura do injetor de 230°C, tendo o hélio como gás de arraste numa vazão de 3,0 mL min⁻¹. A temperatura inicial da coluna foi de 130°C, de acordo com a programação descrita na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Programação de temperatura do forno do cromatógrafo a gás. Temperatura inicial de 130°C, por 1 min.

Condição	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	T máxima (°C)	Duração (min)
01	2	170	1
02	1	180	1
03	20	230	10

4.2 Índice de iodo

Para determinar o índice de iodo, inicialmente as amostras foram filtradas para remover impurezas sólidas. Em seguida, 0,25 g da amostra foi medida e transferida para um erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono. Com o auxílio de uma bureta, foram adicionados 25 mL de solução de Wijs e a solução foi homogeneizada e em seguida deixou-se em repouso ao abrigo da luz, a temperatura ambiente, por 30 minutos. Decorrido esse tempo, adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% m/v e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Então, a amostra foi titulada com solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Por fim, adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% m/v e continuou a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. A determinação do branco foi feita procedendo da mesma maneira que a amostra. O índice de iodo foi calculado através da Equação (4.1):

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(Vb - Vr) \times C \times 12,69}{m} \quad (4.1)$$

onde, Vb = volume do tiosulfato consumido no ensaio do branco; Vr = volume do tiosulfato consumido no ensaio real; C = concentração da solução do tiosulfato e m = massa da amostra.

4.3 Síntese dos biodiesels

Para realizar as sínteses dos biodiesels, primeiramente foram calculadas as massas moleculares das misturas de óleos aplicando as percentagens e tipos de ésteres de ácidos graxos obtidos através da cromatografia a gás à Equação (4.2):

$$MM_{\text{óleo}} = \frac{\sum(\%_{\text{m.ac.g.}} \times MM_{\text{a.c.g.}}) \times 3}{\sum(\%_{\text{m.ac.g.}})} + 92 \quad (4.2)$$

onde, $MM_{\text{óleo}}$: massa molecular dos óleo ou misturas quaternárias em gmol^{-1} ; $MM_{\text{a.c.g.}}$: massa molecular dos ácidos graxos presentes no óleo ou misturas quaternárias (gmol^{-1}); $\%_{\text{m.ac.g.}}$: percentagem molar de cada ácido graxo.

Na síntese dos biodiesels foi utilizado uma razão molar de 1: 3,36 moles, óleo: metanol e 1% de hidróxido de potássio em relação a massa do óleo. Primeiramente, o óleo foi submetido ao aquecimento até que atingisse 70 °C de temperatura. Após essa etapa, a fonte de aquecimento foi desligada e o metóxido recém preparado foi adicionado ao óleo. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 30 minutos. Ao término dos 30 minutos, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, permanecendo em repouso por 1 hora, com o objetivo de separar as fases biodiesel/glicerina. Decorrido esse tempo, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi lavado, alternando lavagens com água à temperatura ambiente e aquecida a 45°C. Essa lavagem teve como intuito a remoção de produtos da saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina e hidróxido de potássio. Após a lavagem, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro e armazenado ao abrigo da luz.

Por fim foram calculados os rendimentos práticos dos biodiesels, de acordo com a Equação (4.3):

$$R_p = \frac{m_{\text{bio}} \times 100}{m_T} \quad (4.3)$$

onde, m_T : massa teórica do biodiesel em gramas; m_{bio} : massa obtida do biodiesel e, R_p : rendimento prático.

4.4 Estabilidade térmica

4.4.1 Análise térmica

As curvas TG foram obtidas em condições não isotérmicas (dinâmica) em um Analisador Térmico SDT 2960 da TA Instruments, em atmosferas de ar, com razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600°C e massa da amostra em torno de 10 mg.

4.5 Estabilidade oxidativa

4.5.1 Método Rancimat

A estabilidade oxidativa dos óleos, misturas quaternárias e biodiesels foram determinadas de acordo com a norma europeia EN 14112. As análises foram realizadas em

um equipamento Rancimat[®], modelo 743 da marca Metrohm, à temperatura de 110°C com taxa de insuflação de ar de 10 Lh⁻¹. Três gramas da amostra foram medidos nos tubos do Rancimat e a oxidação foi induzida pela passagem de ar através da amostra à temperatura de 110°C. Os produtos voláteis da reação difundidos no ar, foram coletados em água destilada e o período de indução oxidativo foi determinado através da mudança de condutibilidade elétrica e calculado pela intersecção de duas linhas na curva obtida: a tangente de inclinação e a outra tangente nivelada à curva.

4.5.2 Método Petro-OXY

A análise para determinação do período de indução através da norma ASTM D7545 foi executada usando o equipamento modelo Petro-OXY, da Petrotest. Então, 5 mL da amostra foram colocados no porta amostra do equipamento, o qual foi fechado e adicionado oxigênio puro a uma pressão de aproximadamente 700 kPa, a temperatura ambiente até a estabilização da pressão. Em seguida a temperatura foi elevada até 110°C, onde se deu início ao processo de absorção do oxigênio pela amostra. O término da análise de estabilidade oxidativa ocorreu quando foi identificada uma queda de 10% da pressão inicial.

4.5.3 Método PDSC

As curvas PDSC foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, da TA Instruments DSC Q1000, utilizando condições de análises isotérmicas (110°C). As curvas isotérmicas foram obtidas utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1.400 kPa), com razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, sob temperatura de isoterma de 110°C. Os valores do tempo de indução oxidativa foram determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura de 110°C) (KODALI, 2005).

4.6 Propriedades de fluxo

4.6.1 Comportamento reológico

O comportamento reológico das amostras foi determinado em um viscosímetro Brookfield, modelo LD DVII, com adaptador para pequenas amostras, Spindle 18 (biodiesel) e 31 (óleo). As análises foram realizadas a temperatura de 25°C, e esta foi controlada usando banho de água com uma precisão de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

4.6.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo ISL modelo TVB 445, na temperatura de 40°C. Os ensaios seguiram a norma ASTM D 445. Este método consiste em adicionar 10 mL da amostra no tubo de escoamento e mesmo foi colocado em banho maria (40°C) por 30 min. Após esse tempo a amostra foi succionada até a marca indicada no tubo do aparelho. Em seguida, sob a ação da gravidade, mede-se o tempo ao qual a amostra leva para escoar do tubo. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte Equação (4.4):

$$\nu = C \times t \quad (4.4)$$

onde: ν = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$); C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$); t = tempo (s).

4.6.3 Ponto de névoa e Ponto de fluidez

A determinação do ponto de névoa (PN) e fluidez (PF) foi realizada em equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L, de acordo com a norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente.

4.6.4 Ponto de entupimento de filtro a frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio, foi feita para os biodiesels onde foi utilizado um equipamento, marca TANAKA, modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D 6371.

5.1 Cromatografia

A identificação qualitativa dos ácidos graxos e ésteres metílicos presentes nos óleos, misturas quaternárias e seus biodiesels, respectivamente, foram feitas comparando seus respectivos espectros de massa aos espectros padrões existentes na biblioteca do software (Massa Spectral Database- NIST/EPA/NIH), apresentados no apêndice A, enquanto a análise quantitativa foi feita pela integração das áreas dos picos cromatográficos, de acordo com os tempos de retenção de cada ácido graxo, apêndice B.

De acordo com SILVERSTEIN e WEBSTER, o íon molecular de um éster de metila de um ácido graxo é quase sempre observado, embora pouco intenso na faixa de massa entre m/z 130 e 200. Logo, os ácidos e ésteres graxos são caracterizados pela espectrometria de massas através do seu pico base formado devido ao rearranjo de Mc Lafferty, Figura 5.1.

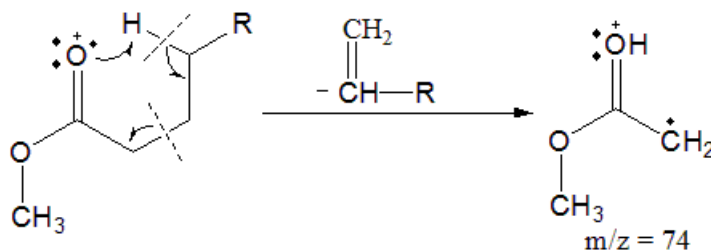


Figura 5.1: Mecanismo de reação do rearranjo de Mc Lafferty.

O rearranjo de Mc Lafferty ocorre a partir de uma transferência dupla de hidrogênio

com quebra da ligação β em relação ao grupo C=O. Para os ésteres de metila analisados, é formado um íon, cujo pico é intenso, de razão m/z igual a 74. Além do pico base característico de ésteres ($m/z=74$), os ésteres graxos caprilato (C8:0), caprato (C10:0), laurato (C12:0), miristato (C14:0), palmitato (C16:0), estearato (C18:0), araquidato (C20:0) foram identificados pela presença dos íons de m/z 158, 186, 214, 242, 270, 298 e 326, respectivamente. Os espectros de massa apresentaram, ainda, picos de razão m/z 43, 87, 143, característicos de ésteres saturados, cuja fragmentação é apresentada na Figura 5.2.

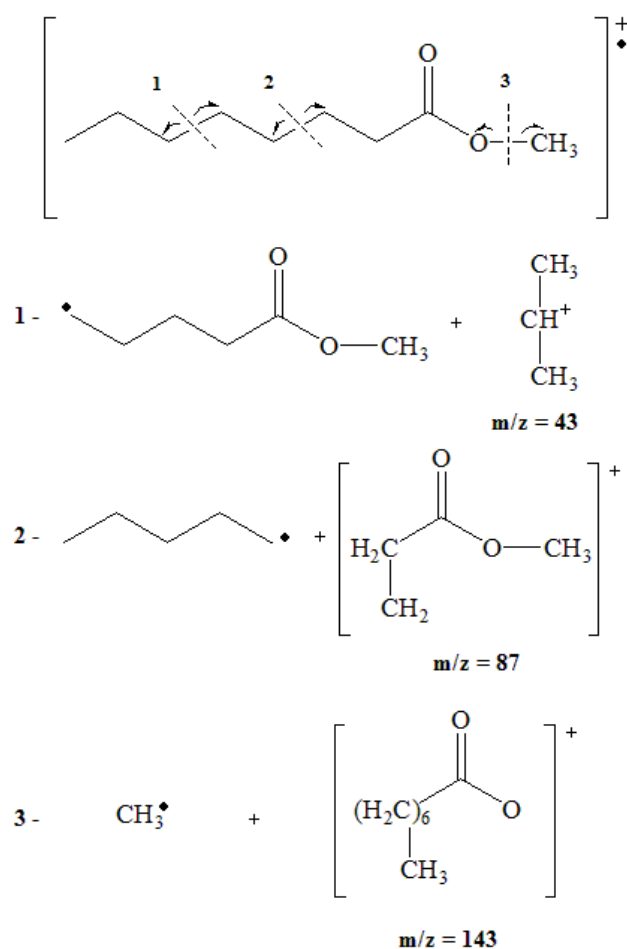


Figura 5.2: Fragmentação de massa característica de ésteres de metila saturados.

Além dos ésteres já citados, ésteres como palmitoleato (C16:1), oleato (C18:1), linoleato (C18:2) e linolenato (C18:3) foram identificados nos cromatogramas, pela presença de íons moleculares de razão m/z 268, 296, 294 e 292, respectivamente.

Através dos espectros de massa, apêndice A, pode-se verificar uma curiosidade: a fragmentação de ésteres saturados se deu de forma diferente aos ésteres monoinsaturados

e poli-insaturados, uma vez que durante a fragmentação formaram-se íons diferentes. Esse comportamento era esperado, pois a ruptura em ésteres insaturados ocorre de forma análoga aos alcenos, ou seja, neste caso, o padrão de fragmentação deve ser dirigido pela presença de elétrons em orbitais π , onde os fragmentos observados são resultantes da clivagem da ligação C-C próxima a dupla ligação ou comandados pelo desemparelhamento de elétrons em orbitais π . Para os ésteres monoinsaturados como o palmitoleato e o oleato, o pico base passou a ser o de razão m/z 55, explicado pela fragmentação anelar (desemparelhamento nos orbitais π). Outros íons principais são os de $m/z = 41$, 69 e 83, cujos fragmentos são apresentados na Figura 5.3. Enquanto para o linoleato e linolenato os pico base são os de razão m/z 67 e 79, respectivamente.

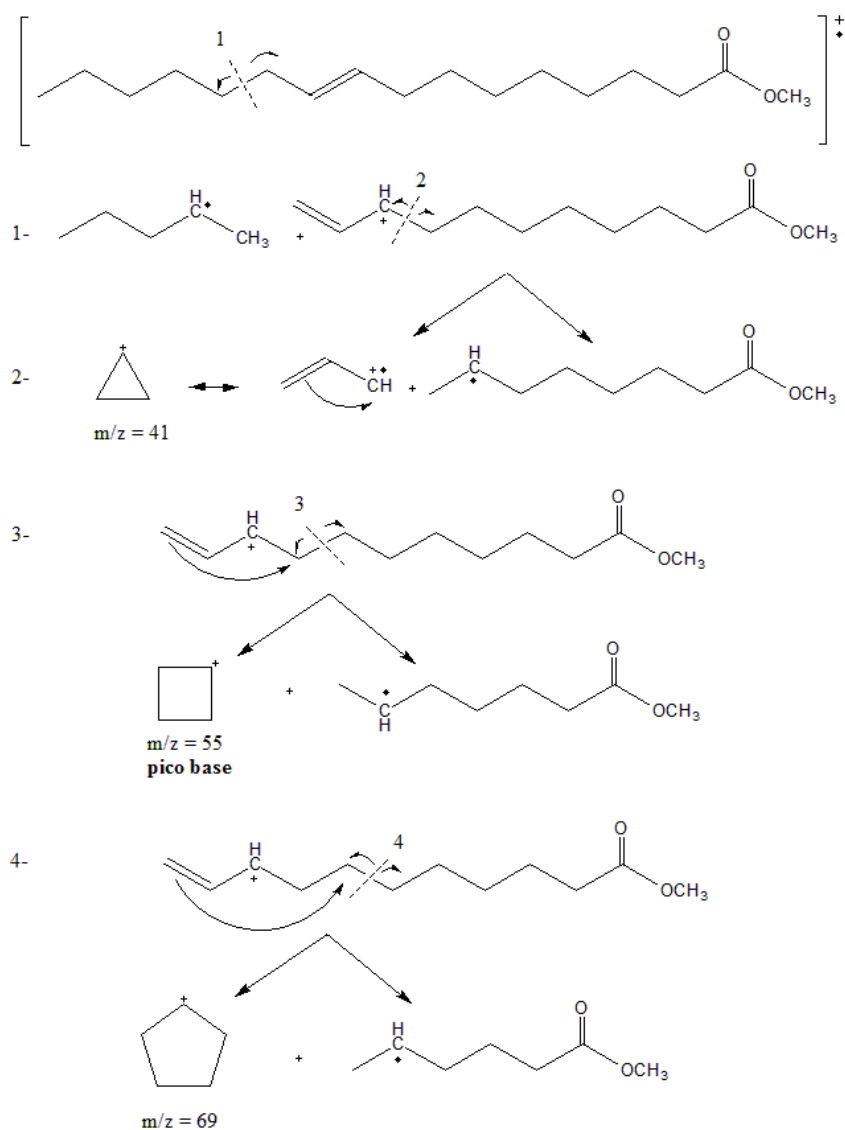


Figura 5.3: Fragmentação de massa característica de ésteres de metila monoinsaturados.

Outro íon característico de éster é o $R-C=O^+$, que para os ésteres de metila é observado em M-31. Esse pico foi observado para todos os ésteres aqui citados e seus picos estão na razão m/z de 127, 155, 183, 211, 239, 267, 295, 237, 265, 263 e 261 para o caprilato, caprato, láurico, mirístico, palmítico, estearato, araquidato, palmitoleato, oleato, linoleato e linolenato, respectivamente.

Na Tabela 5.1 são apresentados os perfis cromatográficos dos óleos analisados.

Tabela 5.1: Perfis cromatográficos da composição química dos ácidos graxos presentes nos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB e índice de iodo.

Ácidos graxos (%)	OPM	OSJ	OAG	OBB
Caprílico	-	-	-	3,85
Capríco	-	-	-	4,97
Láurico	-	-	-	26,51
Mirístico	-	-	0,19	21,61
Palmítico	15,13	11,03	13,39	13,85
Palmitoleico	0,74	-	0,15	-
Esteárico	8,89	5,32	4,2	6,63
Oleico	43,01	24,15	26,47	22,60
Linoleico	32,05	53,19	50,89	0,10
Linolênico	-	6,07	4,25	-
Araquídico	0,13	-	0,46	-
Araquidônico	-	-	0,21	-
Saturados	24,15	16,35	18,24	72,42
Insaturados	75,80	83,41	81,97	22,70
Índice de iodo	102,19	128,56	126,30	17,90

De acordo com os dados da Tabela 5.1, pode-se notar que os perfis encontrados na literatura são análogos aos resultados obtidos para os óleos analisados (OPM, OBB, OAG e OSJ). Os ácidos graxos predominantes foram o oleico (43,01%), láurico (26,51%) nos OPM e OBB, respectivamente, e o linoleico (50,89 e 53,19%) nos OAG e OSJ, respectivamente. Cabe salientar que o OBB foi o óleo que mais se diferenciou dos demais, pois em sua composição, predominaram os ácidos graxos de cadeias curtas (C8:0 a C14:0). Nota-se ainda, que as porcentagens dos ácidos graxos insaturados decrescem na seguinte ordem: OSJ > OAG > OPM > OBB. Essa tendência foi confirmada através da determinação do índice de iodo, o qual sugere que as estabilidades térmicas e oxidativas devam diminuir nessa ordem.

MENEGHETTI e colaboradores ao analisar a composição de ácidos graxos de vários

óleos vegetais, encontraram os seguintes valores de ácidos graxos insaturados: 83,20 e 75,00% para os óleos OSJ e OAG, respectivamente (MENEGETTI *et al.*, 2007). SANTOS e colaboradores descreveram que o teor de ácidos graxos insaturados no OBB é de apenas 16,00% (SANTOS *et al.*, 2009). Existem ainda vários estudos na literatura que relatam a composição dos ácidos graxos no óleo de pinhão manso, o qual possui cerca de 88% de ácidos graxos insaturados, divididos entre oléico com 60%, linoleico com 19% e linolênico com 9% (ISSARIYAKUL *et al.*, 2008; ACHTEN *et al.*, 2008).

Na Tabela 5.2 são apresentados os perfis cromatográficos das misturas quaternárias.

Tabela 5.2: Perfis cromatográficos da composição química dos ácidos graxos presentes nas misturas quaternárias e índice de iodo.

Ácidos graxos (%)	M1O	M2O	M3O	M4O	M5O
Caprílico	-	0,74	-	-	
Caprico	0,55	0,84	1,1	2,35	2,01
Láurico	5,25	7,26	10,68	10,41	9,66
Mirístico	2,94	3,17	4,20	9,21	7,31
Palmítico	14,09	12,95	11,78	13,10	12,87
Palmitoleico	0,23	0,31	0,15	0,15	0,26
Esteárico	6,52	6,16	5,13	5,60	5,64
Oleico	27,00	29,31	25,12	25,92	28,46
Linoleico	38,70	36,03	38,38	30,87	31,84
Linolênico	4,17	2,83	3,34	2,40	2,01
Araquídico	0,45	0,25	0,23	0,18	-
Araquidônico	0,10	-	-	-	-
Saturados	29,79	31,37	33,12	40,85	37,49
Insaturados	70,20	68,48	66,99	59,34	62,57
Índice de iodo	101,04	101,74	89,22	69,94	73,73

Ao analisar os perfis cromatográficos das misturas, Tabela 5.2, pode-se observar que houve uma heterogeneidade na composição química de ácidos graxos nos óleos analisados. Essa heterogeneidade reflete diretamente nas propriedades dos biodiesels produzidos a partir dessas misturas. A flutuação na composição origina comportamentos diferentes entre os biodiesels puros, de cada tipo de óleo, e os obtidos a partir da mistura desses óleos.

Analisando o percentual total de ácidos graxos insaturados nas misturas, nota-se que ocorre um decréscimo da seguinte ordem: M1O (70,20%) > M2O (68,48%) > M3O (66,99%) > M5O (62,57%) > M4O (59,34%). No entanto, através dos dados de índice

de iodo nota-se que a amostra M2O possui um valor maior que M1O, logo a ordem de decescimo é: $M2O > M1O > M3O > M5O > M4O$. A tendência de decréscimo dessas variáveis (grau de insaturação e índice de iodo) indica que a estabilidade oxidativa das amostras M3O, M4O e M5O diminuirá nessa mesma ordem apresentada anteriormente.

Na Tabela 5.3, podemos notar que a heterogeneidade na composição química de ácidos graxos das misturas se repetiu de forma análoga nos biodiesels.

Tabela 5.3: Perfis cromatográficos da composição química dos ésteres graxos presentes nos biodiesels e índice de iodo.

Ésteres graxos (%)	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5
Caprato	0,80	0,37	1,83	2,29	1,25
Laurato	7,36	4,01	14,91	19,59	12,32
Miristato	2,76	1,95	5,06	6,67	6,32
Palmitato	12,85	11,92	12,08	11,30	12,28
Palmitoleato	-	0,25	-	-	0,21
Estearato	4,67	5,84	4,56	5,03	6,05
Oleato	25,89	31,36	23,14	26,10	28,35
Linoleato	42,05	41,04	35,66	27,79	30,78
Linolenato	3,42	3,00	2,77	2,06	2,27
Araquidato	0,20	0,25	-	0,17	0,24
Saturados	28,64	24,29	38,43	45,05	38,41
Insaturados	71,36	75,62	61,57	55,95	61,54
Índice de iodo	103,90	104,30	92,53	68,99	69,94

Para os biodiesels a ordem de grau de insaturação decresce da seguinte maneira: BM2 (75,62%) > BM1 (71,36%) > BM3 (61,57%) > BM5 (61,54%) > BM4 (55,95%). A ordem do grau de insaturação foi confirmada pela determinação do índice de iodo.

SOUZA e colaboradores determinaram o perfil cromatográfico do biodiesel de algodão e verificaram a predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados (68,00%), sendo 28,00% de oleato e 40,00% de linoleato em sua composição (SOUZA *et al.*, 2007). FERRARI e colaboradores analisando o biodiesel de soja, observaram que os ésteres de ácidos graxos insaturados nessa amostra correspondia a 69,45% de sua composição, sendo que 54,62% correspondia aos ésteres linoleato, e 14,83% aos ésteres de ácidos graxos saturados presentes no biodiesel produzido a partir do óleo neutro de soja (FERRARI *et al.*, 2005a). Como as amostras BM1 e BM2 possuem uma quantidade de ésteres linoleato semelhante ao biodiesel estudado por SOUZA e colaboradores e FERRARI e

colaboradores, essas amostras tenderão a ter suas propriedades semelhantes as do biodiesel de algodão e de soja.

5.2 Síntese

Os cálculos de rendimentos, Equação (4.3), revelaram que para todas as amostras de biodiesel sintetizados os rendimentos em massa foram superiores a 99%. Os rendimentos em ésteres calculados a partir da integração da área dos picos dos ésteres obtidos por cromatografia (Tabela 5.3) foram superiores a 98%, portanto, de acordo com o limite mínimo aceito pela ANP, que é de 96,5%. Esses resultados evidenciam que a metodologia empregada na obtenção dos biodiesels foi eficiente e pode diminuir os custos de produção, uma vez que o excesso de metanol empregado na síntese foi de apenas 12%, enquanto que no processos industriais são usados 100% de excesso de álcool.

MOSER em seus estudos utilizou uma razão molar (óleo:álcool) de 1:6 para sintetizar biodiesel de girassol (MOSER, 2008), enquanto CONCEIÇÃO e colaboradores utilizaram uma razão molar de 1:9 (óleo:álcool) para obter biodiesel a partir do óleo de mamona (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009).

MENEGHETTI e colaboradores obtiveram e analisaram alguns biodiesels metílicos a partir de misturas binárias de óleo de soja com mamona e algodão com mamona nas proporções de 25:75, 50:50 e 75:25 em porcentagem de massa. Utilizaram hidróxido de sódio como catalisador e uma razão molar de 1:5,66 (óleo:álcool) e obtiveram um rendimento em torno de 70% em massa (MENEGHETTI *et al.*, 2007). DIAS *et al.* (2008), estudaram biodiesels obtidos da mistura de óleo de soja (virgem e residual) com gordura animal. As misturas foram feitas com o aumento da fração de gordura animal de 0 a 1 (m/m), em intervalos de 0,2. Os rendimentos obtidos variaram de 81,7 a 88,8%, em massa, e o grau de pureza variou de 93,9 a 96,6%, em massa.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho e os resultados presentes na literatura, verifica-se que a metodologia empregada é bastante eficaz. Esta eficiência é atribuída a temperatura reacional (70°C) e a presença de ácidos graxos de cadeia curta nas misturas quaternárias das quais foram obtidos os biodiesels.

5.3 Estabilidade térmica

De acordo com os dados dispostos na Tabela 5.4, pode-se observar que dentre os óleos analisados, o OAG foi o que apresentou menor estabilidade térmica (Tonset=320,0°C) com perda de massa de 36,1% na 1ª etapa, e o mais estável foi o OBB (Tonset=335,2°C) com perda de massa de 82,5% na 1ª etapa. Os ácidos graxos insaturados são os mais instáveis, logo como o OAG é a amostra que apresenta maior percentual dos ácidos graxos linoleico e linolênico, os mais susceptíveis a degradação térmica, era de se esperar que fosse o menos estável.

Tabela 5.4: Temperatura de degradação térmica (Tonset) e perda de massa para os óleos OPM, OSJ, OAG e OBB, obtidas por termogravimetria.

Amostras	Tonset (°C)	Perda de massa 1ª etapa (%)
OPM	325,1	44,1
OSJ	330,4	35,9
OAG	320,0	36,1
OBB	335,2	82,5

A alta perda de massa na 1ª etapa de decomposição térmica na amostra OBB é um indicativo da presença de vários ácidos graxos, cujos ponto de ebulição são muito próximos.

FARIAS e SANTOS estudaram a estabilidade térmica do óleo de babaçu. No estudo feito por FARIAS o óleo de babaçu a Tonset foi 180°C e a perda de massa ocorreu em três etapas tendo como temperatura máxima de 440°C (FARIAS, 2002), enquanto no estudo de SANTOS a Tonset foi de 181°C e a perda de massa ocorreu em três etapas tendo como temperatura máxima de 441°C (SANTOS, 2008). SOUZA e colaboradores avaliaram o óleo de algodão, através da análise termogravimétrica e observaram que a perda de massa também ocorreu em três etapas e a Tonset foi 188°C (atmosfera de ar sintético) e em atmosfera de nitrogênio a perda de massa ocorreu em uma etapa com Tonset de 314°C (SOUZA *et al.*, 2007)). Os dados encontrados na literatura são menores que os obtidos neste trabalho, ou seja, os óleos analisados neste trabalho apresentaram-se mais estável termicamente.

Com relação ao OSJ, mesmo contendo a maior quantidade de ácido graxo linolênico, Tabela 5.1, apresentou maior Tonset que o OPM e OAG. Esse comportamento pode

ser atribuído ao fato do OSJ utilizado nesse trabalho ser comercial, aditivado com antioxidantes. Em virtude disso, a estabilidade térmica dos óleos analisados decresce na seguinte ordem: OBB > OSJ > OPM > OAG.

Na Figura 5.4 são apresentadas as curvas TG dos óleos analisados, nela nota-se que a perda de massa ocorreu em várias etapas, confirmada pela curvas DTG, Figura 5.5.

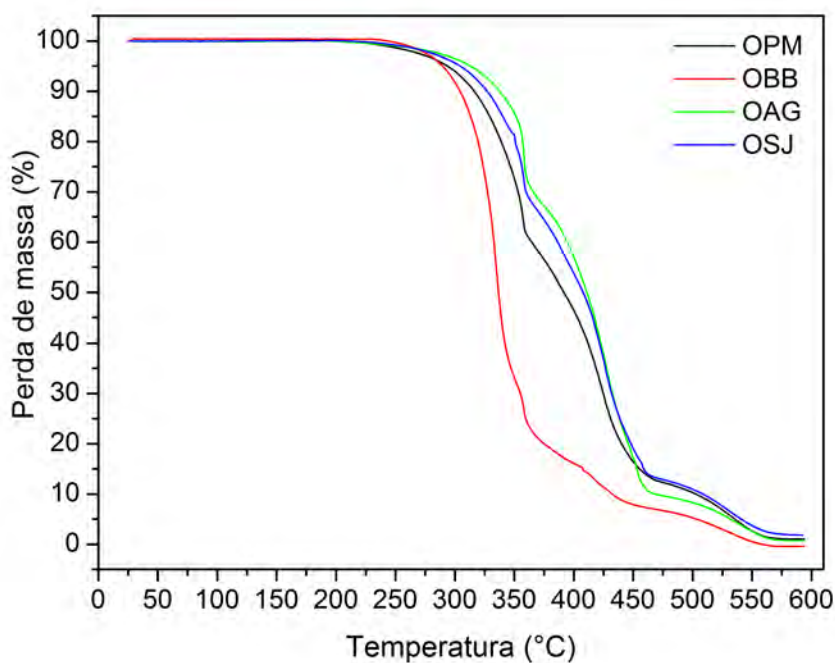


Figura 5.4: Curvas Termogravimétricas (TG) dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.

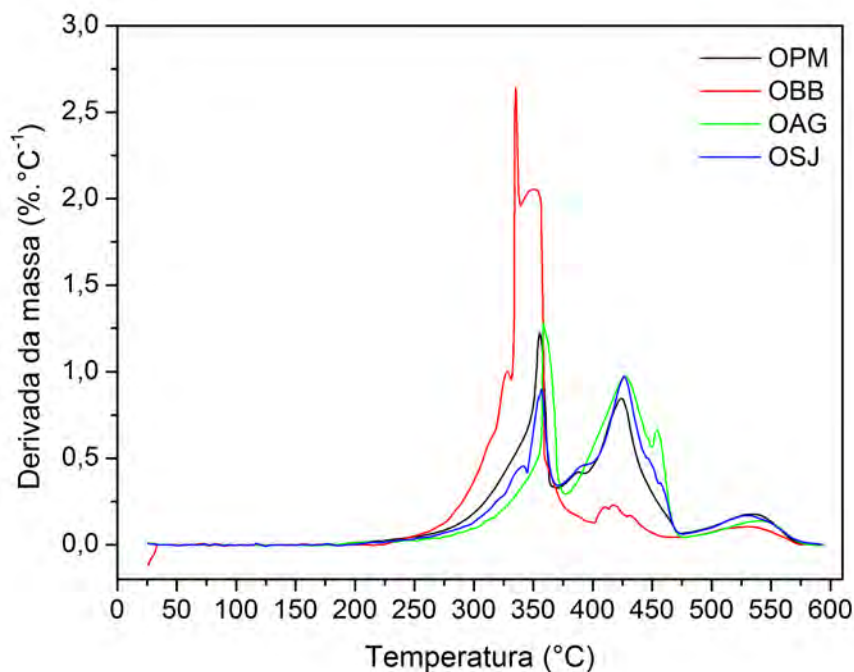


Figura 5.5: Curvas termogravimétricas (DTG) dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.

Logo, a presença de várias etapas de perda de massa é um indicativo da presença de vários tipos de ácidos graxos, uma vez que as temperaturas de ebulição, e consequentemente de volatilização, são diferentes.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores de Tonset das misturas quaternárias.

Tabela 5.5: Temperatura de degradação térmica (Tonset) e perda de massa para as misturas quaternárias, obtidas por termogravimetria.

Amostras	Tonset (°C)	Perda de massa 1ª etapa (%)
M1O	320,8	45,0
M2O	319,4	49,0
M3O	322,2	54,4
M4O	329,6	61,6
M5O	327,3	60,8

Comparando as misturas M1O e M2O, Tabela 5.5, verifica-se que a amostra M1O, apesar de possuir mais ácidos graxos insaturados, é um pouco mais estável que a amostra M2O. Este fato é atribuído a presença do ácido graxo caprílico (C10:0), na amostra M2O, que possui baixo ponto de ebulição. Além disso, a amostra M1O possui a presença

do ácido graxo araquidônico em sua composição. Como este ácido graxo possui alto ponto de ebulição confere uma pequena melhora na estabilidade térmica da amostra M1O. Comparando as misturas M2O e M3O, esta última é termicamente mais estável, devido a maior proporção dos óleos mais estáveis, OSJ e OBB, nesta mistura.

A M4O possui 37,50% de OSJ e OAG e M5O possui apenas 33,33%, logo era de se esperar que a M4O fosse menos estável que M5O. Entretanto, isso não é observado, pois uma maior proporção de OBB na amostra M4O propicia uma pequena melhora de estabilidade em relação à amostra M5O, confirmando assim que a presença do OBB é primordial no aumento da estabilidade térmica.

Na Figura 5.6 são apresentadas as curvas TG das misturas quaternárias, nela nota-se que a perda de massa ocorreu em várias etapas, confirmada pela curvas DTG, Figura 5.7.

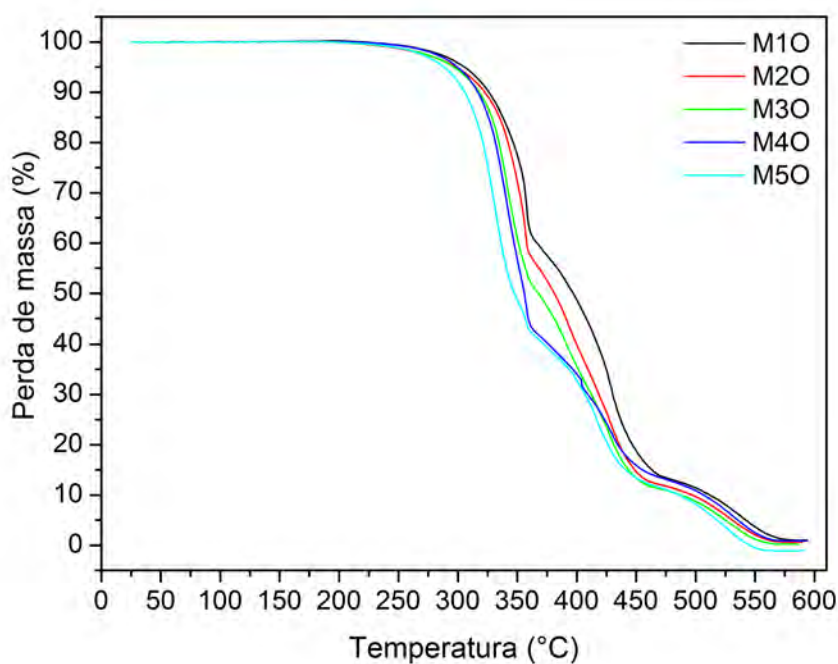


Figura 5.6: Curvas termogravimétricas (TG) das misturas quaternárias.

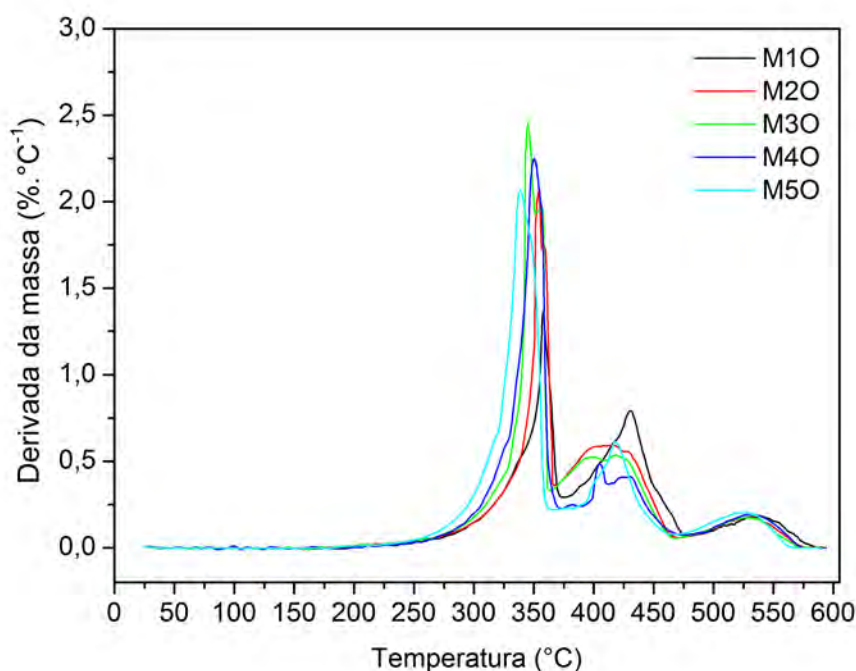


Figura 5.7: Curvas termogravimétricas (DTG) das misturas quaternárias.

Assim como dito antes, várias etapas de perda de massa evidenciam a presença de diferentes tipos de ácidos graxos.

Para o biodiesel, uma das propriedades mais relevantes para atestar sua qualidade é o ponto de ebulição, Tonset. Essa propriedade está relacionada à composição dos ésteres graxos, principalmente em função do comprimento da cadeia e do grau de insaturação. De acordo com LIMA o ponto de ebulição de vários compostos orgânicos, inclusive triacilglicerol, pode ser medido através da análise termogravimétrica com precisão de $\pm 5\%$ (LIMA, 2007).

As amostras de biodiesel tiveram os seguintes valores Tonset: BM1 = 194,8°C; BM2 = 204,7°C; BM3 = 193,0°C; BM4 = 172,9°C e BM5 = 179,8°C. Estes dados revelam que os biodiesels apresentaram Tonset menores que os óleos e suas misturas, a partir das quais foram obtidos. Tal comportamento é consequência direta do processo de transesterificação, pois nos óleos as moléculas são maiores, ramificadas e rígidas, por conseguinte, necessitam de maior temperatura para se degradarem. Entretanto, nos biodiesels não há essa resistência, como são moléculas simples a degradação térmica ocorre em temperaturas menores que nos óleos e misturas.

A estabilidade térmica dos biodiesels decresce na seguinte ordem: $BM2 > BM1 > BM3 > BM5 > BM4$, ou seja, ocorreu uma inversão de estabilidade térmica com relação às misturas de óleos das quais foram obtidos. Como o ponto de ebulição ou volatilização aumenta com o comprimento da cadeia, esse comportamento pode ser atribuído a maior percentagem de ésteres de cadeia com mais de dezoito carbonos nas amostras BM1 e BM2.

As curvas de TG e DTG das amostras de biodiesel são apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9.

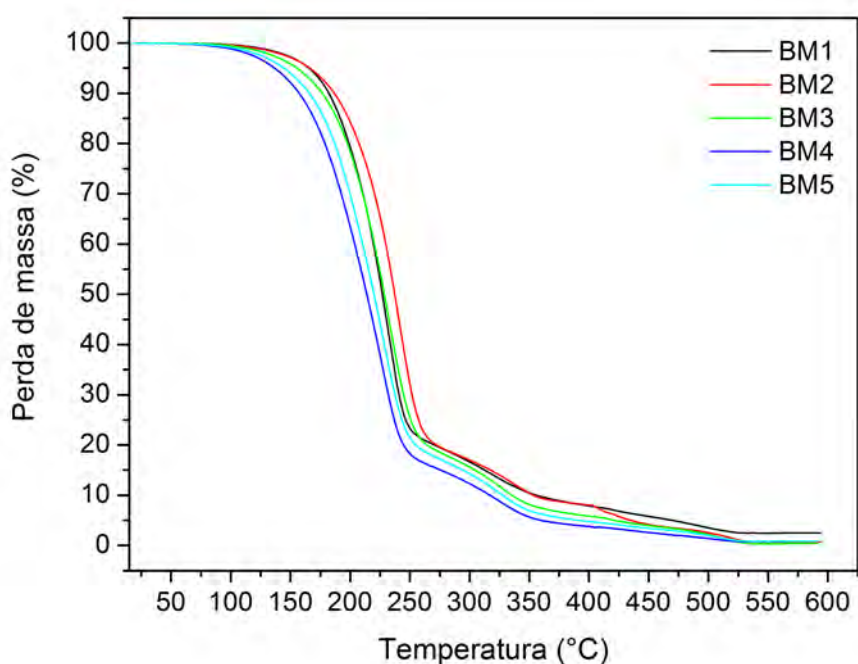


Figura 5.8: Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de biodiesel.

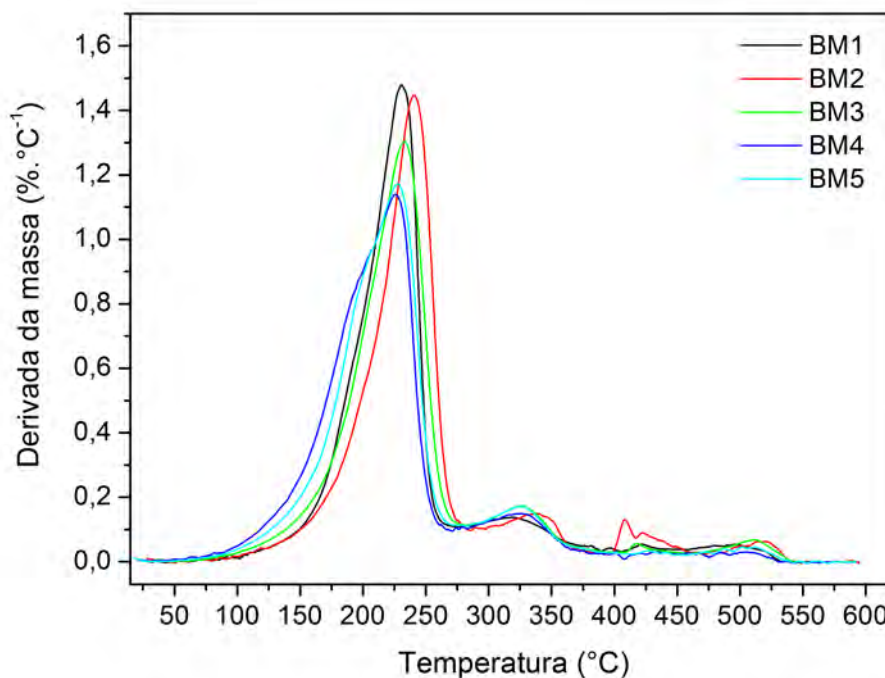


Figura 5.9: Curvas termogravimétricas (DTG) das amostras de biodiesel.

Nestas curvas, Figuras 5.8 e 5.9, fica evidente que a perda de massa para os biodiesels ocorreu em três principais etapas, sendo a maior perda na 1^a etapa, cerca de 80,0%. Logo, pode-se inferir que este comportamento é uma boa indicativa que durante a combustão destes biodiesels em um motor de ciclo a diesel não ocorreriam problemas de volatilização dos mesmos.

5.4 Estabilidade oxidativa

De acordo com as curvas de PDSC (Figura 5.10), Petro-OXY (Figura 5.11) e a Tabela 5.6 podemos concluir que dentre os óleos o que apresentou maior estabilidade oxidativa foi o OBB, seguido pelo OPM, e o menos estável foi o OAG.

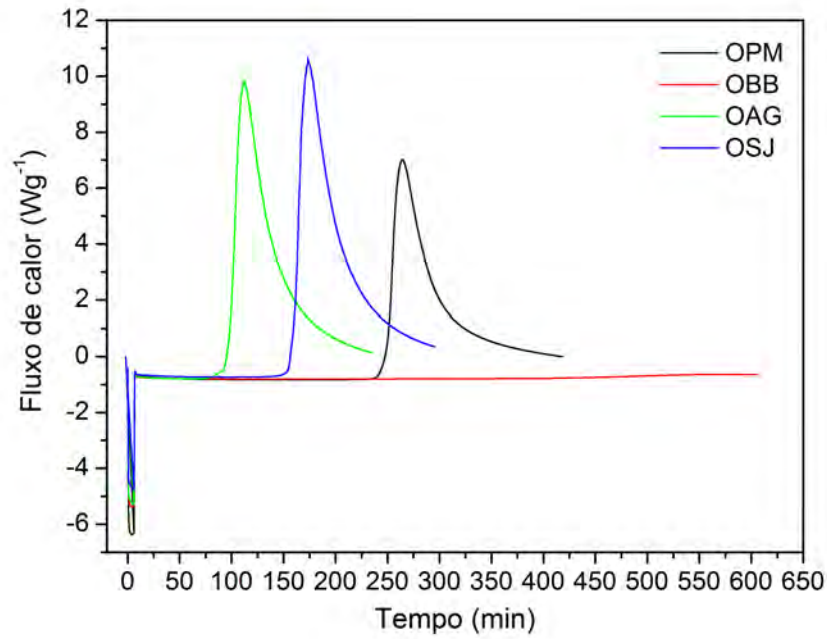


Figura 5.10: Curvas PDSC isotermas, $T = 110^{\circ}C$, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.

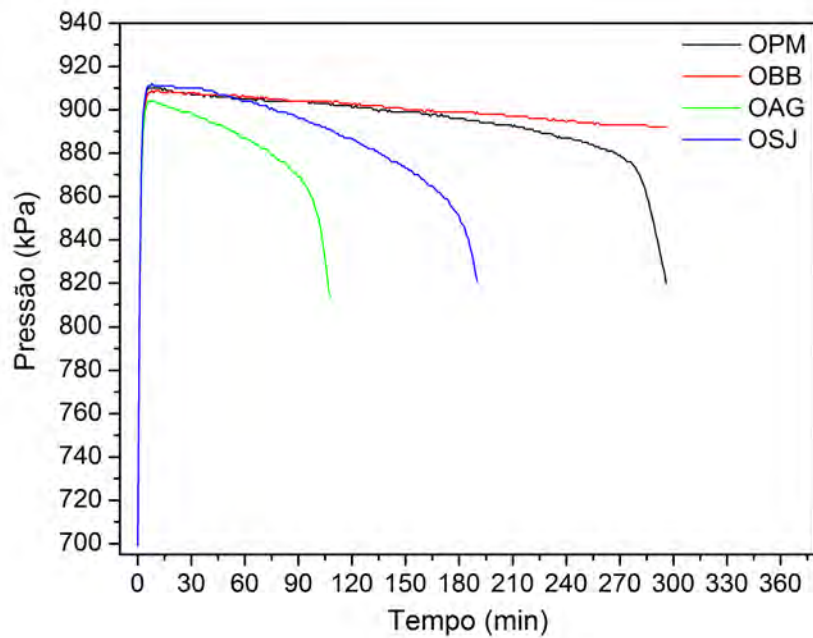


Figura 5.11: Curvas Petro-OXY, $T = 110^{\circ}C$, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.

Tabela 5.6: Período de indução oxidativa do OPM, OSJ, OAG, OBB, obtidos em PDSCⁱ, Petro-Oxyⁱⁱ e Rancimatⁱⁱⁱ.

Amostras	PI ⁱ (min)	PI ⁱⁱ (min)	PI ⁱⁱⁱ (h)
OPM	242,02	295,53	6,93
OSJ	152,45	189,33	11,46
OAG	90,43	107,14	3,49
OBB	> 596,19	> 677,01	> 45,00

Pode-se notar ainda que apesar do OSJ possuir maior quantidade de ácidos graxos insaturados (Tabela 5.1), apresentou melhor estabilidade oxidativa que o OAG. Este resultado se dá em virtude do OSJ utilizado ser comercial, ou seja, aditivado com os antioxidantes TBHQ e ácido cítrico. Logo a ordem decrescente de estabilidade oxidativa para os óleo no PDSC e Petro-OXY é a seguinte: OBB > OPM > OSJ > OAG. GALVÃO e colaboradores analisaram o óleo de algodão, por PDSC e obtiveram um PI de 203,0 min, ou seja, maior que o resultado obtido nesse trabalho (GALVÃO *et al.*, 2010).

FREIRE e colaboradores analisaram a estabilidade oxidativa, por PDSC, do óleo de pinhão manso de diferentes safras e constataram que a estabilidade depende do tempo e condições de estocagem a que as sementes foram submetidas, principalmente a umidade, ou seja, o óleo que foi extraído de safras mais antigas, apresentou menor estabilidade oxidativa. Os períodos de indução oxidativa variaram de 11,2 min a 31,9 min para o pior e o melhor resultado, respectivamente (FREIRE *et al.*, 2009). Logo o excelente resultado de estabilidade oxidativa do OPM (242,02 min), pode ser explicado em virtude de dois fatores: o primeiro é devido o mesmo ter sido extraído logo após sua colheita e o segundo é a presença de significativa quantidade do ácido graxo oleico. Apesar disso, ao analisarmos as curvas obtidas no Rancimat (Figura 5.12), podemos notar que houve uma inversão nos valores de PI dos OSJ e OPM.

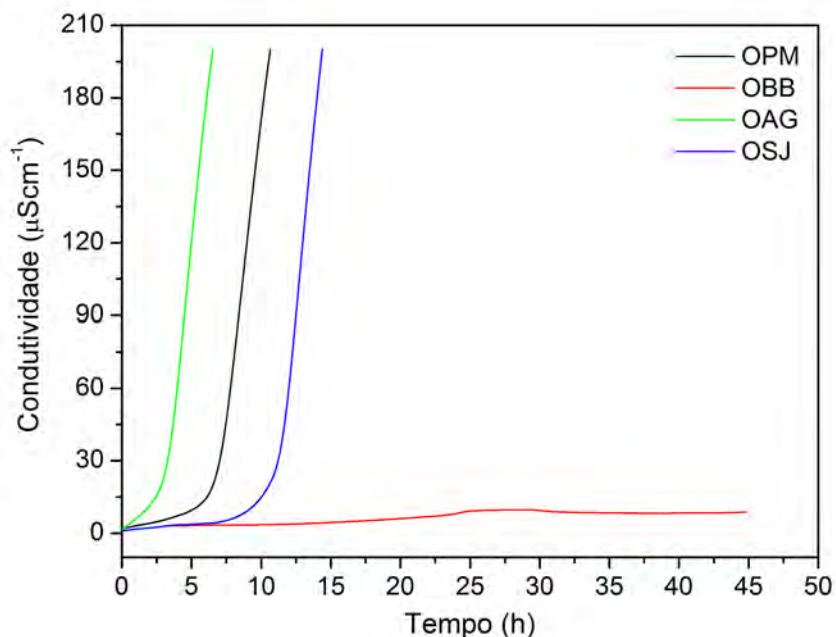


Figura 5.12: Curvas Rancimat, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI do OPM, OSJ, OAG e OBB.

De acordo com o perfil cromatográfico, o OPM por possuir menor grau de insaturação, possuiria maior PI que OSJ, como foi observado nas técnicas de PDSC e Petro-OXY. Entretanto, tal comportamento é atribuído ao princípio de operação das técnicas, pois apesar das análises terem ocorrido a 110°C , a técnica de Rancimat ao contrário das técnicas de PDSC e Petro-OXY não é pressurizada, ou seja, é feita sob borbulhamento de ar à pressão ambiente.

Nas técnicas de PDSC e Petro-OXY, a pressão força a adição do oxigênio à dupla ligação, enquanto que no Rancimat isso ocorre à pressão ambiente. Além disso, neste último método, o PI é medido por meio da elevação da condutividade da água, devido à presença de voláteis formados. FERRARI e colaboradores comprovaram que a estabilidade do óleo de soja refinado, por Rancimat, era de 2,2 h à 105°C e de 3,97 h à 100°C . A composição química desse óleo era de 55,41% de ácido graxo linoleico, 3,80% de ácido linolênico e 24,98% do oleico (FERRARI *et al.*, 2005). Já TANG e colaboradores analisaram o óleo de algodão por Rancimat e obtiveram um PI de 3,52 h (TANG *et al.*, 2010). Os dados desses pesquisadores corroboram que o valor de PI obtido nesse trabalho OSJ foi melhor devido à presença de antioxidantes existente em sua composição.

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores de IO das misturas quaternárias.

Tabela 5.7: Valores de IO calculados teoricamente e experimentalmente para as misturas quaternárias.

Amostras	IO teórico	IO experimental
M1O	0,474	0,476
M2O	0,430	0,423
M3O	0,416	0,393
M4O	0,283	0,361
M5O	0,288	0,364

De acordo com os valores de IO, Tabela 5.7, calculados teoricamente e experimentalmente, nota-se que apesar dos valores terem apresentados uma variação, a tendência de estabilidade foi mantida, ou seja a estabilidade oxidativa das amostras de misturas decresce na seguinte ordem: M4O > M5O > M3O > M2O > M1O. A partir dos dados a seguir pode-se notar que essa tendência de estabilidade também foi seguida quando a estabilidade oxidativa das misturas foram analisadas pelos métodos PDSC, Petro-OXY e Rancimat, com exceção da amostra M1O que apresentou maior estabilidade oxidativa quando analisada por PDSC, portanto, o cálculo de IO pode nos dar um indicativo de qual amostra apresentará maior estabilidade oxidativa.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores de PI das misturas quaternárias obtido por PDSC (Figura 5.13), Petro-OXY (Figura 5.14) e Rancimat (Figura 5.15).

Tabela 5.8: Período de indução oxidativa das misturas, obtidos em PDSCⁱ, Petro-Oxyⁱⁱ e Rancimatⁱⁱⁱ.

Amostras	PI ⁱ (min)	PI ⁱⁱ (min)	PI ⁱⁱⁱ (h)
M1O	155,94	183,49	5,62
M2O	153,58	192,35	6,08
M3O	175,57	239,43	11,27
M4O	226,82	297,29	13,69
M5O	216,59	288,00	12,81

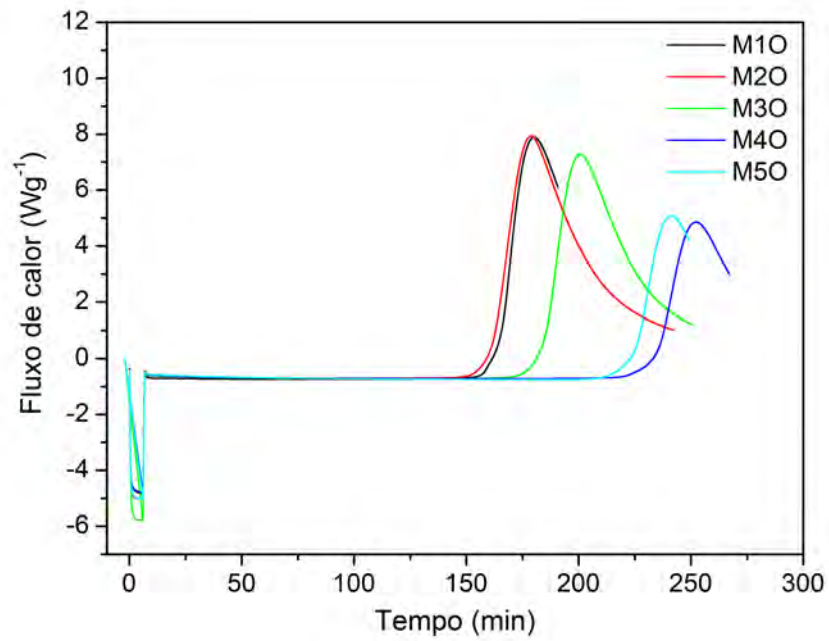


Figura 5.13: Curvas PDSC isotermas, $T = 110^{\circ}C$, para determinação do PI das misturas quaternárias.

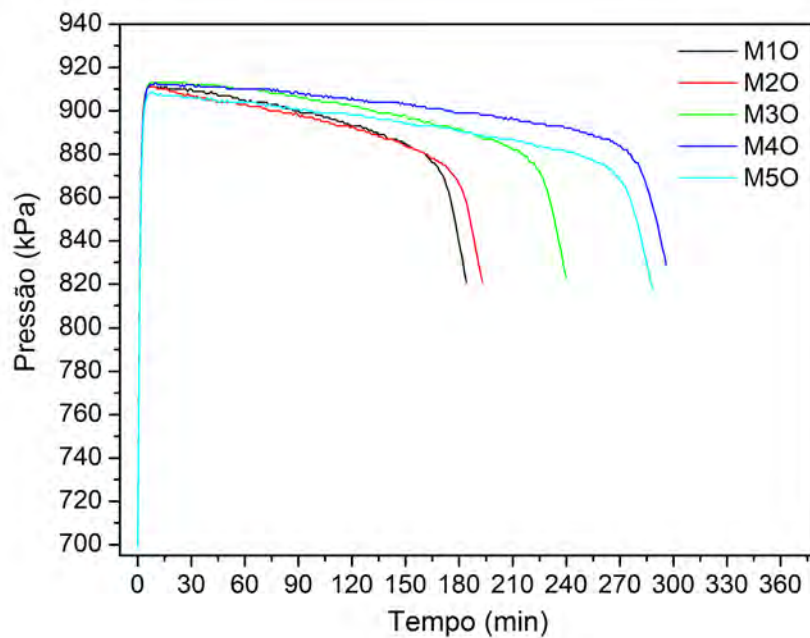


Figura 5.14: Curvas Petro-OXY, $T = 110^{\circ}C$, para determinação do PI das misturas quaternárias.

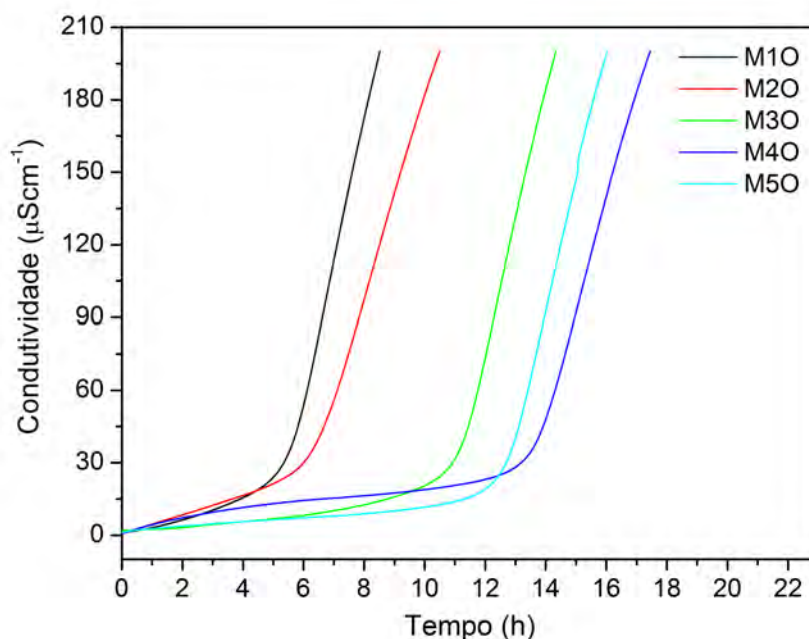


Figura 5.15: Curvas Rancimat, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI das misturas quaternárias.

Dentre as misturas quaternárias a que apresentou maior PI foi a M40, nos três métodos, seguida pela M50, e esta por M30. Como o PI está relacionado à percentagem de ácidos graxos insaturados, este resultado é aceitável, pois dentre as misturas a amostra M40 é a que apresenta menor grau de insaturação. Já as amostras M10 e M20, não tiveram o mesmo comportamento nas três técnicas. No PDSC, a M10 apresentou maior PI, enquanto no Petro-Oxy e Rancimat a amostra M20 foi mais estável que M10. O perfil cromatográfico revelou que a amostra M20 possui menor percentagem de ácidos graxos insaturados e, principalmente, menor quantidade do ácido graxo linolênico (mais susceptível a oxidação) que a amostra M10.

Outro dado interessante com relação as misturas quaternárias, é quanto ao fluxo de calor liberado no processo de oxidação durante a análise em PDSC, Figura 5.13. Nesta análise nota-se que a quantidade de calor liberada, diminui à medida que a percentagem de óleo de babaçu aumenta. Essa tendência é explicada em função das cadeias graxas presentes no óleo, ou seja, quanto maior essa cadeia maior será a energia desprendida. Como na composição do óleo de babaçu há a predominância de ácido de cadeias curtas, as

misturas que continham maior percentual desse óleo (M4O e M5O), dispenderão menor fluxo de calor.

De modo geral, nota-se que houve uma melhora da estabilidade oxidativa nas misturas quaternárias quando comparados aos óleos que apresentaram os piores resultados, ou seja, o OAG e OSJ e um pouco menor que o OPM, inclusive quando comparados com os dados da literatura. Logo, a mistura de óleos com composição de ácidos graxos diferentes pode ser uma alternativa viável para melhorar de forma significativa sua estabilidade oxidativa, podendo dessa forma diminuir os custos com a adição de antioxidantes.

Na Tabela 5.9 estão dispostos os valores de PI, obtidos por PDSC e Petro-OXY, para as amostras de biodiesel.

Tabela 5.9: Período de indução oxidativa do BM1, BM2, BM3, BM4 e BM5, obtidos em PDSC^{iv}, Petro-Oxy^v.

Amostras	PI ^{iv} (min)	PI ^v (min)
BM1	77,56	124,10
BM2	91,57	139,45
BM3	118,33	166,46
BM4	124,02	180,37
BM5	121,91	171,17

Através dos dados da Tabela 5.9, pode-se notar que os valores de PI dos biodiesels foram menores que os de suas misturas quaternárias precursoras, Tabela 5.6. Isso ocorre devido à massa molecular do óleo ser maior que a do biodiesel. Além disso, a molécula de biodiesel não é ramificada, o que propicia um ataque da molécula de oxigênio com maior eficiência a dupla ligação do éster (biodiesel).

Nas Figuras 5.16 e 5.17 são apresentadas as curvas de PDSC e Petro-OXY das amostras de biodiesel.

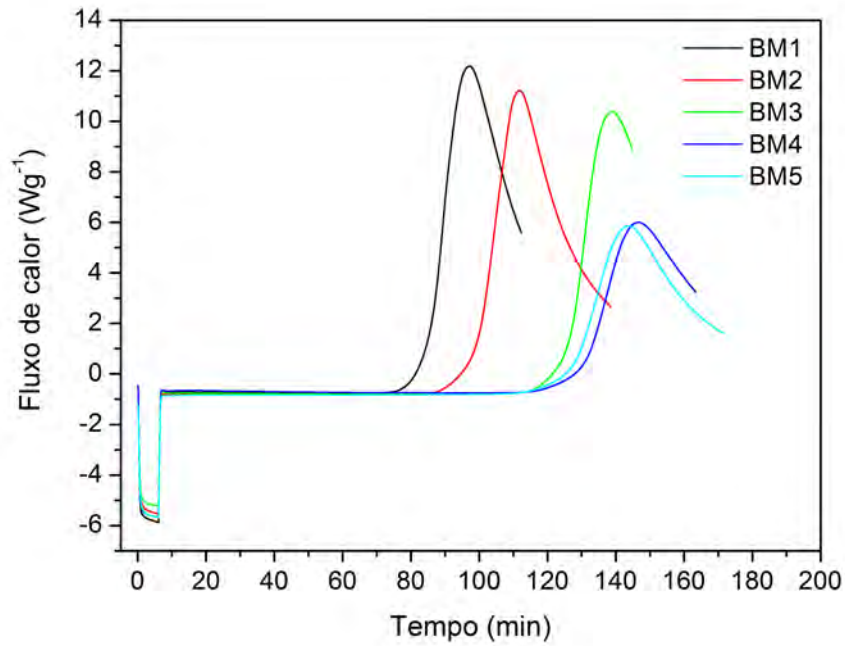


Figura 5.16: Curvas de PDSC isoterma, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI das amostras de biodiesel.

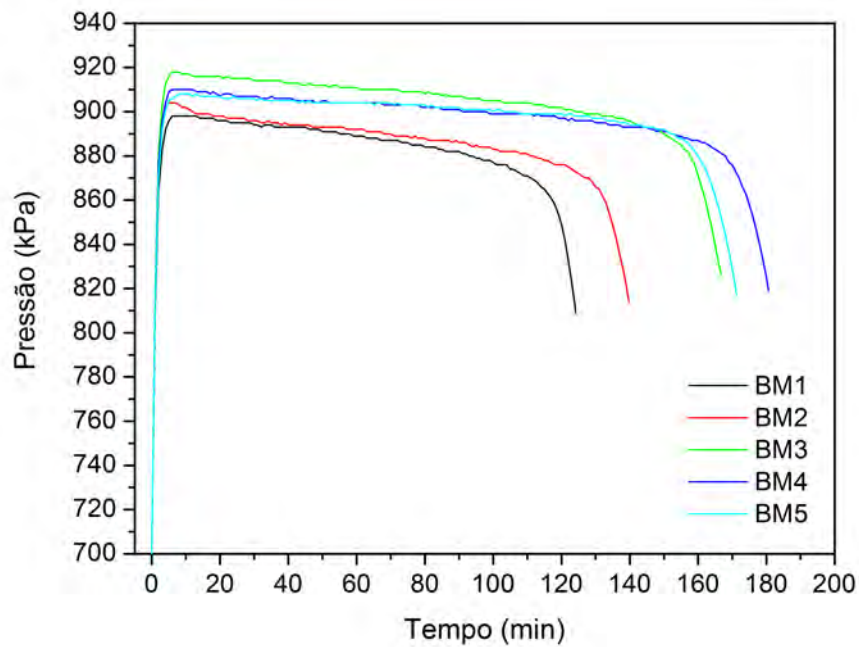


Figura 5.17: Curvas Petro-OXY, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI das amostras de biodiesel.

Ao analisarmos a Tabela 5.9 e as Figuras 5.16 e 5.17, pode-se notar que dentre as amostras de biodiesels a que apresentou maior estabilidade oxidativa (PI) foi a BM4 seguida pela amostra BM5 e esta pela BM3, tanto no PDSC quanto no Petro-OXY. Esse resultado é atribuído a porcentagem de ácidos graxos insaturados que são menores para essas duas amostras (BM4 e BM5), respectivamente (Tabela 5.1). A ordem decrescente de estabilidade oxidativa é a seguinte: $BM4 > BM5 > BM3 > BM2 > BM1$.

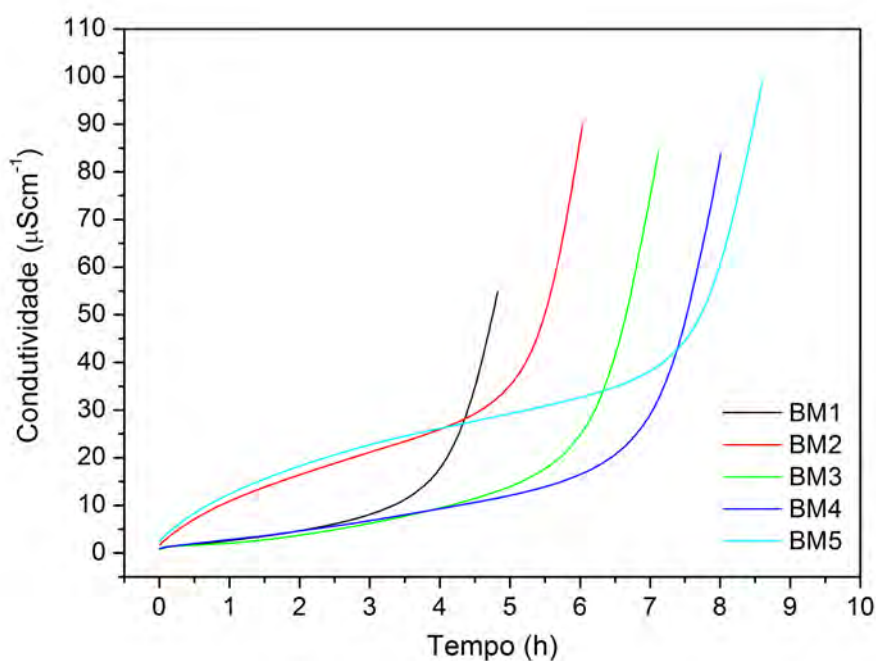
As amostras de biodiesels menos estáveis foram a BM1 e BM2. Isso porque são as que contém maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (linoleico e linolênico) em sua composição e como se sabe, a susceptibilidade oxidativa cresce exponencialmente com o aumento de hidrogênios bis-alílicos, os quais são característicos desses tipos de ácidos graxos poli-insaturados.

Analisando o fluxo de calor, ou seja, a energia liberada e considerando a estabilidade oxidativa (Figura 5.16) a amostra que melhor se apresentou foi a BM3, pois além de possuir boa estabilidade também liberou uma quantidade de energia consideravelmente maior que as amostras BM4 e BM5, que são as mais estáveis. A quantidade de energia liberada é relevante durante o processo de combustão do combustível, pois ela é que alimentará o motor, e quanto maior a energia melhor será o desempenho do motor.

Na Tabela 5.10 estão dispostos os valores de PI, em triplicata, e na Figura 5.18 as curvas obtidas por Rancimat para as amostras de biodiesel.

Tabela 5.10: Período de indução oxidativa das amostras de biodiesel, obtidos por Rancimat à 110°C.

Amostras	PI (h)	Desvio padrão
BM1	4,42	± 0,27
	4,43	
	3,86	
BM2	4,96	± 0,23
	5,52	
	5,13	
BM3	5,78	± 0,30
	6,52	
	6,08	
BM4	7,07	± 0,11
	7,17	
	7,33	
BM5	7,26	± 0,31
	7,87	
	7,97	

Figura 5.18: Curvas de Rancimat, $T = 110^{\circ}\text{C}$, para determinação do PI das amostras de biodiesel.

Analisando os dados da Tabela 5.10 e da Figura 5.18 nota-se que dentre as amostra a que apresentou maior PI foi a BM5 e não a BM4 como foi observado no PDSC e

Petro-OXY. No entanto, a amostra BM1 permaneceu sendo a que teve menor PI. Logo a estabilidade oxidativa, medida por Rancimat, seguiu a seguinte ordem decrescente: BM5 > BM4 > BM3 > BM2 > BM1.

Esse comportamento pode ter ocorrido em virtude da presença do éster araquidato em maior concentração na amostra BM5 que na amostra BM4, Tabela 5.3. Esse éster, por possui sua cadeia carbônica com vinte carbonos, necessita de um maior tempo para ser oxidado, uma vez que as amostras foram submetidas a mesma temperatura. Outro fator adicional é a presença de uma maior quantidade de ésteres lauratos na amostra BM4 que na BM5. Como estes ésteres são de cadeia curta, requerem menos tempo para serem oxidados, consequentemente, a mostra BM4 apresentou menor PI que a BM5.

Pode-se notar também, que dentre as cinco amostras de biodiesels analisadas, três amostras (BM3, BM4 e BM5) apresentaram um PI acima do determinado pela ANP, que é de seis horas, conforme Figura 5.19.

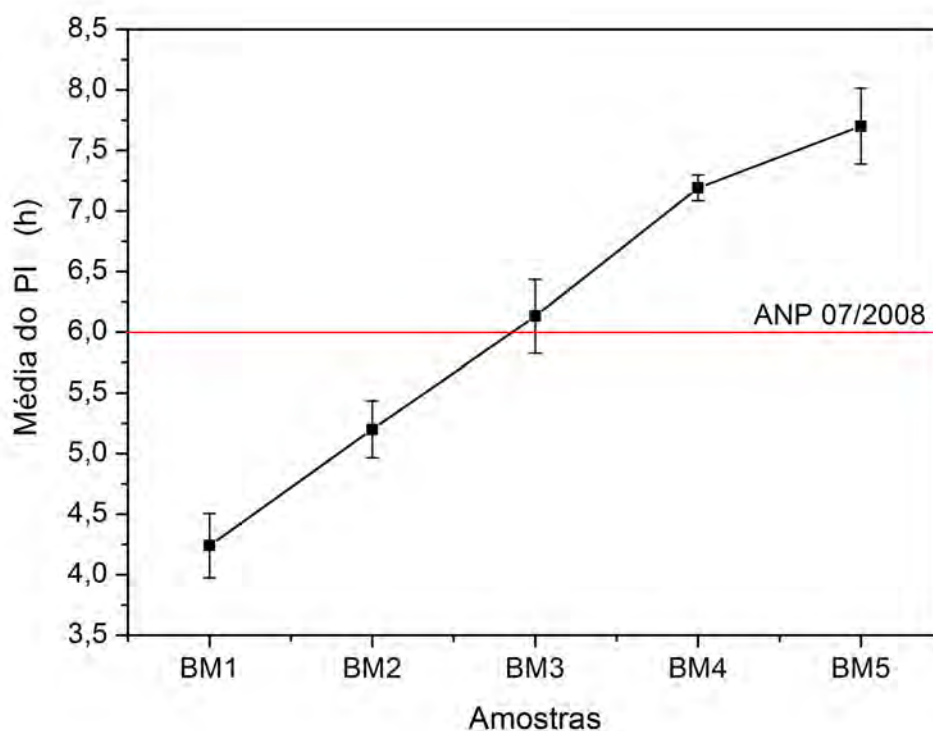


Figura 5.19: Período de indução oxidativo (PI) médio, obtido em Rancimat, para as amostras de biodiesels.

Logo, percebe-se que é perfeitamente possível corrigir a estabilidade oxidativa do

biodiesel sem a necessidade da adição de antioxidantes. Para isso, é indicado obter o biodiesel a partir da mistura de óleos com características diferentes, em proporções adequadas. O emprego dessa medida poderia diminuir os custos na produção do biodiesel, diminuindo assim seu preço final.

Dados disponíveis na literatura relatam que GALVÃO e colaboradores analisaram o biodiesel metílico de algodão, por PDSC, e obtiveram um PI de 100,0 min, aproximadamente (GALVÃO *et al.*, 2010). GONDIM e colaboradores analisaram o biodiesel etílico de algodão aditivado com α -tocopherol, por PDSC, e obtiveram os seguintes OIT: 16,2; 28,0; 35,0; 52,0 e 62,0 min para as amostras aditivadas com 200, 500, 1000, 1500, 2000 ppm, respectivamente (GONDIM *et al.*, 2010). Esses mesmos autores também analisaram essas amostras em Rancimat e os resultados de PI foram 1,3; 1,5; 1,6; 2,0 e 2,1 horas para as amostras de biodiesel aditivadas com as concentrações de 200, 500, 1000, 1500, 2000 ppm de α -tocopherol, respectivamente.

FERRARI e colaboradores avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico obtido dos óleos de soja neutro, refinado, usado em fritura, e óleo parcialmente hidrogenado usado em fritura. A avaliação foi feita através do método Rancimat, nas temperaturas de 100 e 105°C, com fluxo de ar de 20 Lh⁻¹. Na temperatura de 100°C quem apresentou o melhor resultado foi o biodiesel obtido do óleo neutralizado (488,0 min) e o pior resultado foi do biodiesel obtido a partir do óleo de fritura (32,0 min). Enquanto na temperatura de 105°C, os PI foram de 277,0 e 20,0 min para o biodiesel obtido do óleo neutralizado e o obtido a partir do óleo de fritura, respectivamente (FERRARI *et al.*, 2005b).

FREIRE e colaboradores estudaram a estabilidade oxidativa, por PDSC, do biodiesel etílico de pinhão manso obtidos a partir do óleo provindo de diferentes safras. Eles constataram que os tempos de indução oxidativa dos biodiesels variaram entre 10,2 e 34,5 min para o pior e melhor resultado, respectivamente (FREIRE *et al.*, 2009). E SANTOS *et al.* (2009) obtiveram, por PDSC, um tempo de indução oxidativa maior que 1.200,0 min para o biodiesel de babaçu (SANTOS *et al.* (2009)).

Diante da analogia feita entres os resultados obtidos nesse trabalho e os dados disponíveis na literatura podemos confirmar que, em geral, os biodiesels obtidos a partir da misturas quaternárias do óleos (OPM, OSJ, OAG e OBB) apresentaram melhores PI

que os biodiesels obtidos de cada tipo de óleo separadamente, com exceção do biodiesel de babaçu.

5.5 Propriedades de fluxo

5.5.1 Comportamento reológico e viscosidade cinemática

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 mostram o comportamento reológico dos óleos, misturas quaternárias e os biodiesels estudados neste trabalho, respectivamente.

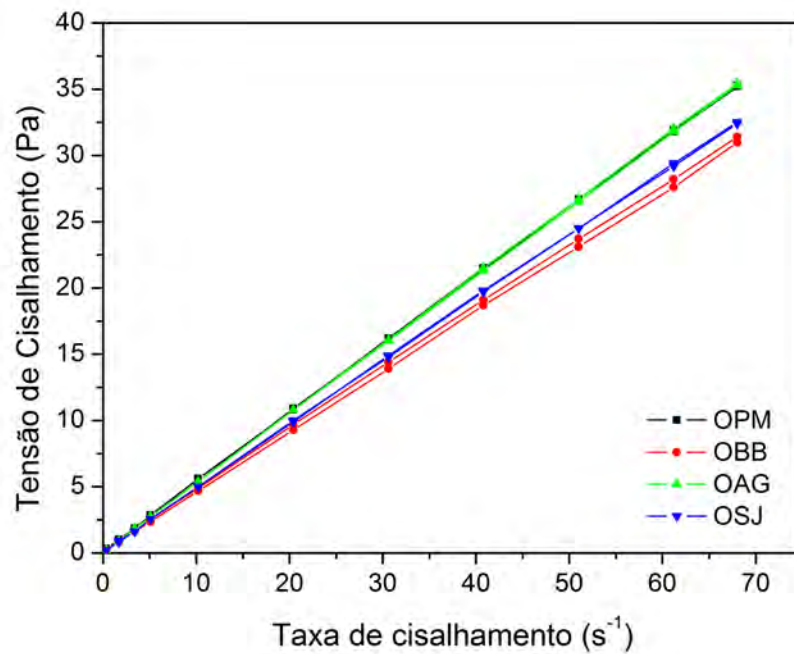


Figura 5.20: Curvas do comportamento reológico das amostras dos óleos OPM, OSJ, OAG e OBB.

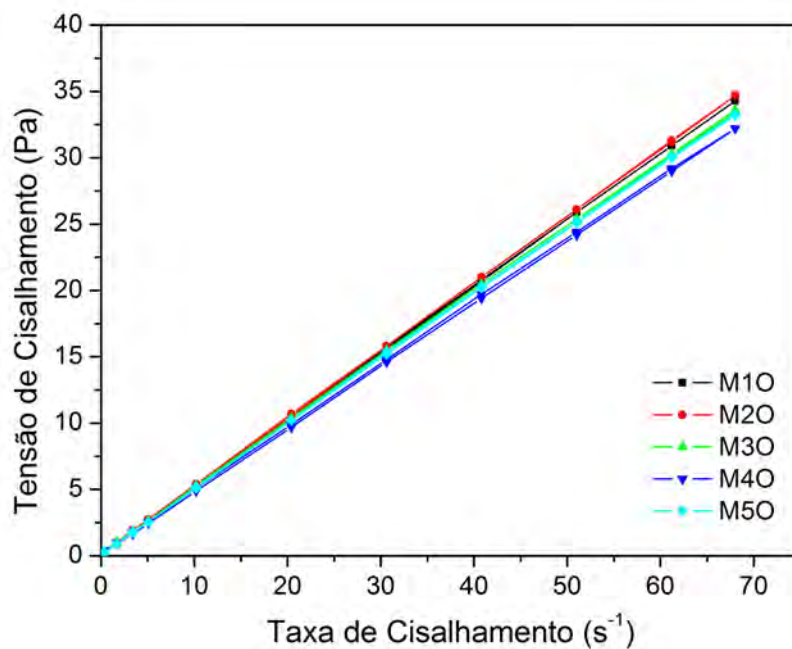


Figura 5.21: Curvas do comportamento reológico das misturas quaternárias.

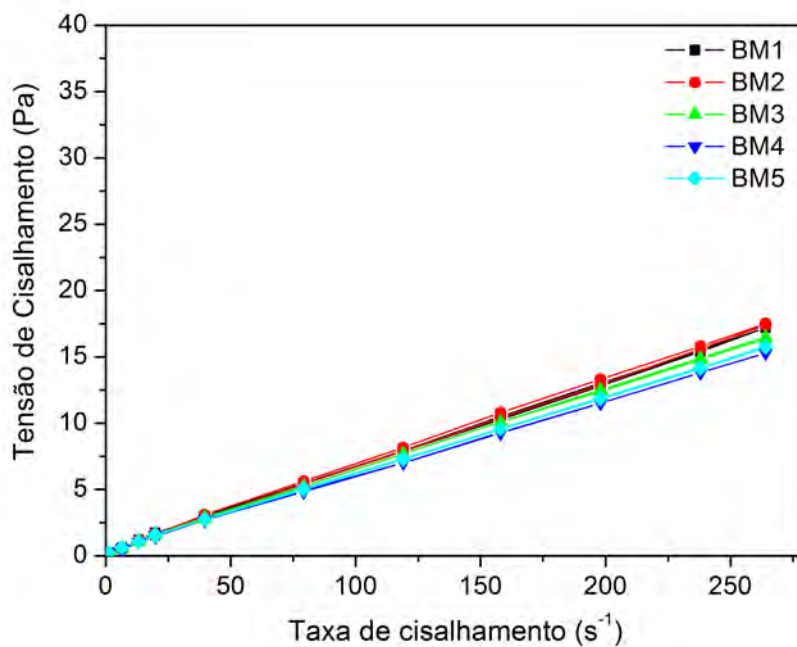


Figura 5.22: Curvas do comportamento reológico das amostras de biodiesel.

A análise das Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 mostra que os óleos, misturas e biodiesels apresentam comportamento newtoniano, uma vez que a relação entre tensão de

cisalhamento e taxa de cisalhamento (deformação) é linear, ou seja, independente da taxa de cisalhamento aplicada, a uma determinada pressão e temperaturas, a viscosidade das amostras permaneceram constantes. Além disso, verifica-se que os biodiesels apresentaram menor inclinação das retas. Isso implica que eles apresentam menor viscosidade absoluta quando comparados aos óleos e misturas quaternárias, pois após a transesterificação as moléculas de ésteres, biodiesel, possuem maior movimento translacional que os triacilglicerídeos originais. Os resultados descritos são corroborados pelos dados dispostos na literatura, os quais descrevem que os óleos e biodiesels apresentam comportamento newtoniano e que o biodiesel é menos viscoso (FRANCO e NGUYEN, 2011).

Na Figura 5.23 são apresentados os valores de viscosidade absoluta e cinemática dos óleos e misturas quaternárias.

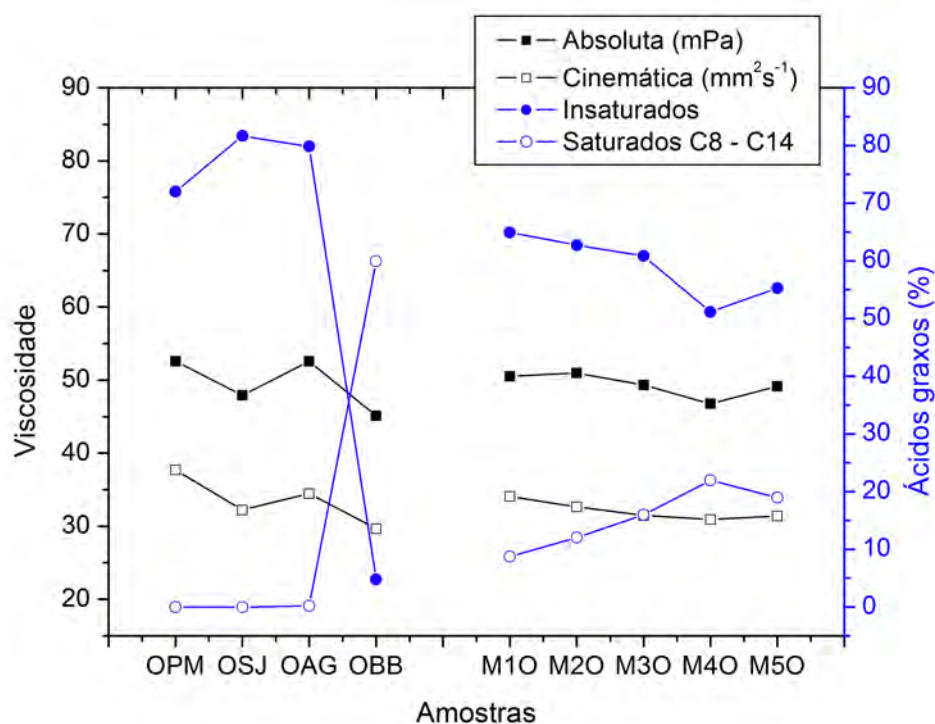


Figura 5.23: Viscosidades absoluta e cinemática dos óleos OPM, OSJ, OAG, OBB e das misturas quaternárias.

Os óleos que apresentaram as menores viscosidades foram o OSJ e o OBB. Duas variáveis diferentes foram as responsáveis por esses resultados: a primeira (teor de insaturados) propiciou menores viscosidades ao OSJ e a segunda (teor de saturados, com cadeias de C8 a C14) propiciou baixa viscosidade ao OBB.

Para as misturas quaternárias, Figura 5.23, pode-se observar que a amostra M4O foi a que apresentou menor viscosidade, apesar de possuir menor teor de ácidos graxos insaturados. Logo, pode-se inferir que esse comportamento é atribuído ao teor de ácidos graxos de cadeias curtas presentes nesta amostra. Vários pesquisadores estudaram a viscosidade cinemática de diferentes óleos. SILVA encontrou uma viscosidade cinemática de $34,84 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ para o óleo de babaçu (SILVA, 2010), enquanto PRAMANIK encontrou uma viscosidade cinemática de $52,76 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ para o óleo de pinhão manso (PRAMANIK, 2003) e MARTINS e colaboradores encontraram para o óleo de algodão uma viscosidade cinemática de $32,7 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ (MARTINS *et al.*, 2011). De forma geral, as viscosidades dos óleos e misturas quaternárias obtidas neste trabalho estão em concordância com os valores citados na literatura.

Os resultados das viscosidades absolutas das amostras de biodiesel estão apresentados na Figura 5.24.

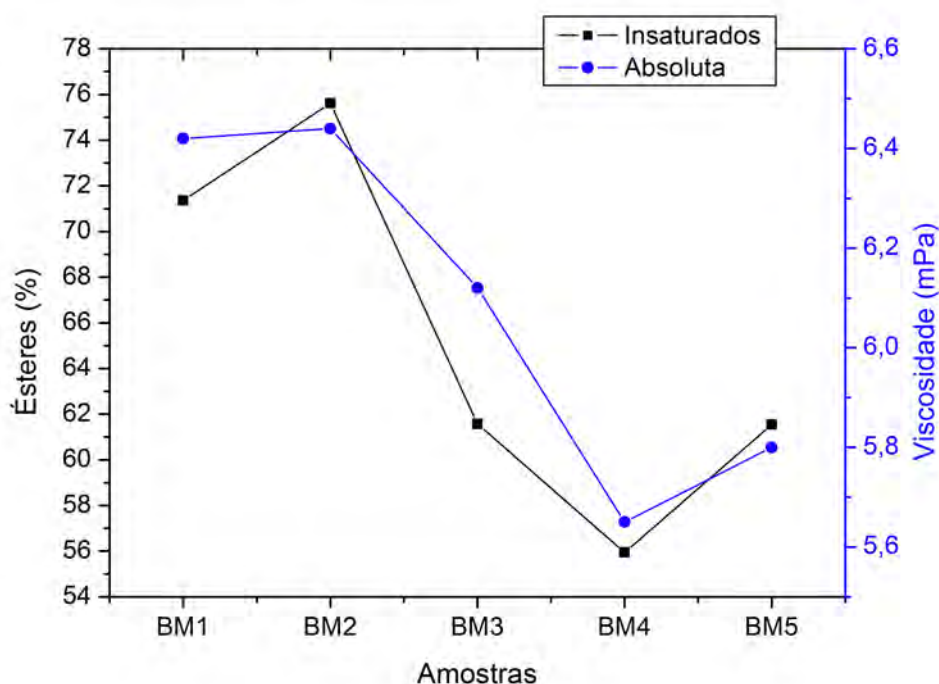


Figura 5.24: Comparação da viscosidade absoluta das amostras de biodiesel com o teor de ésteres insaturados.

A amostra que apresentou menor viscosidade absoluta foi a BM4, amostra oriunda da mistura quaternária M4O, que também apresentou a menor viscosidade absoluta. Como

a viscosidade absoluta depende da taxa de cisalhamento empregada e esta depende da distancia entre as camadas do fluido, ou seja, quanto mais empacotadas estiverem as moléculas de ésteres, menor será a viscosidade. Assim, a amostra que contiver menor grau de ésteres insaturados apresentará menor viscosidade, visto que os ésteres insaturados, sobretudo os que possuem duas e três ligações duplas, possuirão uma maior impedimento estérico, dificultando o empacotamento das moléculas, conforme Figura 5.25.

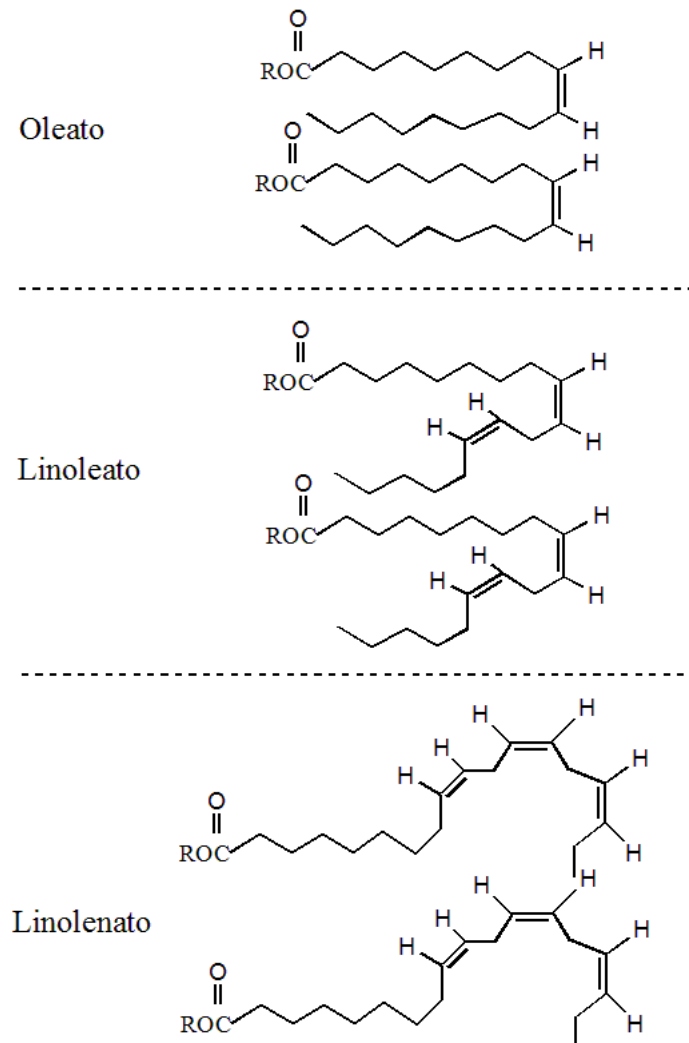


Figura 5.25: Empacotamento dos ésteres oleato, linoleato e linolenato.

BOSHUI e colaboradores estudaram a viscosidade absoluta do biodiesel metílico de soja em diferentes temperaturas e concluíram que o aumento na temperatura influencia positivamente na viscosidade, pois a 20°C a viscosidade foi de 6,64 mPa e de 5,53 mPa a 30°C (BOSHUI *et al.*, 2010).

Os resultados das viscosidades cinemática das amostras de biodiesel estão apresentados

na Figura 5.26.

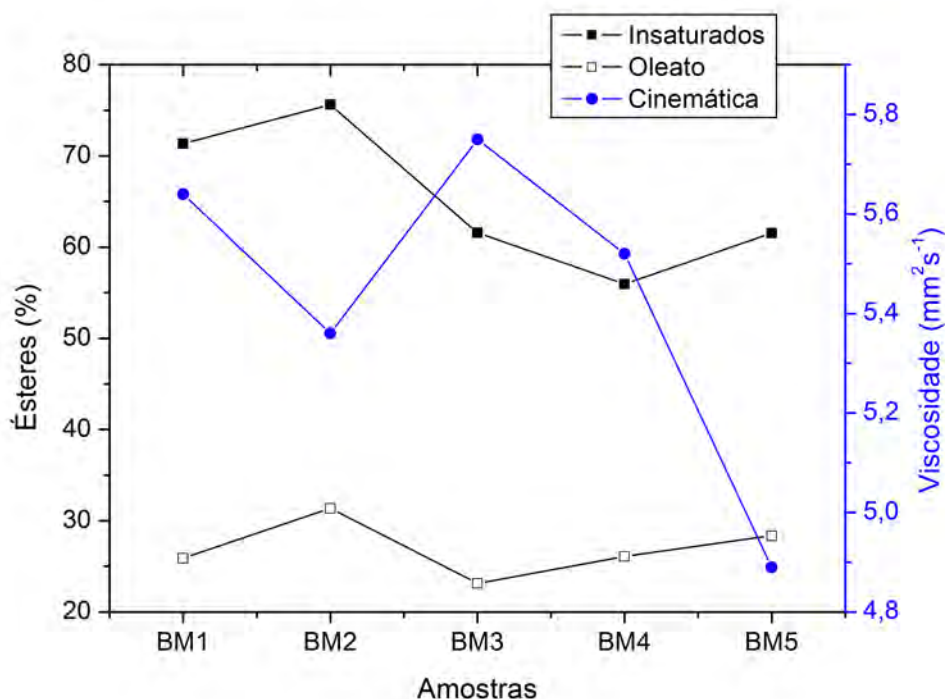


Figura 5.26: Comparação da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel com os teores de ésteres insaturados e oleatos.

Analisando a viscosidade cinemática das amostras de biodiesel, pode-se observar que ao contrário da viscosidade absoluta a amostra que apresentou menor viscosidade cinemática foi a BM5 seguida da BM2. A variável que mais contribuiu para este resultado foi o teor dos ésteres oleatos e não o teor de insaturação total, conforme Figura 5.26. Os ésteres oleato, por possuírem apenas uma ligação dupla tendem a ter um melhor empacotamento que os ésteres com duas e três insaturações, conforme relatado anteriormente.

Muitos pesquisadores descrevem a viscosidade de biodiesels obtidos individualmente de cada tipo óleo utilizado neste trabalho. NOGUEIRA Jr. e colaboradores mediram a viscosidade cinemática do biodiesel metílico de babaçu ($3,18 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$), soja ($4,67 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$) e algodão ($3,99 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$) (NOGUEIRA Jr. *et al.*, 2010). Enquanto a viscosidade cinemática encontrada, por TEIXEIRA e colaboradores para o biodiesel de soja foi de $4,89 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Para o biodiesel de pinhão manso, TIWARE e colaboradores encontraram um valor de $4,80 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ (TIWARE *et al.*, 2011) e RASHID e colaboradores encontraram um valor de $4,07 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ para o biodiesel de algodão (RASHID

et al., 2009). De acordo com esses resultados, os valores de viscosidade cinemática dos biodiesels obtidos a partir das misturas quaternárias foram ligeiramente superiores aos encontrados na literatura para os biodiesels obtidos dos óleos separadamente.

5.5.2 Fluxo em baixas temperaturas

As temperaturas do ponto de névoa e fluidez dos óleos OPM, OSJ, OAG, OBB e das misturas quaternárias estão dispostas na Figura 5.27.

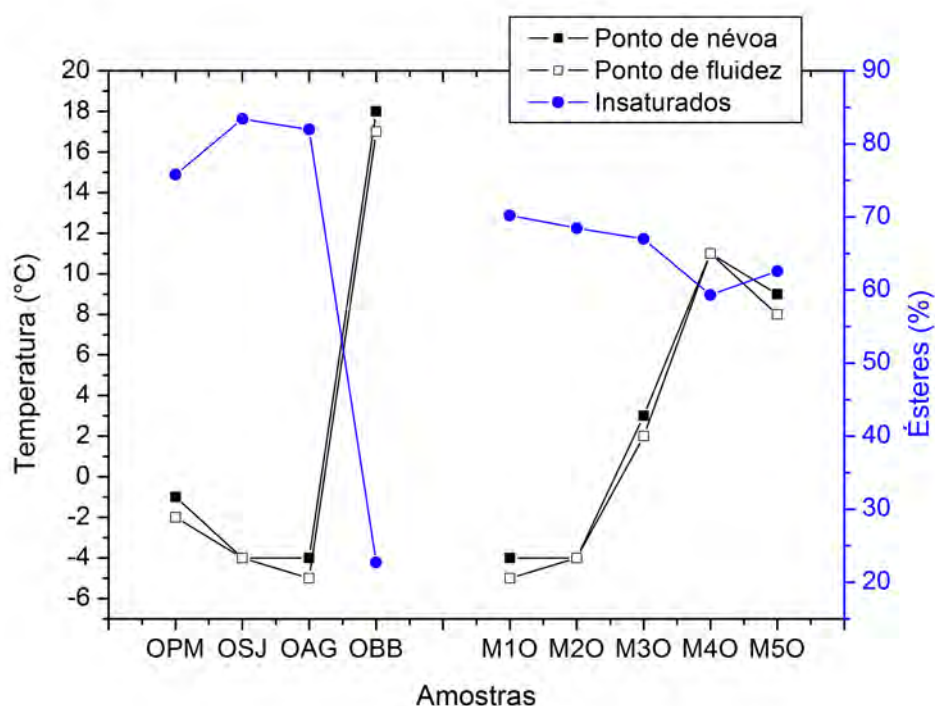


Figura 5.27: Temperatura do ponto de névoa e fluidez em função do grau de insaturação dos óleos OPM, OSJ, OAG, OBB e das misturas quaternárias.

Ao observar a Figura 5.27, pode-se notar que as amostras de óleos que apresentaram os melhores valores foram OSJ e OAG, e dentre as misturas quaternárias as tiveram os melhores valores foram M10 e M20. O fator que influenciou predominantemente sobre as propriedades de fluxo foi o grau de insaturação, pois ao contrário das viscosidades absoluta e cinemática, as amostras com maiores grau de insaturação apresentaram menores pontos de névoa e fluidez, devido a dificuldade de empacotamento das cadeias graxas impostos pelos ângulos formados na cadeia pela presença das ligações duplas. Já a amostra OBB juntamente com a amostra M40 (maior percentagem de OBB), por serem composta

predominantemente de ácidos graxos de cadeia curta, apresentaram os piores pontos de névoa e fluidez. Ácidos e ésteres graxos de cadeia curta tendem a formar cristais em temperaturas mais altas, por conseguinte, maior será o ponto de névoa e fluidez.

Na Figura 5.28 estão dispostos os valores das temperaturas do ponto de névoa e fluidez das amostras de biodiesel.

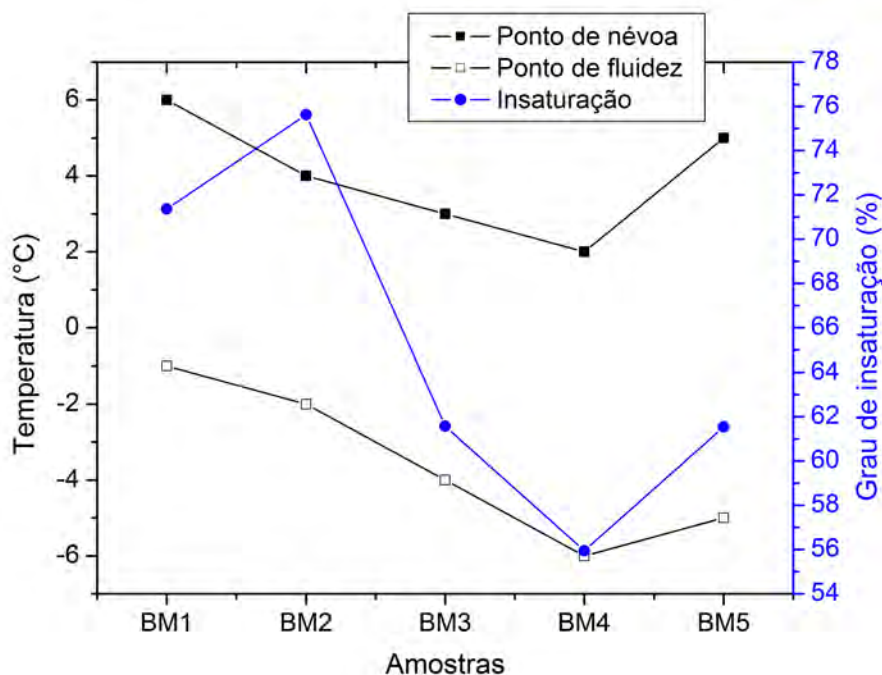


Figura 5.28: Temperatura do ponto de névoa e fluidez em função do grau de insaturação das amostras de biodiesel.

Para as amostras de biodiesel, Figura 5.28, pode-se notar que os valores de ponto de névoa e fluidez não foram influenciados pelo grau de insaturação, pois a amostra BM4, apesar de possuir menor porcentagem de ácidos graxos insaturados, foi a que teve os menores pontos de névoa e fluidez.

Neste caso, os menores valores de ponto de névoa e fluidez para a amostra BM4 pode ser atribuído a menor porcentagem dos ésteres palmitato (C16:0) e araquidato (C20:0), conforme Figura 5.29.

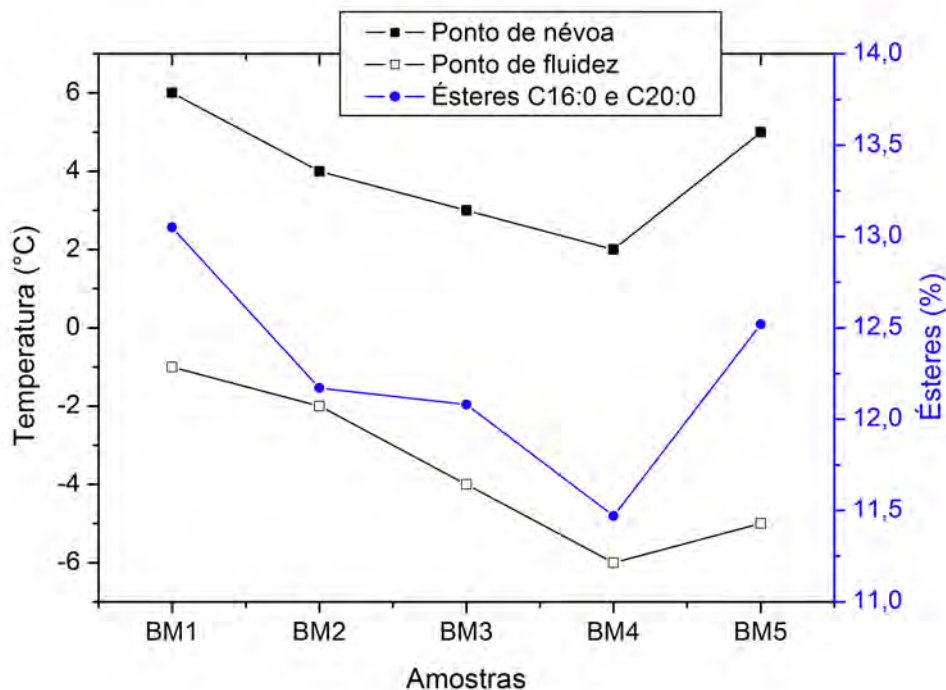


Figura 5.29: Temperatura do Ponto de névoa e fluidez em função da porcentagem dos ésteres palmitato e araquidato, das amostras de biodiesel.

Os ésteres palmitato e araquidato possuem conformação linear e uma grande área superficial, isso possibilita que as interação intermolecular (forças de Van der Waals) sejam mais efetivas, resultando assim em baixos pontos de fusão (palmitato - 62,9°C e araquidato - 75,4°C). Logo, as amostras que possuem maior porcentagem destes dois ésteres apresentaram os maiores pontos de névoa e fluidez, neste caso as amostras BM1 e BM5.

BOSHUI e colaboradores estudaram as propriedades de fluxo a frio do biodiesel metílico de soja, bem como a influencia de alguns compostos como anticongelante. O ponto de fluidez encontrado para esse biodiesel foi de -1 °C. Além disso, esses pesquisadores concluíram que a adição de compostos anticongelante melhora essa propriedade, sendo que o melhor resultado foi encontrado quando se adicionou 0,3% de copolímeros Ester-olefina, OECP (BOSHUI *et al.*, 2010). O ponto de fluidez do biodiesel de pinhão manso foi estudado por TIWARI e colaboradores. O valor encontrado foi de 2°C (TIWARI *et al.*, 2007). Enquanto, RASHID e colaboradores encontraram um valor de 6°C para o biodiesel de algodão (RASHID *et al.*, 2009). Logo, pode-se notar que os valores de ponto de fluidez

encontrados para os biodiesels obtidos das misturas quaternárias foram melhores que os dados descritos na literatura. Sendo assim, nota-se que essa propriedade de fluxo a frio foi melhorada, ao misturar óleos, com características diferentes, para então sintetizar o biodiesel.

Outra propriedade relevante para atestar a qualidade do biodiesel, sobretudo em regiões de clima temperado, é o ponto de entupimento de filtro a frio. De acordo com a Figura 5.30, pode-se observar que a presença dos ésteres linoleato e linolenato influenciou positivamente o ponto de entupimento de filtro a frio das amostras de biodiesel.

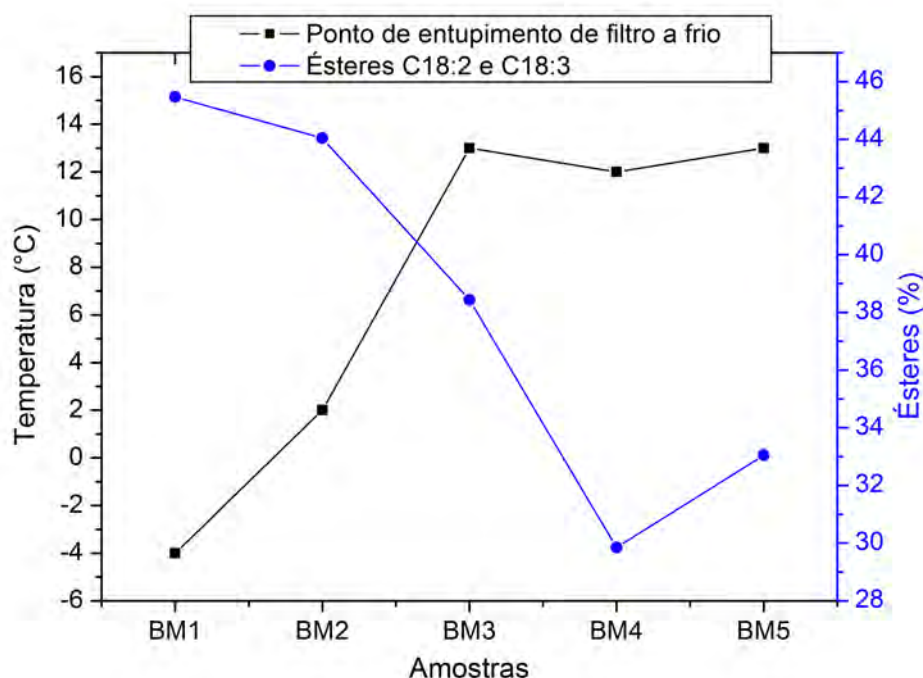


Figura 5.30: Temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio em função da porcentagem dos ésteres linoleato e linolenato, nas amostras de biodiesel.

As amostras BM1 e BM2 apresentaram os menores valores de ponto de entupimento de filtro a frio. Este comportamento é atribuído à dificuldade de empacotamento das moléculas desses ésteres devido ao impedimento estérico imposto pela presença das ligações duplas, Figura 5.25. A Figura 5.30, também mostra que apesar das amostras BM3, BM4 e BM5 terem apresentado os maiores valores de entupimento de filtro a frio, estes ainda estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP, que é de 19°C.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Através dos resultados, conclui-se que os ácidos graxos predominantes na composição química no OPM foi o oleico (43,01%), no OBB foi o láurico (26,51%) e no OAG e OSJ foi o linoleico (50,89 e 53,19%), respectivamente. Os perfis cromatográficos das misturas quaternárias e biodiesels revelaram uma heterogeneidade de ácidos e ésteres graxos. O grau de insaturação decresceu na seguinte ordem: M1O > M2O > M3O > M5O > M4O, para as misturas e BM2 > BM1 > BM3 > BM5 > BM4 para os biodiesels. Outra conclusão relevante é que a metodologia empregada na obtenção dos biodiesels foi eficiente e pode diminuir os custos de produção, uma vez que o excesso de metanol empregado na síntese foi de apenas 12% e todas as amostras de biodiesel apresentaram rendimentos em massa superiores a 99% e em ésteres superiores a 98%. Dentre as amostras de óleos o OAG e OBB foram os que apresentaram a menor e maior estabilidade térmica, respectivamente. Dentre as misturas quaternárias conclui-se que a adição do OBB foi primordial para aumentar a estabilidade térmica. As amostras M4O e M5O e BM1 e BM2 foram as mais estáveis termicamente para misturas e biodiesels, respectivamente. A perda de massa para os biodiesels ocorreu em três principais etapas, sendo a maior perda na 1ª etapa, cerca de 80,0%. Este comportamento é um indicativo de que durante a combustão destes biodiesels em um motor de ciclo a diesel não ocorreriam problemas de volatilização dos mesmos.

De acordo com os valores de PI, conclui-se que o óleo que apresentou maior estabilidade oxidativa foi o OBB e o menos estável foi o OAG, em PDSC, Petro-OXY e Rancimat.

Conclui-se ainda que os valores de IO calculados teoricamente e experimentalmente apresentaram variação, mas a tendência de estabilidade foi mantida, e decresceu na seguinte ordem: $M4O > M5O > M3O > M2O > M1O$. Essa ordem de estabilidade oxidativa foi mantida quando as misturas foram analisadas pelos métodos PDSC, Petro-OXY e Rancimat, com exceção da amostra M1O que apresentou maior estabilidade oxidativa quando analisada por PDSC. Portanto, o cálculo de IO nos dá um indicativo de qual amostra apresentará maior estabilidade. Com relação ao fluxo de calor liberado durante a análise em PDSC, conclui-se que a quantidade de energia liberada diminui à medida que a porcentagem de OBB aumenta na mistura. As amostras BM4 e BM5 tiveram maior PI no PDSC, Petro-OXY e Rancimat.

Conclui-se também que os óleos, misturas e biodiesels apresentam comportamento newtoniano. As amostras que apresentaram as menores viscosidades absoluta e cinemática foram o OSJ, OBB, M4O para óleos e misturas. O biodiesel BM4 teve menor viscosidade absoluta e BM5 menor viscosidade cinemática. As amostras OBB e M4O apresentaram os maiores ponto de névoa e fluidez. A amostra BM1 apesar de possuir maiores ponto de névoa e fluidez, foi a que apresentou menor ponto de entupimento de filtro a frio. Além, concluiu-se que todas as propriedades estão intimamente ligadas à composição química de ácidos graxos presentes nas amostras. Por fim, verificou-se que é possível corrigir a estabilidade oxidativa do biodiesel sem a necessidade da adição de antioxidantes, pois três amostras (BM3, BM4 e BM5) apresentaram um PI acima do determinado pela ANP e considerando o equilíbrio entre todas as propriedades aqui analisada, a amostra que melhor se apresentou foi a BM3.

BIBLIOGRAFIA

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH, V. P.; AERTS, R.; MUYS, B., Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, v. 32: p. 1063-1084, 2008.

ALBUQUERQUE, G. A., Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*), João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de mestrado, 2006.

ALÉM DE ECONOMIA. Brasil é o 2º produtor de bicompostíveis do mundo. Disponível em: <http://www.alemdeeconomia.com.br/blog/?p=2761>. Acessado em janeiro de 2011.

ANAND, K.; RANJAN, A. and MEHTA, P.S. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. *Energy Fuels*, v. 24: p. 664-672, 2010.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N0 7, de 19 de 03 de 2008.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), v.19: p. 353-380, 2001.

ARAÚJO, S. V.; LUNA, F. M. T.; ROLA Jr., E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. *Fuel Processing Technology*, v. 90: p. 1272-1277, 2009.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Viscosities and Densities of Binary and Ternary Blends of Palm Oil + Palm Biodiesel + Diesel Fuel at Different Temperatures. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 55: p. 504-507, 2010.

BERCHMANS, J. H.; HIRATA, S., Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, v. 99: p. 1716-1721, 2008.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 105: p. 735-741, 2003.

BOSHUI, C; YUQUI, S; Jianhua, F; Jiu, W; Jiang, W. Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel. *biomass and bioenergy*, v. 34: p. 1309-1313, 2010.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*, v. 86(16): p. 2596-2602, 2007.

CALAND, L. B.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Preparation and Study of Bimetallic Compounds Efficiency in the Synthesis of Biodiesel Fuel. *Catalysi Letter*, v 128: p. 392-400, 2009.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois. www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf, acessado em maio de 2012.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. *Fuel* (Guildford), v. 88: p. 738-743, 2009.

CAVALCANTI, E.; TOMACHUK, C. R.; ARAÚJO, F. DEL VALLE L.; FERRAZ, O., MARQUES, L. G. C. Controle da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja através de mistura de aditivos antioxidantes. In: *II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL*, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G., Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11(5): p. 964-975, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, v. 97: p. 643-646, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.

Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras. *Química Nova*, v. 23(4): p. 531-537, 2000.

DANTAS , M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS , A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO , N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M. ; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA , A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*, v. 90: p. 773-778, 2011.

DARMANYAN, A. P.; JENKS, W. S. Charge-Transfer Quenching of Singlet Oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ by Amines and Aromatic Hydrocarbons. *The Journal Physical Chemistry*, v.102: p.7420-7426, 1998.

DEMAN, J.M.; DEMAN, L. Automated AOM test for fat stability. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 61(3): p. 534-536, 1984.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. and ALMEIDA, M. F. Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality. *Energy & Fuels*, v. 22: p. 3889-3893, 2008.

DUNN, R. O. Analysis of Oxidative Stability of Metyl Soyate by Pressurized Differential Scanning Calorimetry. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 43(5): p. 1203-1208, 2000.

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

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC). *American Society of Agricultural Engineers*, v. 49(5): p. 1633-1641, 2006.

ENCINAS, M. V.; LEMP. E.; LISSI, E. A. Interaction of singlet oxygen

O₂(1?g) with aliphatic amines and hydroxylamines. *Journal of the Chemistry Society, Perkin Transaction*, v. 2(8): p. 1125-1227, 1987.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70(1), p. 1-15, 1999. FARIAS, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG E DTA. *Eclética Química*, v. 27: p. , 2002.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, v. 27, São Paulo, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A. Biodiesel de soja- Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28(1): p. 19-23, 2005a.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO A. Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Scientia Agricola* (Piracicaba, Brazil), v. 62(3): p. 291-295, 2005b.

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

FOOTE, C. S.; DAKPASU, A. A.; LIN, J. W. P. Chemistry of Singlet Oxygen. Mechanism the Sensitized Photooxidation of Enamines. *Tetrahedron Letters*, v. 14: p. 1247-1250, 1975.

FOOTE, C. S. Definition of type I and Type II photosensitized oxidation. *Photochemistry and Photobiology*, v. 54, p. 659, 1991.

FRANCO, Z; NGUYEN, Q.D. Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends. *Fuel*, v. 90: p. 838-843, 2011.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W. E.; BESSLER, T. R. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: V. Photosensitized oxidation. *Lipids*, v. 14(12): p. 961-967, 1979.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology*, v. 4(7): p. 220-225 , 1993.

FREIRE, L. M. S.; BICUDO, T. C.; ROSENHAIM, R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BOTELHO, J. R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FERNANDES Jr., V. J. and SOUZA, A. G. Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 96: p. 1029-1033, 2009.

FREITAS, S. M. de. Biodiesel à base de óleo de soja é a melhor alternativa para o Brasil? *Informações Econômicas*, SP, v. 34(1): p. 86-89, 2004.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92(5): p. 405-416, 2001.

GALVÃO, L. P. F. de C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 159 f., 2007.

GALVÃO, L. P. F. C.; SANTOS, A. G. D.; BARBOSA, M. N.; GONDIM, A. D.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA L et al. Comparative study of oxidative stability

of sunflower and cotton biodiesel through PDSC. *J Therm Anal Calorim.* DOI: 10.1007/s10973-011-1411-2.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86: p. 1097-1107, 2005.

GONDIM, A. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; SANTOS, A. G. D.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA, L.; FERNANDES JR., V. J. Determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão etílico aditivado com -tocoferol - comparação entre o método de rancimat e P-DSC. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 25 a 28 de Abril de 2010 - São Pedro - SP - Brasil

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. Biodiesel e sua Sustentabilidade. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010>. Acessada em fevereiro de 2011.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 363: p. 1-10, 2009.

INGENDO, A. Aumento da Estabilidade na Armazenagem do Biodiesel com Baynox e Baynox Plus. *Revista Biodiesel*, v. 11: p. 14-17, 2007.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. G. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*. v. 140: p. 77-85, 2008.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14: p. 667-678, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal Stability of biodiesel and its blends: A

review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15: p. 438-448, 2011.

JOSHI, H.; MOSER, B. R.; TOLER, J.; SMITH, W. F.; WALKER, T. Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and bioenergy*, v. 35: p. 3262-3266, 2011.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*, v. 89: p. 2483-2489, 2010.

KAPILAN, N.; ASHOUK BABU, T. P and REDDY, R. P. Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability. *International Journal of ChemTech Research*, v. 1(2): p. 278-282, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. Editora *Edgard Blücher*, São Paulo - SP, 2006.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88: p. 669-677, 2007.

KODALI, R. D. Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53: p. 7649-7653, 2005.

KOWALSKI, B. Evaluation of the Stability of Some Antioxidants for Fat Based Foods. *Thermochimica Acta*, v.177: p. 9-14, 1990.

LAUBLI, M. W.; BRUTTEL, P. A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd. 12-57) and the Rancimat method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 63(6): p. 772-795, 1986.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCH, C. C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel*, v. 85: p. 867-870, 2006.

LIMA, I. J. E.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Propriedades termofísicas da polpa de umbu. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v. 1: p. 31-42, 2003.

LIPÍDEOS. <http://pt.scribd.com/doc/56384606/Aula-Lipdeos-Ndice-de-Iodo-Saponificao-2009>. Acessada em maio de 2012.

LISSI, E. A.; ENCINAS, M. V.; LEMP, E.; RUBIO, M. A. Singlet Oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ bimolecular process. Solvent and compartmentalization effects. *Chemical Reviews*, v. 93: p. 699-723, 1993.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSZKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. *Thermochimica Acta*, v. 331(1): p. 79-86, 1999.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32(6): p. 1596-1608, 2009.

LUNA, F. M. T.; ROCHA, B. S.; ROLA JR., E. M.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. *Industrial Crops and Products*, v. 33(3): p. 579-583, 2011.

MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos "Ênfase na Indústria de Petróleo", Rio de Janeiro : *Interciência*, 2002.

MARTINEZ, G. R.; MEDEIROS, M. H. G.; DI MASCIO, P. Utilização de endoperóxidos de derivados de naftaleno como fontes químicas de oxigênio singlete em sistemas biológicos. *Química Nova*, v. 23(5): p. 686-689, 2000.

MARTIN, M. L. J.; GEO, V. E.; PRITHVIRAJ, D. Effect of diesel addition on the performance of cottonseed oil fuelled DI diesel engine. *Energy and Environment*, v. 2(2): p. 321-330, 2011.

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

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy Fuels*, v. 24: p. 690-698, 2010.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10: p. 248-268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., SERRA, T. M., BARBOSA, D. C and WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy Fuels*, v. 21(6): p. 3746-3747, 2007.

MITTELBACH, M.; SCHOBER, S. The Influence of Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80: p. 817-823, 2003.

MIYAMOTO, S. Hidroperóxidos de lipídeos como fonte biológica de oxigênio singlete: estudos com marcação isotópica, espectrometria de massa e luminescência. 2005. 199 p. Tese (doutorado) - Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOSER, B. R. Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel. *Energy Fuels*, v. 22: p. 4301-4306, 2008.

MOSER, B. R. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 86: p. 699-706, 2009.

MOSER, B. R. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. *Renewable Energy*, v. 36: p. 1221-1226, 2011.

MOSER, B.R.; ELLER, F.J.; TISSEAST, B.H.; GRAVETT, A. Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Osage Orange (*Maclura pomifera*) Oil and Evaluation as Biodiesel. *Energy Fuels*, v. 25: p. 1869-1877, 2011b.

MUNIZ, L. Produção de biodiesel no Brasil deve crescer 50% em 2010. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/ministerio-agricultura-avancos-mercado-biodiesel-300910.htm>, acessado em janeiro de 2011.

NEFF, W. E., SELKE, E., MOUNTS, T. L., RINSCH, E. N., ZEITOUN, M. A. M. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 69(2): p. 111-118, 1992.

NEUMANN, A.; JEBENS, T.; WIEMBICKI, V. A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels. *American Laboratory*, v. 40: p. 22-23, 2008.

OCHOCKA, R. J., WESOLOWSKI, M., LAMPARCZYK, H. Thermal analysis supported by principal component analysis of essential oil samples. *Termochimica*

Acta, v.173: p. 199-210, 1990.

OETTERER, M.; REGITANO-d' ARCE, M. A. B.; SPOLO, M. H. F., Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos., editora *Manole LTDA*, Baurueri-São Paulo, 2006.

ÓLEOS VEGETAIS E O ESTRESSE TÉRMICO. Disponível em: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/180.pdf. Acessado em novembro de 2011.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado. Rio de Janeiro. *IX CBE*, v. 4: p. 17 - , 2002.

OLIVEIRA, M. S. Caracterização parcial das reações de fotooxidação e eletrooxidação do dipiridamol e das subunidades de hemoglobina extracelular. 2008. Tese (doutorado) - Departamento de Química, Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo Carlos, 2008.

OZCANLI, M; SERIN, H. Evaluation of soybean/canola/palm biodiesel mixture as an alternative diesel fuel. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 70: p. 466-470, 2011.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, v. 88: p. 1302-1306, 2009.

PETROOXY: A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF OXIDATION STABILITY OF DIESEL-FUELS, BIO-DIESEL AND BIO-DIESEL-BLENDS. Disponível em : <http://www.petrotest.com/media/en/98-1510-Oxidation-Stability-PetroOXY.pdf>, acessada em março de 2012.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N.

M.; TORRES E. A.; LOPES, W. A.; PERREIRA, P. A. P. and ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16(6B): p. 1313-1330, 2005.

PHAN, A. N., PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, v. 87: p. 3490-3496, 2008.

POSADAZ, A.; BLASUTTI, A.; CASALE, C.; SANZ, J.; AMAT-GUERRI, F.; GARCIA, N. A. Rose Bengal-Sensitized Photooxidation of the Dipeptides L-Tryptophyl-LPhenylalanine, L-Tryptophyl-L-Tyrosine and L-Tryptophyl-L-Tryptophan: Kinetics, Mechanism and Photoproducts. *Photochem. Photobiol.*, v.80: p. 132-138, 2004.

PRAMANIK, K. Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy*, v. 28: p. 239-248, 2003.

RAGIT, S.S.; MOHAPATRA, S.K.; KUNDU, K.; GILL, P. Optimization of neem methyl ester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute. *Biomass and bioenergy*, v. 35: p. 1138-1144, 2011.

RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C. e JAYARAJ, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy*. v.30, p: 1789-1800, 2005.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidante utilizando em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 4(29): p. 755-760, 2006.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials in biodiesel properties. *Bioresource Technology*, v. 100: p. 261-268, 2009.

RASHID, U; ANWAR, F; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*, v. 90: p. 1157-1163, 2009.

REDA, S. Y; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, v. 27, 2007.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R. Determinação do Índice de Iodo e da Massa Molecular dos Etil-Ésteres de Ácidos Graxos do Biodiesel de Algodão por RMN de H1. www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/24.pdf, Acessado em junho de 2012.

REZENDE, D. R., SOUZA, L. F., NUNES, D. E. B. M. R., ZUPPA, T. O., ANTONIOSI FILHO, N. R. Caracterização de ácidos graxos e triacilglicerídeos de óleos vegetais com potencial econômico de produção de biodiesel na Região Centro-Oeste. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, v. 1, 2006.

RODRIGUES F, M. G. Cardanol e eugenol modificados - Uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 122 f., 2010.

RODRIGUES F, M. G., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G., BICUDO, T. C., SILVA, M.C.D., SINFRÔNIO, F. S. M. and VASCONCELOS, A. F. F. Antioxidative Properties of Hydrogenated Cardanol for Cotton Biodiesel by PDSC and UV/VIS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97(2): p. 605-609, 2009.

RODRIGUES, J. A. E.; CARDOSO, F. P. Correlating Chemical Structure and Physical Properties of vegetables oil Esters. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 83: p. 353-357, 2006.

RONSEIN, G. E. Oxidação do triptofano pelo oxigênio molecular no estado singlete [O₂(¹?g)]: estudos mecanísticos envolvendo marcação isotópica, espectrometria de massa e quimiluminescência. 2008. Tese (doutorado) - Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, da Universidade de São Paulo, 2008.

ROSENHAIM, R. "Avaliação das Propriedades Fluido-Dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) do Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura Usado". João Pessoa - PB. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

SANTOS, N. A., SANTOS, J. R. J., SINFRÔNIO, F. S. M., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., ANTONIOSI FILHO, N. R., FERNANDES Jr., V. J. and SOUZA, A. G. Thermo-Oxidative Stability and Cold Flow Properties of Babassu Biodiesel by PDSC and TMDSC Techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97(2): p. 611-614, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Brazilian Chemists Society*, v. 9(1): p. 199-210, 1998.

SCHWEITZER, C., SCHMIDT, R. Physical Mechanism of Geration and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chemical Reviews*, v. 103: p. 1685-1757, 2003.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDRA, P. D. Phenolic Antioxidants. *Food Science and Nutrition*, v. 32(1): p. 67-103, 1992.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, v. 402: p. 1-18, 2003.

SILVA, R. B.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; LIMA, J. R. O. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils A new route for biodiesel syntheses. *Bioresource Technology*, v. 99: p. 6793-6798, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, L. K. T.; CARVALHO, F. C.; GONDIM, A. D.; ALBUQUERQUE, M. H. O.; FERNANDES Jr., V. J. Estudo da estabilidade oxidativa em blends de biodiesel de girassol e mamona por rancimat e P-DSC. *VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, São Pedro - SP - Brasil, 2010.

SILVA, F.C; CAVALCANTE, K. S. B.; LOUZEIRO, H.C; MOURA, K.R.M; MACIEL, A.P; SOLEDADE, L.E.B; SOUZA, A.G. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. *Eclética Química*, v. 35(1): p. 47-54, 2010.

SOLOMONS, G.T.W. Química Orgânica. 6ª edição. Rio de Janeiro, 1996.

SOUZA, A.G.; DANTAS H.J.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES, V. J. Jr.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEXEIRA, L. S. G e NOVÁK, CS. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 90(3): p. 945-949, 2007.

STAVINOHA, L. L.; KLINE, K. S. Em Report, Oxidation Stability of Methyl Soyates- Modified ASTM D 5304 and D 6186 for Biodiesel B100; U.S. Army, TACOM, TARDEC, National Automotive Center: Warren, 2001.

STRAIGHT, R. C.; SPIKES J. D. Photosensitized oxidation of biomolecules. In Singlet O₂, Vol. 4 (Edited by A. A. Frimer), p. 91. CRC Press, Boca Raton,

1985.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETT, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. *Química Nova*, v. 30(8): p. 2068-2071, 2007.

TANG, H.; GUZMAN, R. C.; SIMON, Ng KY and SALLEY, S. O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel. *Energy Fuels*, v. 24: p. 2028-2033, 2010.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, v. 87: p. 2286-2295, 2008.

TEIXEIRA, L. S. G.; COUTO, M. B.; SOUZA, G. S.; FILHO, M. A.; ASSIS, J. C. R.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA, J. S. R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and bioenergy*, v. 34: p. 438-441, 2010.

TIWARI, A.K; KUMAR, A; RAHEMAN, H. Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, v. 31: p. 569-575, 2007.

VASCONCELOS, A. F. F., DANTAS, M. B., LIMA, A. E. A., SILVA, F. C., CONCEIÇÃO, M. M., SANTOS, I. M. G., SOUSA, A. G. Compatibilidade de Misturas de Biodiesel de Diferentes Oleaginosas. *Revista Biodiesel*, v. 11, 2006.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method

and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, v. 85: p. 623-632, 2004.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environmental Science & Technology*, v. 34: p. 933-939, 2000.

WAN NIK, W. B.; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. *Energy Conversion and Management*, v. 46: p. 2198-2215, 2005.

WAYNICK, J. A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, 2005. disponível em <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/39096.pdf>

WESOLOWSKI, M.; ERECINSKA, J. Thermal analysis in quality assessment of rapeseed oils. *Thermochimica Acta*, v.323: p. 137-143, 1998.

APÊNDICE A

ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS NO CG-EM

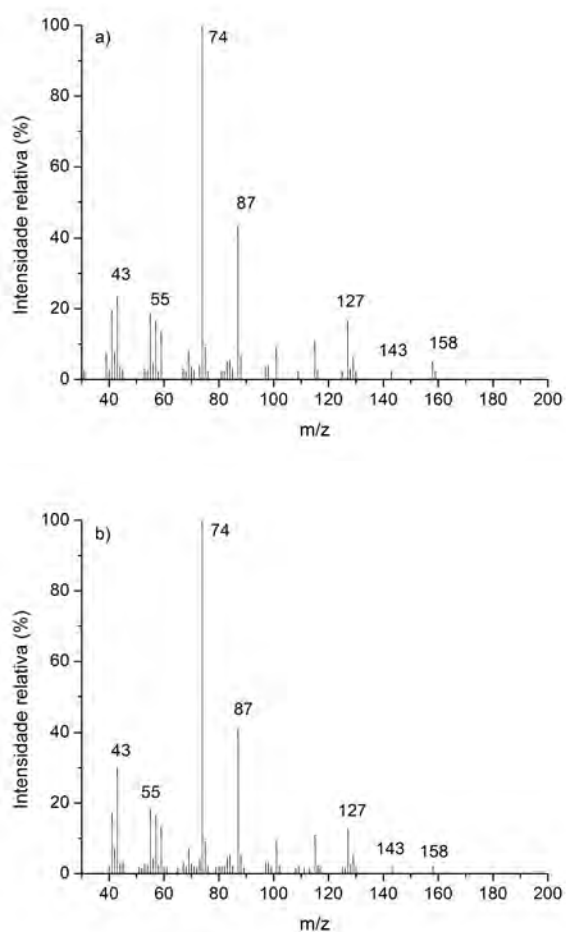


Figura A.1: Espectro de massa do éster caprilato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

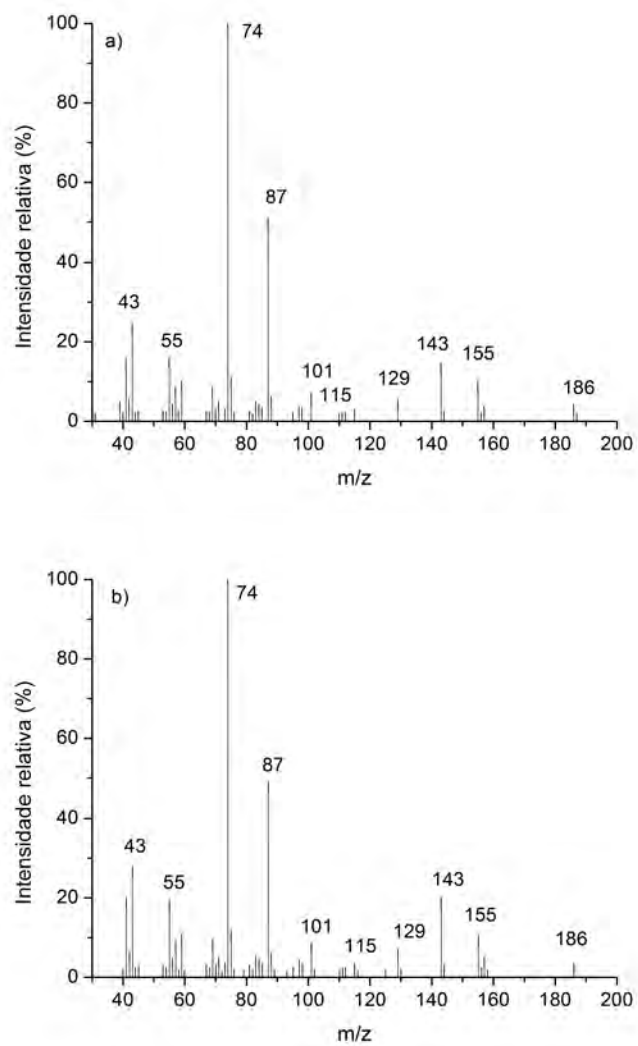


Figura A.2: Espectro de massa do éster caprato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

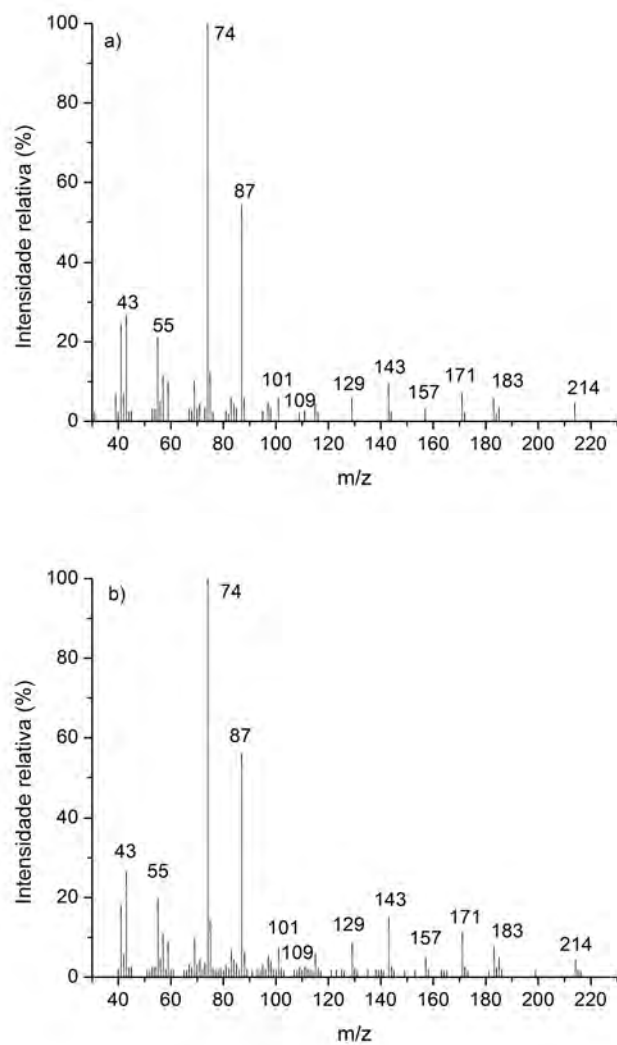


Figura A.3: Espectro de massa do éster laurato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

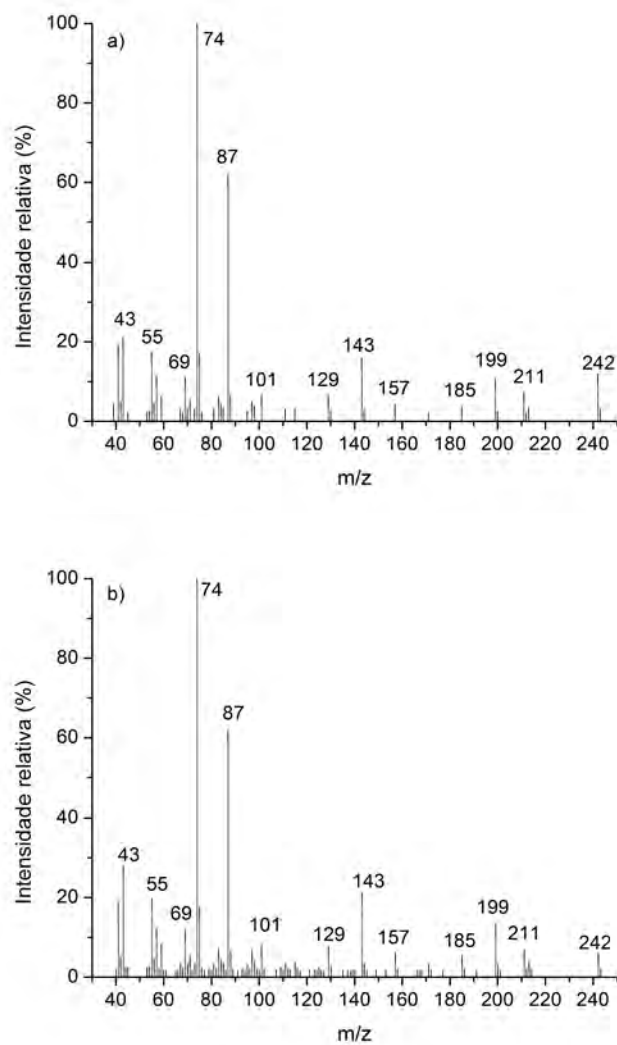


Figura A.4: Espectro de massa do éster miristato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

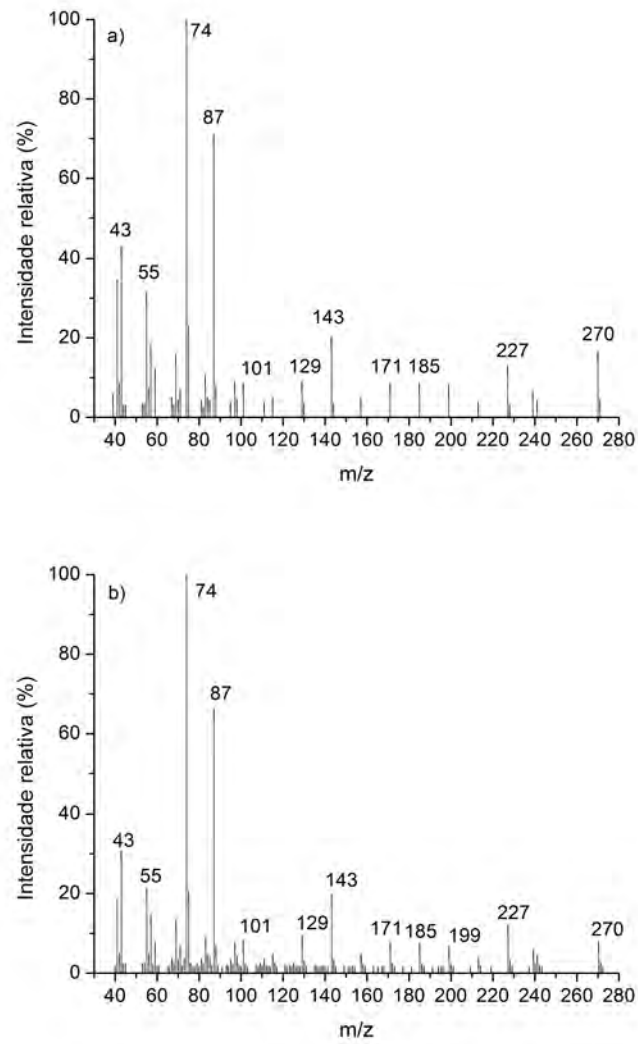


Figura A.5: Espectro de massa do éster palmitato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

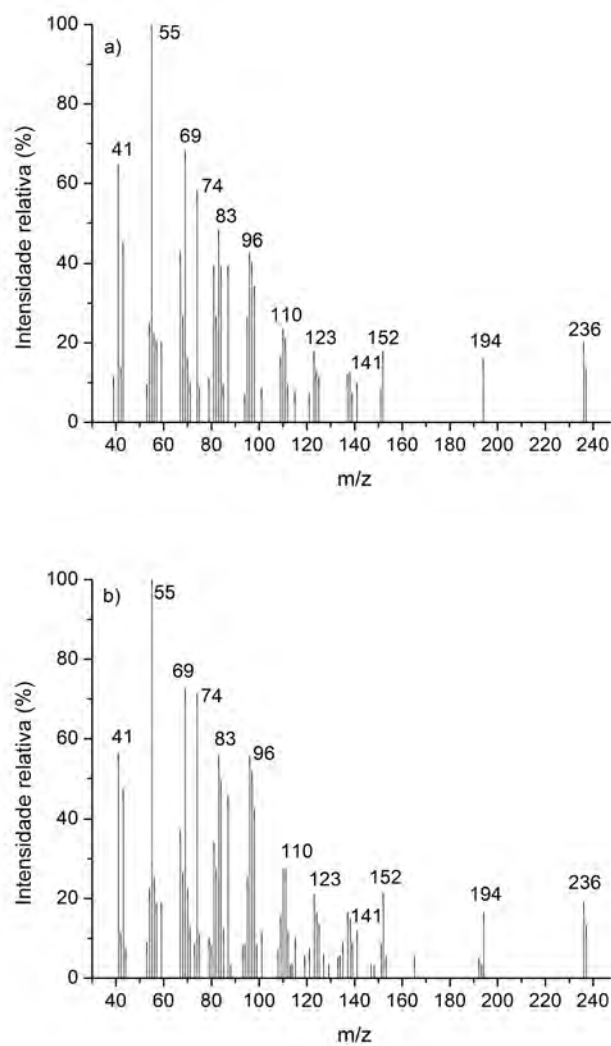


Figura A.6: Espectro de massa do éster palmitoleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

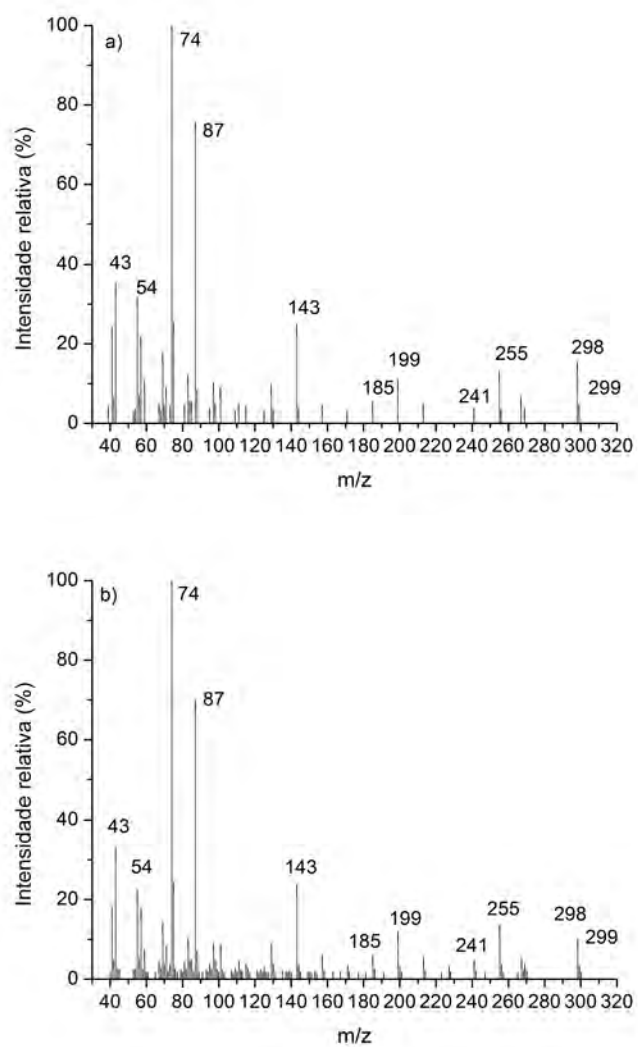


Figura A.7: Espectro de massa do éster estereato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

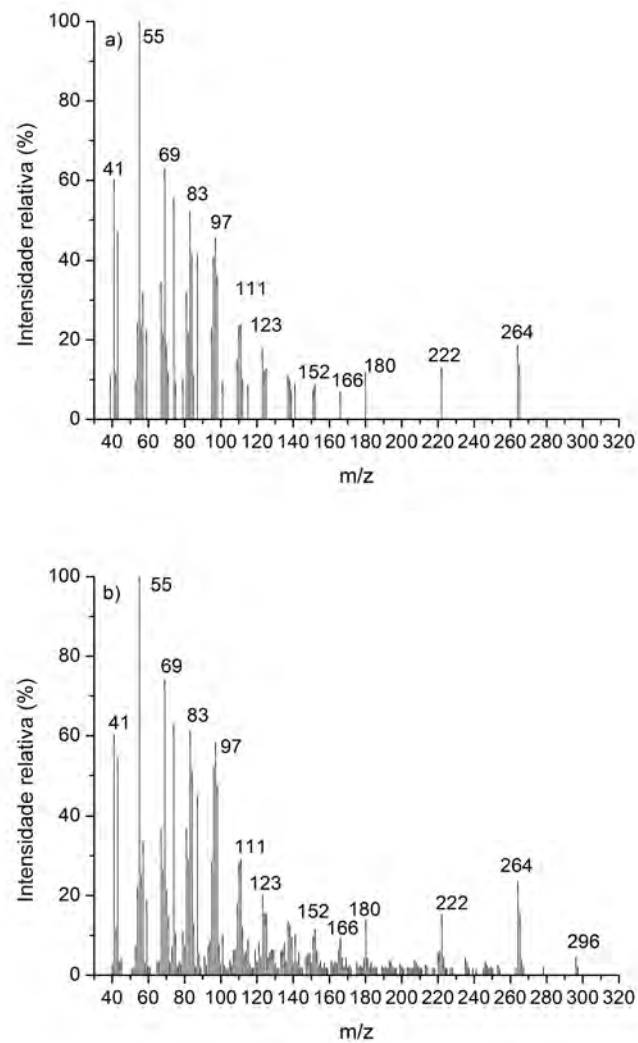


Figura A.8: Espectro de massa do éster oleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

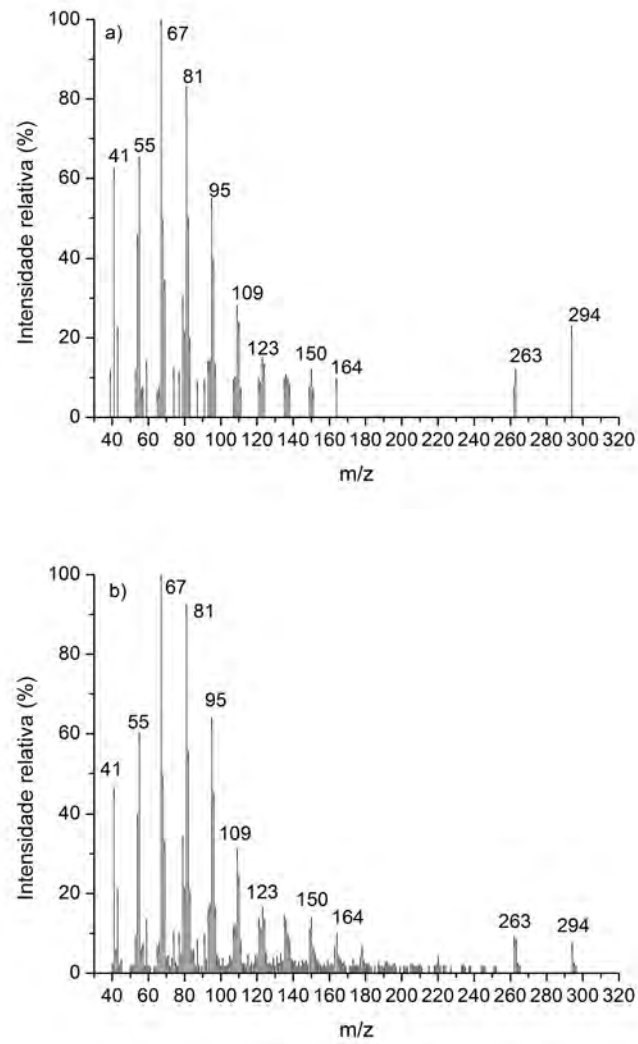


Figura A.9: Espectro de massa do éster linoleato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

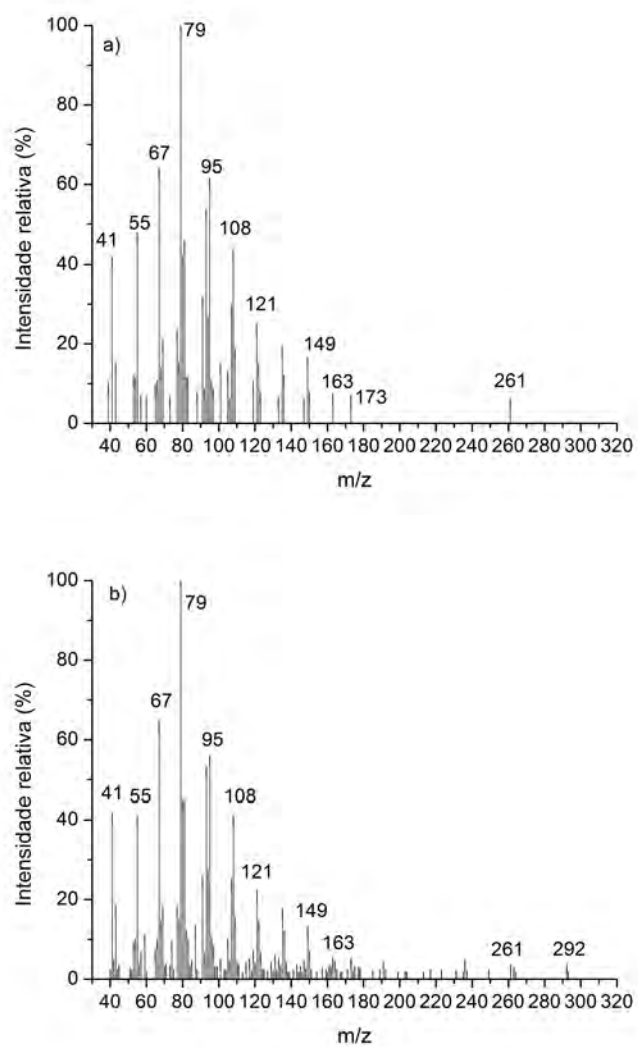


Figura A.10: Espectro de massa do éster linolenato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

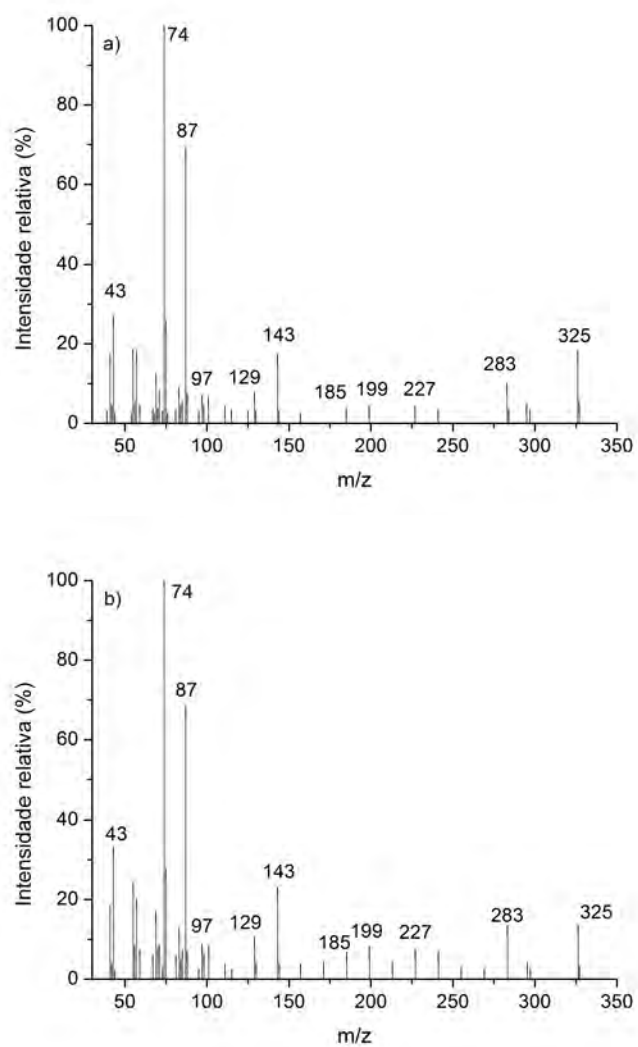


Figura A.11: Espectro de massa do éster araquidato de metila. a) padrão do software; b) amostra.

APÊNDICE B

CROMATOGRAMAS

B.1 Óleos

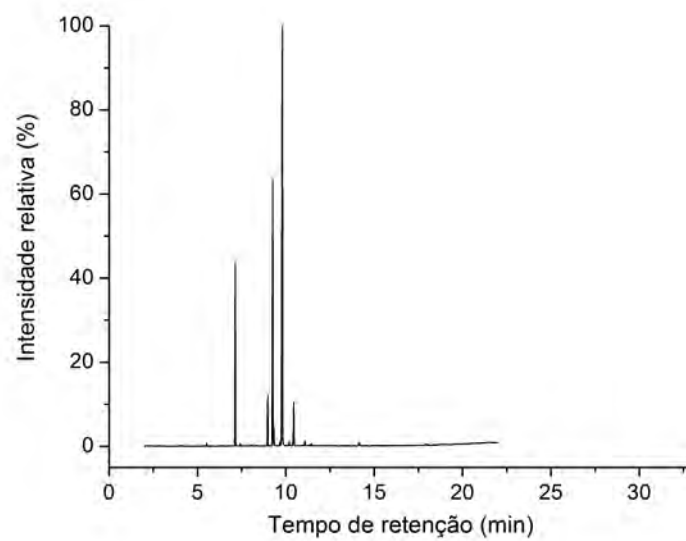


Figura B.1: Cromatograma da amostra do óleo de algodão, OAG.

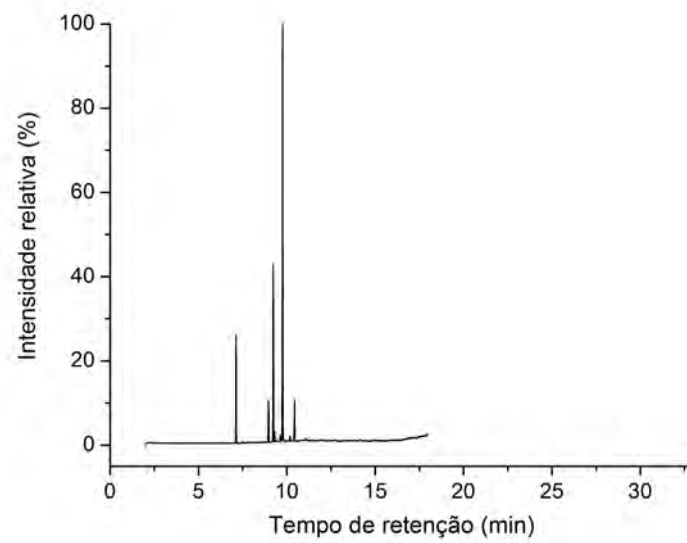


Figura B.2: Cromatograma da amostra do óleo de soja, OSJ.

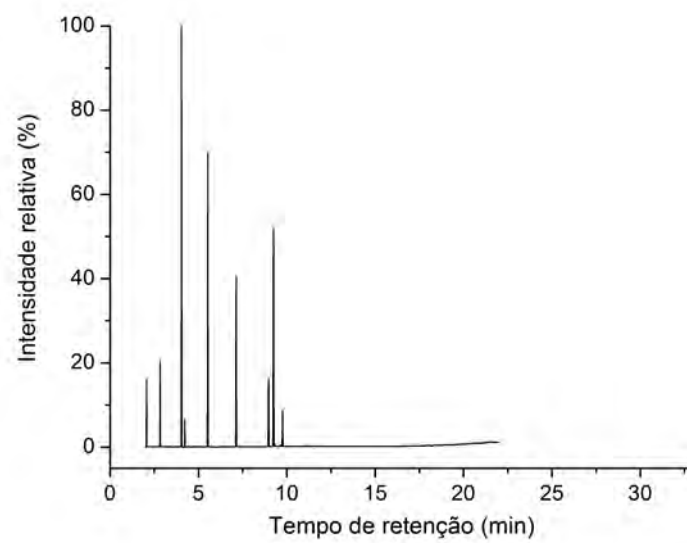


Figura B.3: Cromatograma da amostra do óleo de babaçu, OBB.

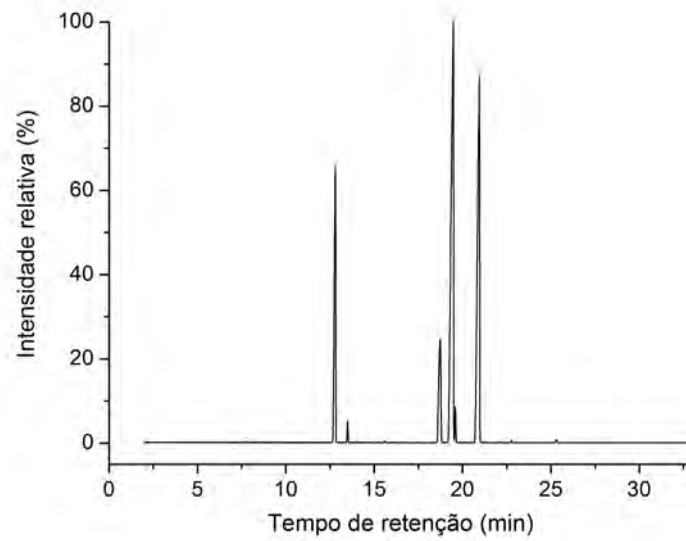


Figura B.4: Cromatograma da amostra do óleo de pinhão manso, OPM.

B.2 Misturas quaternárias

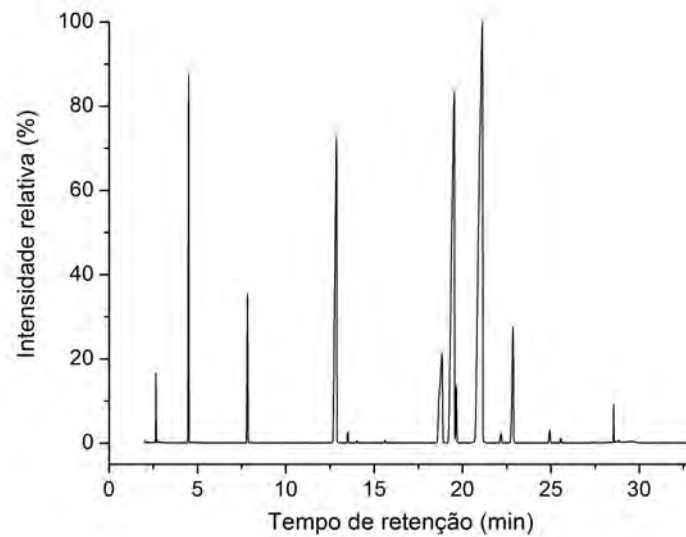


Figura B.5: Cromatograma da amostra da mistura quaternária M10 na proporção de 16,67OPM + 33,33OSJ + 33,33OAG + 16,67OBB, % m/m.

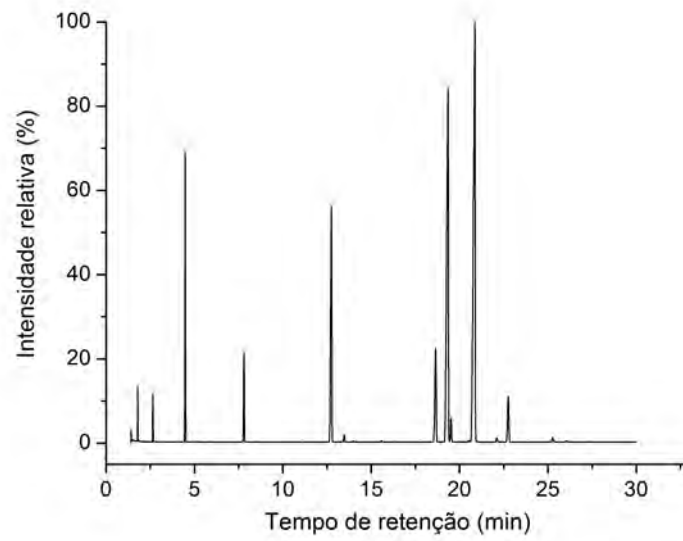


Figura B.6: Cromatograma da amostra da mistura quaternária M2O na proporção de 33,33OPM + 33,33OSJ + 16,67OAG + 16,67OBB, % m/m.

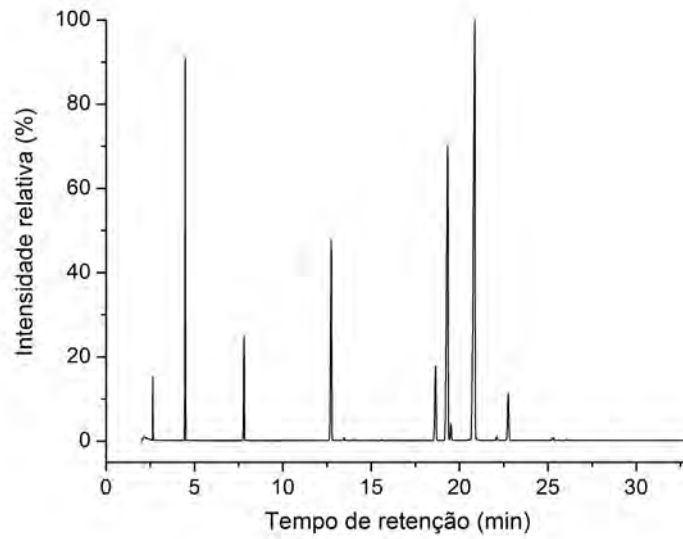


Figura B.7: Cromatograma da amostra da mistura quaternária M3O na proporção de 14,29OPM + 42,86OSJ + 14,29OAG + 28,56OBB, % m/m.

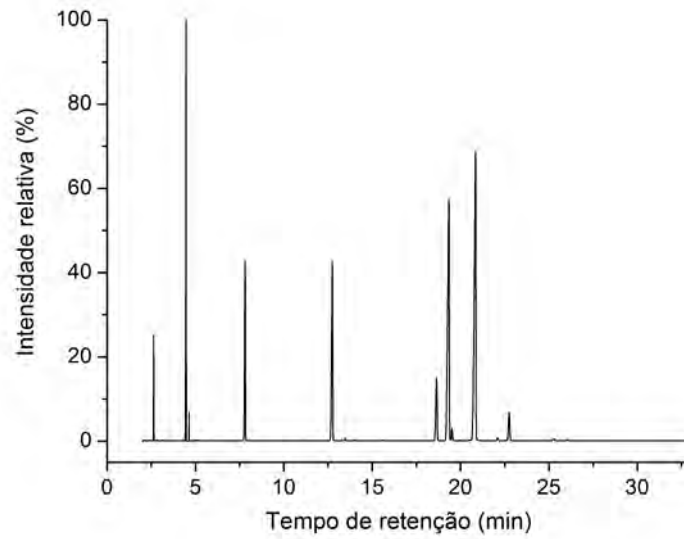


Figura B.8: Cromatograma da amostra da mistura quaternária M4O na proporção de 12,50OPM + 25,00OSJ + 12,50OAG + 50,00OBB, % m/m.

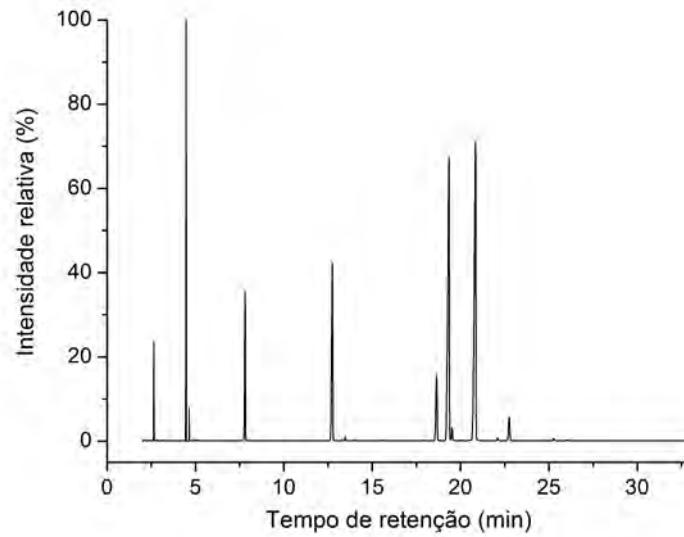


Figura B.9: Cromatograma da amostra da mistura quaternária M5O na proporção de 22,22OPM + 22,22OSJ + 11,11OAG + 44,45OBB, % m/m.

B.3 Biodiesels

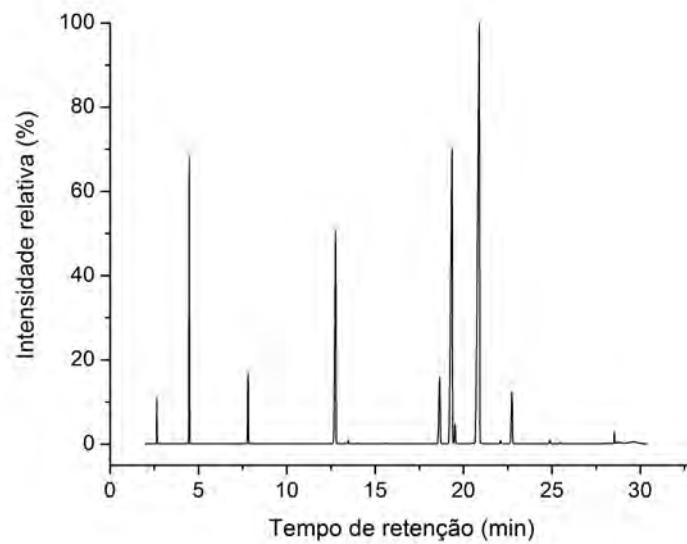


Figura B.10: Cromatograma da amostra do biodiesel BM1, obtido da amostra M1O.

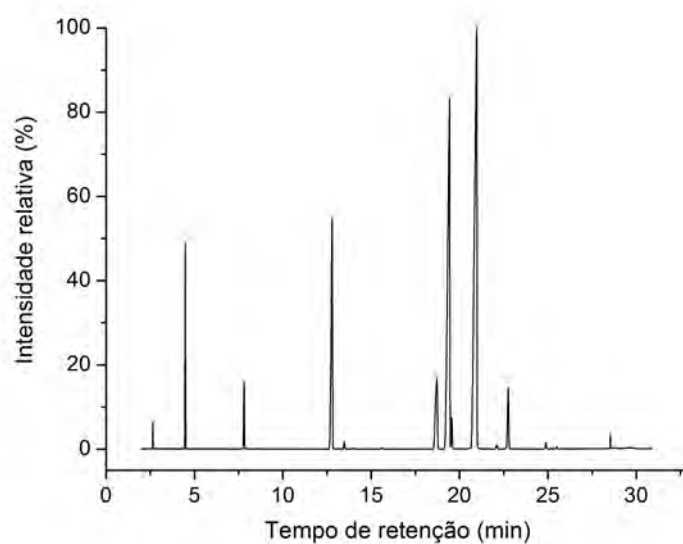


Figura B.11: Cromatograma da amostra do biodiesel BM2, obtido da amostra M2O.

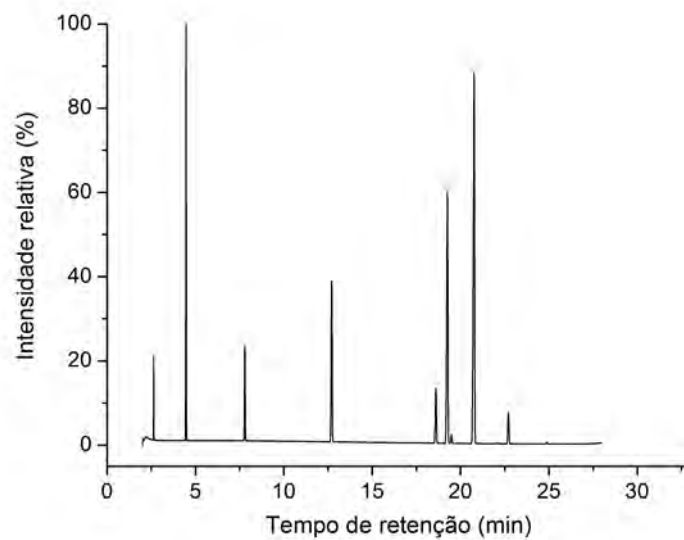


Figura B.12: Cromatograma da amostra do biodiesel BM3, obtido da amostra M3O.

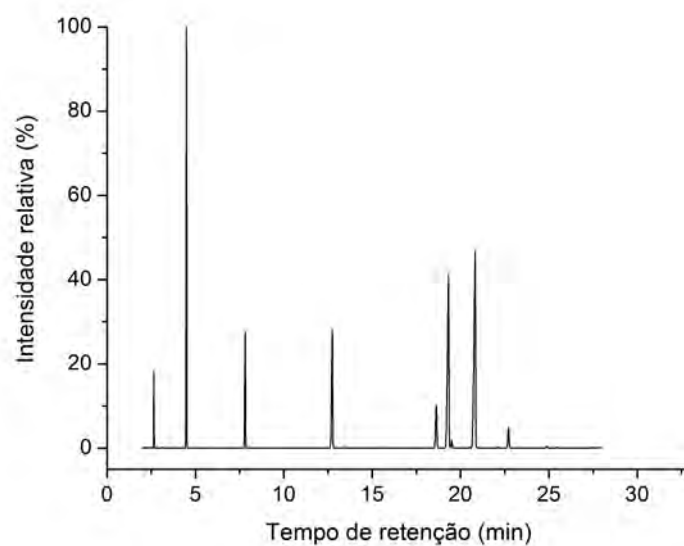


Figura B.13: Cromatograma da amostra do biodiesel BM4, obtido da amostra M4O.

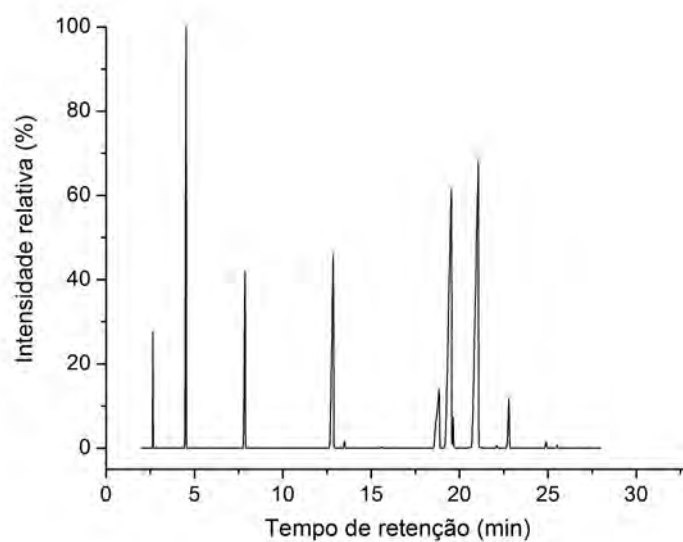


Figura B.14: Cromatograma da amostra do biodiesel BM5, obtido da amostra M5O.