

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da Estabilidade Termo-oxidativa de Biodiesel por
Rancimat, PetroOXY e Termogravimetria**

Raíssa Bolzan Marinho

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2012**

Raíssa Bolzan Marinho

**Estudo da Estabilidade Termo-oxidativa de Biodiesel por
Rancimat, PetroOXY e Termogravimetria**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos

**VITÓRIA
2012**

Estudo da Estabilidade Termo-oxidativa de Biodiesel por Rancimat, PetroOXY e Termogravimetria

Raíssa Bolzan Marinho

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 28/03/2012 por:

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Sandro José Greco
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dr^a. Camila N. Costa Corgozinho
Universidade Federal de Minas Gerais

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M338e Marinho, Raíssa Bolzan, 1986-
Estudo da estabilidade termo-oxidativa de biodiesel por Rancimat, PetroOXY e Termogravimetria / Raíssa Bolzan Marinho. – 2012.

94 f. : il.

Orientador: Reginaldo Bezerra dos Santos.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Biodiesel. 2. Estabilidade. 3. Termogravimetria. 4. Rancimat. 5. PetroOXY. I. Santos, Reginaldo Bezerra dos. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho aos meus pais, Marinho e Eliana, e ao meu noivo Romenigue pelo amor, incentivo e paciência nos momentos necessários.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte maior de inspiração, motivação e sabedoria, a quem sempre recorri buscando forças nos momentos difíceis dessa empreitada.

A minha mãe pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas, por me mostrar que eu era capaz, mesmo nos momentos de cansaço e falta de entusiasmo, e pela preocupação com meu bem-estar durante a realização desse trabalho. Ao meu pai pelo exemplo de competência, ética e dedicação e a minha irmã pela companhia nas madrugadas de estudo.

Ao meu noivo pelo carinho e compreensão, por escutar pacientemente meus desabafos e tolerar meus momentos de mau humor.

Ao professor Reginaldo, pela orientação, amizade e confiança no meu trabalho.

A Tia Ivone, Lara, Tia Beth, Tia Lelena e mamãe pela ajuda nos finais de semana descascando as sementes utilizadas nos experimentos.

Ao Embrapa Clima Temperado pelo fornecimento das sementes de tungue.

A Verônica e aos colegas do LABPETRO/DQUI – UFES pela realização de algumas análises de caracterização físico-química.

A Marcela da Universidade Federal de São Carlos pelos realização das análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, Camila do Laboratório de Ensaio de Combustíveis do DQUI – UFMG pelos ensaios de Rancimat, Sander da ICR3 Científica pelas análises de PetroOXY ao professor Álvaro pela colaboração com as análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A Vinicius Celante pela paciência e colaboração e a Rodrigo Vieira, Maicon, Thieres, Emanuele, Esther e Isaac que de alguma forma tiveram sua contribuição nesse trabalho.

A todos os colegas do mestrado e aos alunos do Laboratório de Química Orgânica, em especial a Rodrigo Matiello pela amizade, pelas sugestões e pela ajuda na realização dos experimentos.

E aos meus amigos e familiares que, mesmo distantes, sempre se alegraram com minhas vitórias.

A todos agradeço intensamente.

“O sábio não se exhibe, e por isso brilha. O sábio não se faz notar, e por isso é notado. O sábio não se elogia, e por isso tem mérito. E, porque não está competindo, ninguém no mundo pode competir com ele.”

Lao Tsé

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia no Brasil referente ao ano de 2010.....	19
Figura 2. Estrutura geral de um triacilglicerídeo.....	20
Figura 3. Sementes de pinhão manso.....	23
Figura 4. Sementes de nabo forrageiro.....	25
Figura 5. Sementes de tungue.....	26
Figura 6. Equação geral para transesterificação de triacilglicerídeos.....	27
Figura 7. Mecanismo da reação de transesterificação de triacilglicerídeos em meio alcalino para produção de biodiesel.....	30
Figura 8. Posições alílicas e bis-alílicas em moléculas insaturadas.....	31
Figura 9. Formação de hidroperóxidos durante a auto-oxidação do metil linolenato.....	33
Figura 10. Estágios da auto-oxidação de ésteres de ácidos graxos em função do tempo.....	34
Figura 11. Representação esquemática do funcionamento do Rancimat.....	36
Figura 12. Representação esquemática do funcionamento do PetroOXY.....	37
Figura 13. Curva de pressão em função do tempo obtida pelo método PetroOXY...38	
Figura 14. Representação esquemática de uma termobalança.....	39
Figura 15. Curva TG/DTG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em três etapas.....	40
Figura 16. Curvas TG isotérmicas (A) e gráfico de Arrhenius (B).....	41
Figura 17. Sistema usado no tratamento térmico das amostras de biodiesel.....	52
Figura 18. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de pinhão manso.....	57
Figura 19. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de nabo forrageiro.....	58
Figura 20. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de tungue.....	58
Figura 21. Atribuições dos deslocamentos químicos de hidrogênios de triacilglicerídeos e ésteres metílicos.....	60
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H do biodiesel de pinhão manso.....	61

Figura 23. Espectro de RMN ¹ H do biodiesel soja.....	61
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H do biodiesel de nabo forrageiro.....	62
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H do biodiesel de tungue.....	62
Figura 26. Estruturas químicas do α -linolenato e do α -eleostearato de metila.....	67
Figura 27. Curvas de condutividade versus tempo para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	68
Figura 28. Curvas de pressão versus tempo para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	70
Figura 29. Curva de correlação entre os métodos PetroOXY e Rancimat.....	71
Figura 30. Curvas TG/DTG para óleos e biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	72
Figura 31. Curvas TG/DTG para os óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	73
Figura 32. Curvas TG/DTG para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	74
Figura 33. Curvas TG isotérmicas para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	76
Figura 34. Linearização de Arrhenius referente à perda de massa de 15% para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	78
Figura 35. Curvas TG para os biodiesel de pinhão manso (cor rosa), soja (cor azul), nabo forrageiro (cor verde) e tungue (cor vermelha) submetidos a tratamento térmico a 150°C e borbulhamento de ar sintético por 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos saturados presentes em óleos e gorduras.....	21
Tabela 2. Principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras.....	21
Tabela 3. Rendimento de extração dos óleos vegetais por sistema de refluxo.....	54
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos em óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	55
Tabela 5. Rendimento médio das reações de transesterificação.....	56
Tabela 6. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de pinhão manso determinada por CG/EM.....	57
Tabela 7. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de nabo forrageiro determinada por CG/EM.....	57
Tabela 8. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de tungue determinada por CG/EM.....	58
Tabela 9. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de soja.....	59
Tabela 10. Taxas de conversão de triacilglicerídeos em biodiesel.....	63
Tabela 11. Parâmetros físico-químicos de biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	64
Tabela 12. Relação entre período de indução Rancimat e teor de insaturações dos biodiesel determinado por CG/EM.....	69
Tabela 13. Dados termogravimétricos dos óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	73
Tabela 14. Dados termogravimétricos dos biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	75
Tabela 15. Parâmetros de linearização das curvas TG isotérmicas para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue.....	77
Tabela 16. Temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização, energias de ativação e tempos de vida útil calculados para os biodiesel de pinhão manso, nabo forrageiro, soja e tungue.....	79
Tabela 17. Dados termogravimétricos das amostras de biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue degradadas em atmosfera de ar sintético a 150°C.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CG/EM - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Curvas TG - Curvas Termogravimétricas

DTG - Derivada da Curva Termogravimétrica

Ea - Energia de Ativação

n° - Número

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TG - Termogravimetria

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem

R^2 - Coeficiente de correlação linear

m/z - Relação massa/carga

%m/v - Porcentagem massa/volume

%m/m - Porcentagem massa/massa

ppm - Partes por milhão

RESUMO

Uma das principais preocupações do uso do biodiesel como combustível diz respeito à sua suscetibilidade térmica e oxidativa quando em contato com o ar atmosférico durante a estocagem e quando submetido a altas temperaturas nas condições de operação do motor. Essa característica deve-se à presença de cadeias carbônicas com múltiplas insaturações em sua composição, particularmente instáveis e suscetíveis à degradação térmica e oxidativa. A reação de transesterificação metílica dos óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue promove a obtenção de biodiesel com rendimentos em massa de 90,09%, 90,12%, 90,08% e 63,96% e taxas de conversão, determinadas pela técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), de 97,89%, 89,29%, 93,77% e 96,17%, respectivamente. As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) dos biodiesel confirmam composições químicas majoritariamente constituídas de ésteres insaturados. As técnicas de Rancimat e PetroOXY, empregadas para avaliação da estabilidade oxidativa, apresentam uma correlação linear ($R^2=0,93697$) e uma relação direta com o teor de insaturações das amostras analisadas. Através dessas técnicas, obtém-se a seguinte ordem de estabilidade oxidativa: biodiesel de tungue < biodiesel de nabo forrageiro < biodiesel de soja < biodiesel de pinhão manso. A avaliação do comportamento térmico das amostras por termogravimetria (TG) revela a melhor qualidade dos biodiesel como combustíveis em relação às suas matérias-primas e o envelhecimento dessas amostras em condições de atmosfera oxidante e temperaturas elevadas evidencia alterações no seu comportamento térmico. O estudo cinético das curvas termogravimétricas (curvas TG), em atmosfera de nitrogênio, demonstra a relação direta entre a energia de ativação (E_a) e a temperatura de início das reações de decomposição térmica e/ou volatilização. Os resultados de tempo de vida útil das amostras de biodiesel, determinados a partir desses estudos cinéticos, fornecem a seguinte ordem de estabilidade térmica: biodiesel de pinhão manso < biodiesel de nabo forrageiro < biodiesel de soja < biodiesel de tungue. É possível constatar que a ordem de estabilidade térmica relativa obtida por meio da TG não apresenta correlação direta com a ordem de estabilidade oxidativa determinada pelos métodos Rancimat e PetroOXY.

Palavras-chave: Biodiesel, Estabilidade, Rancimat, PetroOXY, Termogravimetria.

ABSTRACT

One of the main concerns of using biodiesel is with thermal and oxidative susceptibility when in contact with air during storage and when subjected to high temperatures under engine operating conditions. This susceptibility is correlated to the presence of fatty esters with multiple sites of unsaturations on its chemical composition, that are *particularly prone* to thermal and *oxidative degradation*. The transesterification yields of jatropha, soybean, radish and tung oils were 90,09%, 90,12%, 90,08% and 63,96% and the conversion rates of triglycerides to methyl esters, determined by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H NMR}$), were 97.89%, 89.29%, 93.77% and 96.17%. The gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) analysis of the samples confirm the predominance of unsaturated esters. The Rancimat and PetroOXY methods, employed to evaluate the oxidative stability of biodiesel, have a linear correlation ($R^2=0,93697$) and show a direct relationship with the unsaturation content of the samples. It was obtained the following order of oxidative stability: tung biodiesel < radish biodiesel < soybean biodiesel < jatropha biodiesel. The thermogravimetric analysis of the samples shows the best quality of biodiesel as fuel when compared to their feedstocks. The aging of biodiesel samples under oxidizing atmosphere at high temperatures shows changes in thermal behavior. The thermogravimetric kinetic study, under nitrogen atmosphere, shows a direct relationship between the activation energy (E_a) and the thermal decomposition and/or volatilization onset temperature. The lifetime results, from these kinetic studies, provide the following order of thermal stability: jatropha biodiesel < radish biodiesel < soybean biodiesel < tung biodiesel. The thermal stability order has no direct correlation with the oxidative stability order, determined by Rancimat and PetroOXY methods.

Keywords: Biodiesel, Stability, Rancimat, PetroOXY, Termogravimetry.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Revisão de Literatura.....	18
1.1.1 A Matriz Energética Brasileira.....	18
1.1.2 Óleos Vegetais e Gorduras Animais.....	19
1.1.2.1 Óleos Vegetais como Combustíveis para Motores a Diesel.....	21
1.1.2.1.1 Pinhão Manso.....	22
1.1.2.1.2 Soja.....	23
1.1.2.1.3 Nabo Forrageiro.....	24
1.1.2.1.4 Tungue.....	25
1.1.3 Biodiesel.....	26
1.1.3.1 A Reação de Transesterificação.....	27
1.1.4 Estabilidade Oxidativa de Biodiesel.....	30
1.1.4.1 Rancimat.....	35
1.1.4.2 PetroOXY.....	37
1.1.5 Análise Térmica.....	38
1.1.5.1 Termogravimetria (TG).....	38
1.1.5.2 Estudo da Cinética de Decomposição Térmica do Biodiesel por Termogravimetria (TG) Isotérmica.....	40
2. OBJETIVOS	42
2.1 Objetivo Geral.....	42
2.2 Objetivos Específicos.....	42
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1 Obtenção e Preparação das Sementes de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue.....	43
3.2 Extração dos Lipídeos das Sementes de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue.....	44
3.2.1 Cálculo do Rendimento do Processo de Extração.....	44
3.3 Preparação dos Biodiesel Metílicos dos Óleos de Pinhão Manso, Soja, Nabo Forrageiro e Tungue.....	44
3.3.1 Cromatografia em Camada Delgada.....	45
3.3.2 Cálculo de Rendimento da Reação de Transesterificação.....	46

3.4 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) para Biodiesel de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue.....	46
3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	47
3.6 Caracterização Físico-Química dos Óleos e Biodiesel.....	47
3.6.1 Índice de Acidez.....	47
3.6.2 Índice de Refração.....	48
3.6.3 Índice de Iodo.....	48
3.6.4 Índice de Saponificação.....	49
3.6.5 Densidade a 20°C.....	50
3.6.6 Viscosidade Cinemática a 40°C.....	50
3.6.7 Ponto de Fluidez.....	50
3.6.8 Teor de Enxofre.....	50
3.7 Testes de Estabilidade Termo-oxidativa dos Biodiesel.....	50
3.7.1 Rancimat.....	50
3.7.2 PetroOXY.....	51
3.7.3 Termogravimetria (TG).....	51
3.7.4 Termogravimetria (TG) em Condições Isotérmicas.....	51
3.8 Tratamento Térmico das Amostras de Biodiesel.....	52
3.9 Softwares Utilizados.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Obtenção e Caracterização Físico-Química dos Óleos Vegetais.....	54
4.2 Obtenção e Caracterização dos Biodiesel.....	56
4.2.1 Análise Cromatográfica dos Biodiesel.....	57
4.2.2 Determinação da Taxa de Conversão dos Óleos em Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	59
4.2.3 Caracterização Físico-Química dos Biodiesel.....	63
4.3 Estabilidade Termo-oxidativa dos Biodiesel.....	67
4.3.1 Rancimat.....	67
4.3.2 PetroOXY.....	70
4.3.3 Termogravimetria (TG).....	71
4.3.3.1 Estudo da Cinética de Decomposição Térmica dos Biodiesel por Termogravimetria (TG) Isotérmica.....	76

4.3.3.2 Estudo da Decomposição Térmica dos Biodiesel Termicamente Tratados.....	80
5. CONCLUSÃO.....	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

As evidências de que o uso de combustíveis fósseis tem causado danos ambientais são irrefutáveis. A finitude dos recursos fósseis aliada ao seu impacto negativo ao meio ambiente e à crescente demanda por energia tem motivado a diversificação da matriz energética mundial e o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (VICHI e MANSOR, 2009).

Nesse contexto, o uso de biodiesel derivado de óleos vegetais ou gorduras animais como biocombustível tem crescido no mundo inteiro. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, por ser uma fonte de energia renovável, biodegradável, não-tóxica e virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos nocivos ao ser humano, além de apresentar reduzida emissão de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduziu o uso de biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da Agência Nacional do Petróleo, que desde então é denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esta mesma lei determina que todo diesel rodoviário comercializado no país deve ser constituído pela mistura de óleo diesel/biodiesel, designada pela abreviação BX (na qual X é a porcentagem de biodiesel adicionada). Atualmente, há obrigatoriedade da adição de 5% de biodiesel ao diesel, em volume.

A grande extensão territorial do Brasil assim como sua ampla disponibilidade hídrica e clima adequado favorecem o cultivo de sementes oleaginosas com potencial para a exploração de biomassa para fins energéticos (VICHI e MANSOR, 2009). A viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental (PINTO et al., 2005).

Para assegurar a aceitação do biodiesel no mercado e monitorar possíveis degradações durante o processo de estocagem, é necessário estabelecer metodologias para controle do seu padrão de qualidade. No Brasil, essas especificações encontram-se na Resolução nº 7 da ANP, de 19 de março de 2008, que inclui parâmetros como ponto de fulgor, teor de água, aspecto, viscosidade,

cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, índice de acidez e estabilidade à oxidação.

O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância, principalmente no que diz respeito ao seu armazenamento. Ela define-se como a resistência da amostra à oxidação e é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, conhecido como período de indução (WAYNICK, 2005).

As insaturações nas cadeias dos ésteres de ácidos graxos são as bases estruturais para o mecanismo de oxidação. Compostos graxos insaturados são, geralmente, mais suscetíveis à degradação oxidativa que compostos saturados e a taxa com a qual ela ocorre é dependente do número e da posição das duplas ligações (DUNN, 2008).

Além da oxidação pelo contato com o oxigênio atmosférico, os mecanismos de degradação do biodiesel durante o armazenamento incluem a degradação termo-oxidativa por exposição a temperaturas elevadas, a hidrólise por contato com água, a degradação enzimática e a degradação microbiana (DUNN, 2008).

Numerosos procedimentos têm sido adotados para acompanhar as alterações térmicas e oxidativas em óleos vegetais e biodiesel. É importante estabelecer uma clara distinção entre testes realizados em condições normais de armazenamento e distribuição (testes de estabilidade em tempo real) e testes preditivos, que promovem um envelhecimento acelerado das amostras (testes de estabilidade acelerados) (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Como os fenômenos da oxidação são processos lentos, desenvolvendo-se ao longo de meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se incompatíveis com o controle de qualidade em nível industrial. Dessa forma, os testes de estabilidade acelerados assumem importância particular na rotina analítica (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

A especificação atual preconiza o método de ensaio acelerado EN 14112, utilizando equipamento Rancimat, como sendo o oficial para avaliação da suscetibilidade à oxidação de biodiesel. No entanto, existem estudos empregando

metodologias alternativas, rápidas e eficazes na determinação do período de indução, como por exemplo o método PetroOXY (ARAÚJO et al., 2009).

Pesquisas recentes utilizando técnicas de análise térmica também têm mostrado resultados satisfatórios em relação à determinação da qualidade e do estado de degradação termo-oxidativa de biodiesel. É possível estabelecer parâmetros para avaliação comparativa entre a estabilidade térmica de óleos e biodiesel, e realizar estudos com biodiesel provenientes de diferentes matrizes oleaginosas através desse grupo de técnicas (TAVAREZ, 2009).

Assim, a presente dissertação propõe a análise comparativa da estabilidade de diferentes biodiesel pelos métodos Rancimat e PetroOXY, bem como a aplicação da técnica de TG para estudar a estabilidade termo-oxidativa desses biocombustíveis, comparando os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura e os estabelecidos pela ANP.

1.1 Revisão de Literatura

1.1.1 A Matriz Energética Brasileira

Matriz energética define-se como uma representação quantitativa da oferta de energia por um país ou região discriminada quanto às fontes e aos setores de consumo. Sua análise ao longo do tempo é de fundamental importância na orientação do planejamento do setor energético (VICHI e MANSOR, 2009).

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2011, do Ministério de Minas e Energia, a oferta total de energia em 2010 atingiu 270,8 milhões de tep¹ no Brasil. Cerca de 54,6% deste total corresponde a fontes não renováveis e 45,4% representa fontes renováveis de energia.

A ampla participação da energia renovável na matriz energética nacional, mostrada na Figura 1, evidencia uma diferença significativa em relação à média mundial (cuja participação foi de apenas 12,9% em 2008) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2011).

¹ Tep (tonelada equivalente de petróleo) corresponde à energia que se pode obter a partir de uma tonelada de petróleo padrão e equivale a $41,87 \times 10^9$ J.

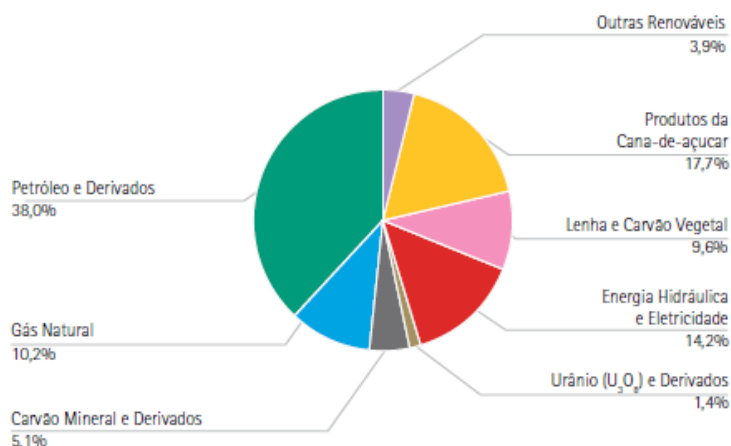


Figura 1. Oferta interna de energia no Brasil referente ao ano de 2010

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2011.

De todas as fontes de energia não renovável, o petróleo é a que ocupa maior destaque no país e seu principal derivado, em termos de consumo, é o diesel. Este se constitui numa mistura de hidrocarbonetos obtida através da destilação do óleo cru, na faixa de temperaturas entre 250 e 370°C (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é diversificada e inclui parafinas, naftenos, olefinas e aromáticos, com número de átomos de carbono variando de 12 a 18, em sua maioria (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

O emprego de óleo diesel bem como de outras fontes não renováveis de energia tem sido motivo de preocupação com relação ao suprimento energético em longo prazo e aos prejuízos ambientais causados pela emissão de poluentes oriundos de sua queima (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

1.1.2 Óleos Vegetais e Gorduras Animais

Define-se óleos e gorduras como substâncias hidrofóbicas de origem animal, vegetal ou microbiana, constituídas predominantemente por triacilglicerídeos. Estes são moléculas resultantes da esterificação de três cadeias de ácidos graxos com o glicerol, cuja estrutura geral é mostrada na Figura 2 (SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

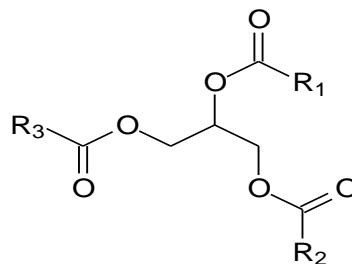


Figura 2. Estrutura geral de um triacilglicerídeo

Minoritariamente, encontram-se também nos óleos e gorduras monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, tocoferóis, esteróis, fosfolídeos, ácidos graxos livres, cerídeos e carotenóides (ARAÚJO, 2004).

A Resolução nº 270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, de 22 de setembro de 2005, define óleos vegetais como substâncias líquidas e gorduras vegetais como formas pastosas ou sólidas à temperatura de 25°C. Essa diferença entre óleos e gorduras à temperatura ambiente está associada ao tamanho e ao grau de saturação das cadeias de seus ácidos graxos constituintes.

Os ácidos graxos mais comumente encontrados em óleos são insaturados e apresentam 16 a 18 átomos de carbono em suas cadeias, enquanto as gorduras apresentam elevado conteúdo de ácidos graxos saturados, cujo número de átomos de carbono varia entre 4 e 18 (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1996).

Entre os ácidos graxos saturados, a superfície de contato é grande e favorece as interações intermoleculares por força de van der Waals, resultando em pontos de fusão relativamente elevados (SOLOMONS e FRYHLE, 2006). A ausência de ligações duplas contribui ainda para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis ao processo degradativo de rancidez auto-oxidativa (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1996).

Os ácidos graxos insaturados, por sua vez, predominam sobre os saturados, principalmente nas plantas superiores e em animais que vivem em baixas temperaturas. Eles diferem entre si basicamente pelo número de carbonos e duplas ligações, e em relação à posição e à configuração das insaturações, que frequentemente assumem configuração do tipo Z. Essa configuração confere rigidez estrutural à cadeia carbônica e influencia sua organização molecular, reduzindo a atração de van der Waals entre as moléculas. Por conseguinte, os ácidos graxos

insaturados possuem pontos de fusão menores e apresentam melhor fluidez em baixas temperaturas que seus análogos saturados (BELITZ e GROSCH, 1987; SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

Os principais ácidos graxos constituintes de óleos vegetais e gorduras animais são mostrados nas Tabelas 1 e 2 (BELITZ e GROSCH, 1987; ARAÚJO, 2004).

Tabela 1. Principais ácidos graxos saturados presentes em óleos e gorduras


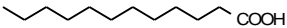
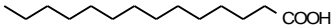
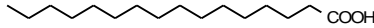

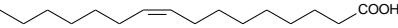
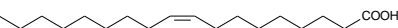


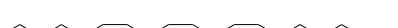
Fórmula	Símbolo Numérico	Nomenclatura sistemática/ trivial
	C10:0	Ácido decanoico/ cáprico
	C12:0	Ácido dodecanoico/ láurico
	C14:0	Ácido tetradecanoico/ mirístico
	C16:0	Ácido hexadecanoico/ palmítico
	C18:0	Ácido octadecanoico/ esteárico

Tabela 2. Principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras

Fórmula	Símbolo numérico	Nomenclatura sistemática/ trivial
	C16:1	9(Z)-Ácido hexadecenoico/ palmitoléico
	C18:1	9(Z)-Ácido octadecenoico/oleico
	C18:2	9(Z),12(Z)-Ácido octadecadienoico/linoleico
	C18:3	9(Z),12(Z),15(Z)-Ácido octadecatrienoico/ α-linolênico
	C18:3	6(Z),9(Z),12(Z)-Ácido octadecatrienoico/ γ-linolênico

1.1.2.1 Óleos Vegetais como Combustíveis para Motores a Diesel

Estudos com diversos óleos vegetais mostraram que seu uso em motores conduz a uma atomização deficiente na câmara de combustão, devido à alta viscosidade que apresentam. A baixa volatilidade dos óleos vegetais contribui com a formação de depósitos no cilindro e a diluição do óleo lubrificante. Além disso, a oxidação dos seus componentes triacilglicerídeos promove a polimerização do combustível e a formação de depósitos nos injetores (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Várias metodologias têm sido utilizadas no sentido de aproximar as propriedades do óleo vegetal das propriedades do diesel. A reação de transesterificação é a mais empregada delas, promovendo a obtenção de um

combustível denominado biodiesel, cujas propriedades físicas são bastante similares às do óleo diesel.

O fornecimento das matérias-primas oleaginosas para a indústria é, atualmente, uma das principais preocupações na cadeia produtiva do biodiesel. Os critérios para a seleção de matérias-primas estão baseados em aspectos como: disponibilidade, custo, propriedades de armazenamento, desempenho como combustível e atendimento às especificações normativas vigentes (PINTO et al., 2005).

O perfil atual do biodiesel produzido no país revela que a maior parte da produção deriva do óleo de soja (71,2%), seguido da gordura bovina (17,3%) e do óleo de algodão (6,3%), segundo dados do Ministério de Minas e Energia referentes ao mês de outubro de 2011 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2011).

Há dezenas de espécies alternativas, como demonstram experiências realizadas em estudos com mamona (CONCEIÇÃO et al., 2007), girassol (TAVAREZ, 2009), canola (DUNN, 2008), babaçu (OLIVEIRA, 2010), milho (RAMOS et al., 2009), pinhão manso (JAIN e SHARMA, 2011a), dentre outros. Em virtude dessa variedade de oleaginosas cultiváveis, será feita uma breve descrição das espécies usadas neste trabalho, enfocando suas principais características.

1.1.2.1.1 Pinhão Manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), também conhecido como pinhão-de-purga, pinhão-de-cerca, purgueira e pinhão-do-paraguai, é uma planta pertencente à família Euforbiaceae (PEIXOTO, 1973).

Sua origem é bastante controversa, porém a maioria dos relatos cita a América Latina como centro de origem provável. A espécie está distribuída principalmente na América, África e Ásia, e é adaptável a condições muito variáveis. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, assim como em regiões áridas, arenosas e rochosas, podendo suportar longas estiagens. Pode ser encontrada em uma faixa climática que varia entre 18 e 28,5°C e com precipitação anual média entre 480 a 2.380 milímetros (PEIXOTO, 1973).

A planta consiste num arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal está entre 2 e 3 metros. O fruto é capsular, ovóide e possui em média 2,5 a 4 centímetros de comprimento. A semente (Figura 3), quando seca, mede entre 1,5 e 2 centímetros e dentro dela encontra-se uma amêndoa branca, cujo teor de óleo pode variar entre 30 e 35%, quando extraído por prensagem, e 50 a 52% em casos de extração por solvente (ARRUDA et al., 2004).



Figura 3. Sementes de pinhão manso

Agências internacionais de desenvolvimento têm pesquisado essa oleaginosa como fornecedora de matéria-prima para síntese de biodiesel, pois sua produção anual pode ultrapassar 2 toneladas de óleo por hectare, com produtividade que pode se estender por 40 anos (LAVIOLA e DIAS, 2008).

Com o uso do óleo de pinhão manso para fins energéticos, abrem-se amplas perspectivas para o desenvolvimento de áreas de plantio em que predomina a agricultura familiar, no semi-árido nordestino e em regiões da Amazônia nas quais os solos apresentam baixa fertilidade natural, como uma alternativa para geração de emprego e renda (ARRUDA et al., 2004).

1.1.2.1.2 Soja

A soja (*Glycine max* L.) é uma leguminosa herbácea anual cultivada em quase todas as regiões do planeta. O alto teor protéico de seus grãos (40%) e a ampla diversidade em exigências climáticas diferentes a colocam entre as principais oleaginosas cultivadas no mundo (PUIGNAU, 1992).

Essa espécie, originária do sudeste da Ásia, teve seu uso introduzido no Brasil no século XIX. Desde então investimentos tem sido feitos na busca por

melhoramentos genéticos visando uma melhor adaptabilidade da espécie para cada região do país (PUIGNAU, 1992).

Sua produção corresponde a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos.

A existência de uma cadeia produtiva organizada, o domínio das tecnologias de produção e a ligação estável com o mercado internacional fazem com que a soja figure entre as oleaginosas mais adequadas para produção de biodiesel no país (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2011).

Entretanto, o teor de óleo médio das sementes é de 20% em massa. Este valor é considerado baixo quando comparado a outras culturas e evidencia a demanda por extensas áreas produtivas para o suprimento do mercado de biocombustíveis, com possíveis impactos na produção de alimentos (PUIGNAU, 1992).

1.1.2.1.3 Nabo Forrageiro

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L. var. oleifera) é uma oleaginosa de fácil cultivo, pertencente à família Brassicaceae, e figura entre as mais antigas espécies usadas na produção de óleo (TEIXEIRA e ZAMPIEROM, 2007).

Constitui-se numa planta herbácea cuja altura varia entre 1 e 1,8 metros e, devido ao seu crescimento inicial rápido, contribui para a menor incidência de ervas daninhas nas áreas de cultivo. Cobre 70% do solo após 60 dias do plantio e apresenta um ciclo de desenvolvimento, entre a semeadura e a colheita, bem inferior ao de outras oleaginosas (BRASI, DENUCCI e PORTAS, 2008).

Pode ser cultivada em locais de clima temperado, continental ou tropical, e é resistente a geadas. Temperaturas relativamente baixas durante seu crescimento vegetativo favorecem a floração e, conseqüentemente, a produção de sementes (TEIXEIRA e ZAMPIEROM, 2007).

A produção média das sementes de nabo forrageiro (Figura 4) é de 400 a 1000 quilogramas por hectare e o teor de óleo nelas contido registra uma média de 40% em massa. O baixo custo de produção, as facilidades na extração e o fato de

que este óleo não é utilizado na alimentação humana justificam seu uso como matéria-prima para a produção de biodiesel (BRASI, DENUCCI e PORTAS, 2008).

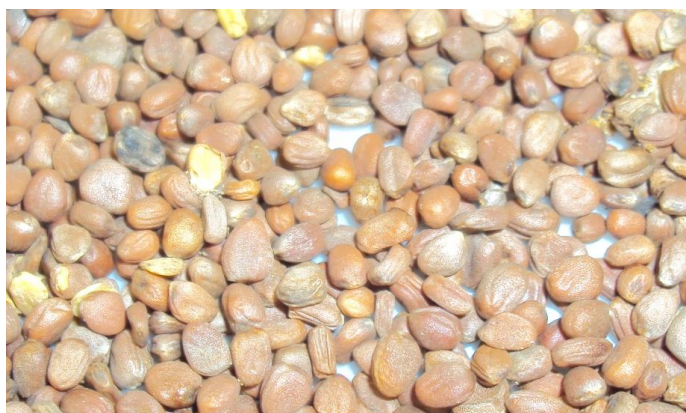


Figura 4. Sementes de nabo forrageiro

1.1.2.1.4 Tungue

Tungue é o nome comum de duas espécies de árvores pertencentes à família Euforbiaceae, *Vernicia montana* e *Vernicia fordii* (BLACK, BEWLEY e HALMER, 2006). Elas são nativas da Ásia e cultivadas com finalidades comerciais na América do Sul, Estados Unidos e África. No Brasil, a principal região produtora encontra-se no Rio Grande do Sul, onde é cultivada a espécie *Vernicia fordii*, de porte menor e também mais rústica e adaptada ao clima temperado que a *Vernicia montana* (GRUSZYNSKI e KÄMPF, 2004).

As árvores, cuja altura varia entre 3 e 9 metros, produzem frutos contendo de quatro a cinco sementes (GRUSZYNSKI e KÄMPF, 2004). A colheita é realizada à medida que os frutos caem no chão e, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010), a produtividade alcançada é de 2.585 quilogramas de frutos por hectare.

As sementes de tungue, mostradas na Figura 5, apresentam em torno de 33% de óleo e sua composição consiste majoritariamente no 9(Z),11(E),13(E)-ácido octadecatrienóico ou ácido α -eleosteárico (75-80%). O óleo extraído da semente de tungue é o único óleo vegetal produzido comercialmente que contém esse ácido graxo, ao qual é atribuída a característica de secagem rápida, de fundamental importância para a indústria de resinas e tintas (BLACK, BEWLEY e HALMER, 2006).



Figura 5. Sementes de tungue

1.1.3 Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível composto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, para uso em motores com ignição por compressão. Ele é resultante do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

Além do perfil de emissão ambientalmente favorável, a substituição do diesel fóssil pelo biodiesel tem como vantagem a valorização do trabalho rural, bem como do setor industrial especializado na produção de combustíveis, o fortalecimento sustentável da agricultura local, o uso de áreas inadequadas para a produção de alimentos e a diminuição da dependência externa do petróleo. Dados fornecidos pela ANP revelam que o país deixou de gastar, de 2005 a julho de 2010, um valor equivalente a 2,84 bilhões de dólares com importações de diesel mineral graças aos avanços na produção de biodiesel (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2011).

Adicionalmente, esse biocombustível apresenta uma excelente capacidade lubrificante, exercendo função singular como aditivo (na proporção de 1 a 2%) quando em mistura com o óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre. Possui ainda alto número de cetano e, por conseguinte, elevada capacidade de autocombustão, e maior ponto de fulgor (ou ponto de inflamação) em relação ao diesel, de maneira que em condições normais de armazenamento e transporte não é inflamável (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

O biodiesel apresenta maior temperatura inicial de cristalização quando comparado ao diesel, resultando em problemas quando o motor é acionado em

baixas temperaturas, e menor poder calorífico, implicando em uma redução em torno de 5% da quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa quando queimado. Essa desvantagem em termos energéticos é compensada por uma combustão mais completa do biodiesel em relação ao diesel e resulta num consumo específico equivalente (TAVAREZ, 2009).

No entanto, o custo do biodiesel não é competitivo com o diesel mineral e consiste no principal obstáculo à sua comercialização. Há crescentes investimentos na otimização das cadeias de fornecimento de insumos e no aproveitamento dos subprodutos gerados, visando redução dos custos de produção (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

1.1.3.1 A Reação de Transesterificação

Transesterificação ou alcoólise é o processo de transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo alcóxi presente no éster original por outro proveniente de um álcool, geralmente realizado na presença de um catalisador (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, representada na Figura 6, é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

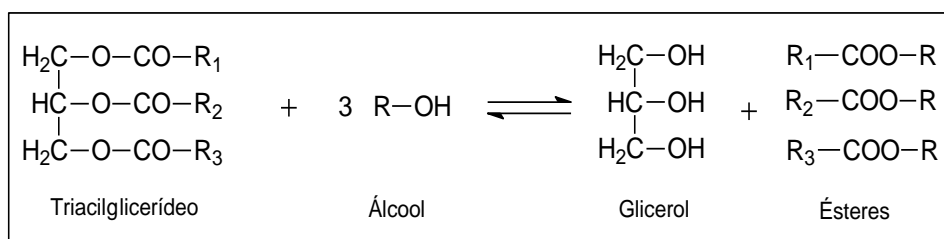


Figura 6. Equação geral para transesterificação de triacilglicerídeos

Em geral, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas a diacilglicerídeos, em seguida a monoacilglicerídeos e, finalmente, a glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, podendo ser removido por decantação ou centrifugação, e é responsável por reduzir fortemente a extensão da reação reversa e favorecer o rendimento da reação direta (KNOTHE, GERPER e KRAHL, 2005).

Apesar da estequiometria da equação requerer três mols do álcool para cada mol do triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool para promover deslocamento do equilíbrio e aumento no rendimento em ésteres (SUAREZ et al., 2007).

Diante da grande variedade de rotas tecnológicas para a síntese dos biodiesel, figuram como catalisadores: bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica, argilominerais ativados, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (PINTO et al., 2005).

As rotas tecnológicas cujos catalisadores compreendem bases e ácidos de Bronsted são as mais tradicionais, sendo os principais exemplos de catalisadores os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. Porém, a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação, por apresentar menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos, maior rapidez, rendimento e seletividade (SUAREZ et al., 2007).

O processo de transesterificação alcalina homogênea requer matérias-primas de alta pureza, praticamente isentas de ácidos graxos livres, fosfolipídeos e água. Os ácidos graxos livres e fosfolipídeos reagem com catalisadores básicos tradicionais levando à formação de sais de ácidos graxos (sabões) e ao consumo de parte do catalisador. E a presença de água, por sua vez, favorece a reação de hidrólise dos ésteres e glicerídeos, formando ácidos graxos que consomem catalisador, produzem ainda mais sabão no meio reacional e dificultam a separação do glicerol (PINTO et al., 2005).

Dentre os alcoóis empregados, prevalece o uso de metanol e etanol na transesterificação. Apesar de atrativo do ponto de vista ambiental, por sua origem renovável, a utilização do etanol é mais complexa, exige maiores quantidades de álcool e maior tempo para separação da glicerina dos ésteres. Mesmo o etanol considerado anidro apresenta teores de água que variam entre 0,5 e 0,7%, suficientes para prejudicar essa separação no meio reacional. O uso de metanol é tecnicamente mais viável que o de etanol devido a sua menor cadeia e maior

polaridade, que conferem facilidades cinéticas à reação (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

Freedman, Pryde e Mounts (1984) relatam, em seus estudos de cinética da reação de transesterificação com catálise alcalina, que os tempos e rendimentos reacionais melhoram quando a reação procede a temperaturas próximas ao ponto de ebulição dos alcoóis, particularmente no caso do metanol. Porém, temperaturas muito acima de 60°C devem ser evitadas por promover a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes que a reação de alcoólise se complete.

Na Figura 7 é mostrado o mecanismo largamente aceito para a transesterificação de triacilglicerídeos em meio alcalino. A espécie ativa é um alcóxido, formado pela reação entre o álcool e a base, conforme indicado na etapa 1. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico do alcóxido sobre o grupo acila do triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico. A partir de uma clivagem da ligação carbono-hidrogênio deste intermediário, obtém-se o éster de interesse e um ânion que, após desprotonação do ácido conjugado da base de partida, regenera o catalisador e resulta na formação de um diacilglicerídeo. Reações similares acontecem com o diacilglicerídeo e, posteriormente, com o monoacilglicerídeo formado, para obtenção da mistura de ésteres e glicerol (SUAREZ et al., 2007).

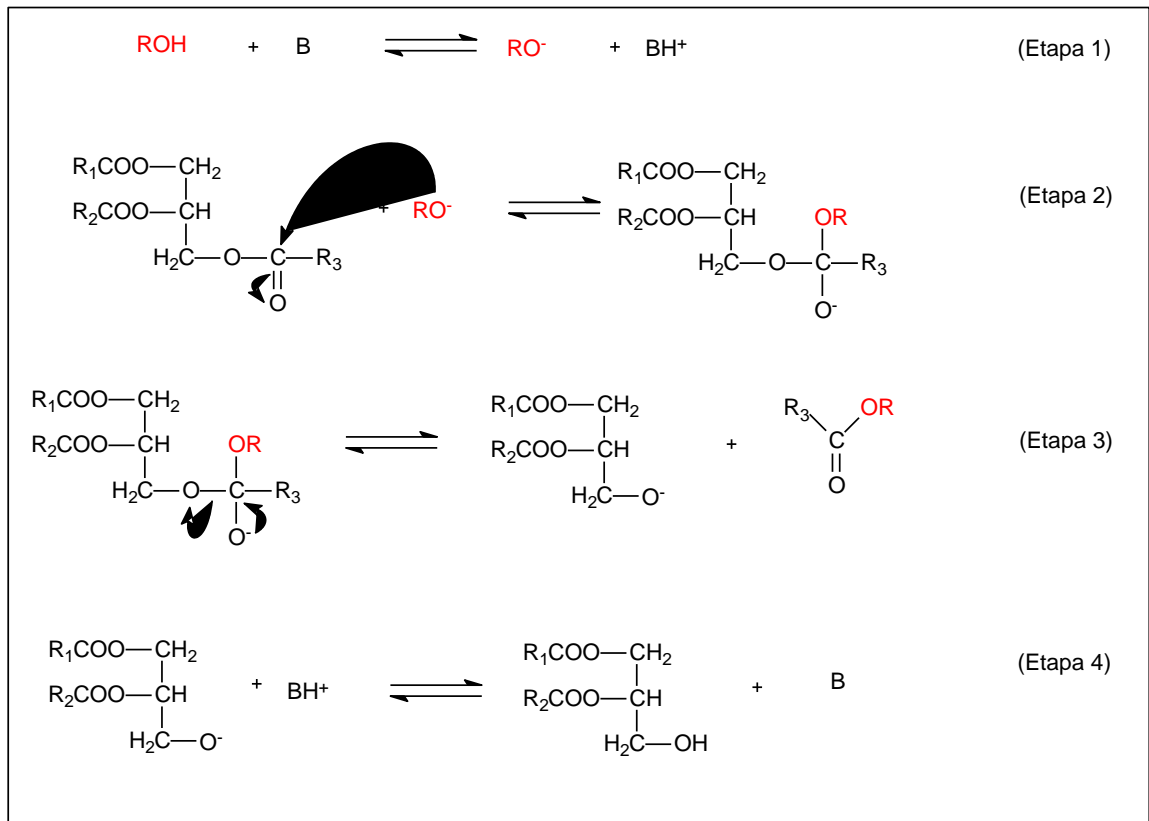


Figura 7. Mecanismo da reação de transesterificação de triacilglicerídeos em meio alcalino para produção de biodiesel

1.1.4 Estabilidade Oxidativa de Biodiesel

No veículo, o biodiesel e suas misturas com o óleo diesel mineral estão condicionados a um ambiente que favorece a ocorrência de processos oxidativos, incluindo a exposição ao oxigênio atmosférico e às altas temperaturas no tanque de combustível.

Uma das principais desvantagens do biodiesel em relação ao diesel fóssil diz respeito a sua maior suscetibilidade à degradação oxidativa, atribuída, principalmente, a diferenças na composição química entre eles (BOUAID, MARTINEZ e ARACIL, 2007).

A oxidação é proveniente de sucessivas reações radiculares que ocorrem, preferencialmente, nas insaturações dos ésteres de ácidos graxos em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, contaminantes, luz e temperaturas elevadas. Tal fenômeno resulta na modificação de algumas propriedades físico-químicas dos biocombustíveis e pode levar ao comprometimento do funcionamento dos motores (KNOTHE, 2007).

Dunn (2002), em seus estudos com ésteres metílicos de soja, avaliou as alterações ocorridas no biodiesel em contato com o ar durante longos períodos de armazenamento. Os resultados apresentados mostram que o tempo e a temperatura de estocagem afetam significativamente os valores de viscosidade cinemática, acidez, índice de peróxido e massa específica.

A área de contato das amostras com o ar também exerce influência na estabilidade oxidativa dos biocombustíveis bem como nas suas propriedades físico-químicas. Estudos realizados por Knothe (2006) demonstram que os valores de acidez e viscosidade cinemática aumentam de maneira proporcional ao tempo de estocagem e à área superficial do fluido sob armazenamento.

Tais observações corroboram os resultados de Bondioli et al. (2003) em testes com amostras de biodiesel armazenadas durante o período de 1 ano. Este estudo relata que a degradação promove aumento nos valores de acidez e peróxido, assim como alterações no período de indução, dependendo da composição química das amostras, exposição à luz e tratamento com inibidores de oxidação (antioxidantes).

Conforme mostrado na Figura 8, posições alílicas são especialmente suscetíveis à oxidação, uma vez que hidrogênios ligados a carbonos nessas posições são mais facilmente removidos que hidrogênios diretamente ligados a carbonos insaturados ou a carbonos não alílicos. Ésteres de ácidos graxos com insaturações não conjugadas, interrompidas por um grupo metileno, mostram-se ainda mais vulneráveis à oxidação, pois apresentam hidrogênios em posições alílicas a duas duplas ligações (bis-alílicas) (KNOTHE, GERPER e KRAHL, 2005).

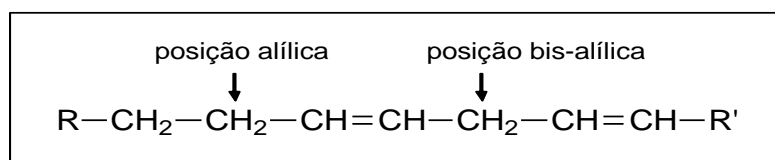


Figura 8. Posições alílicas e bis-alílicas em moléculas insaturadas

A menor energia de ligação carbono-hidrogênio em posições bis-alílicas (75 kcal/mol) e alílicas (88 kcal/mol) em relação a posições metilênicas (100 kcal/mol), assim como a estabilização por ressonância dos radicais alílicos e bis-alílicos

formados, contribuem com a ruptura homolítica das ligações carbono-hidrogênio nessas posições (WAYNICK, 2005).

Os estudos de Knothe (2005a), empregando ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, confirmam essas observações e reportam taxas de oxidação relativas equivalentes a 1 para oleatos, 41 para linoleatos e 98 para linolenatos.

Dentre os processos oxidativos, estão as reações hidrolíticas, enzimáticas, foto-oxidativas e auto-oxidativas. Os processos auto-oxidativos são os mais comuns em condições normais de armazenamento e, por conveniência, são divididos em três etapas: iniciação, propagação e término (Figura 9) (ARAÚJO, 2004).

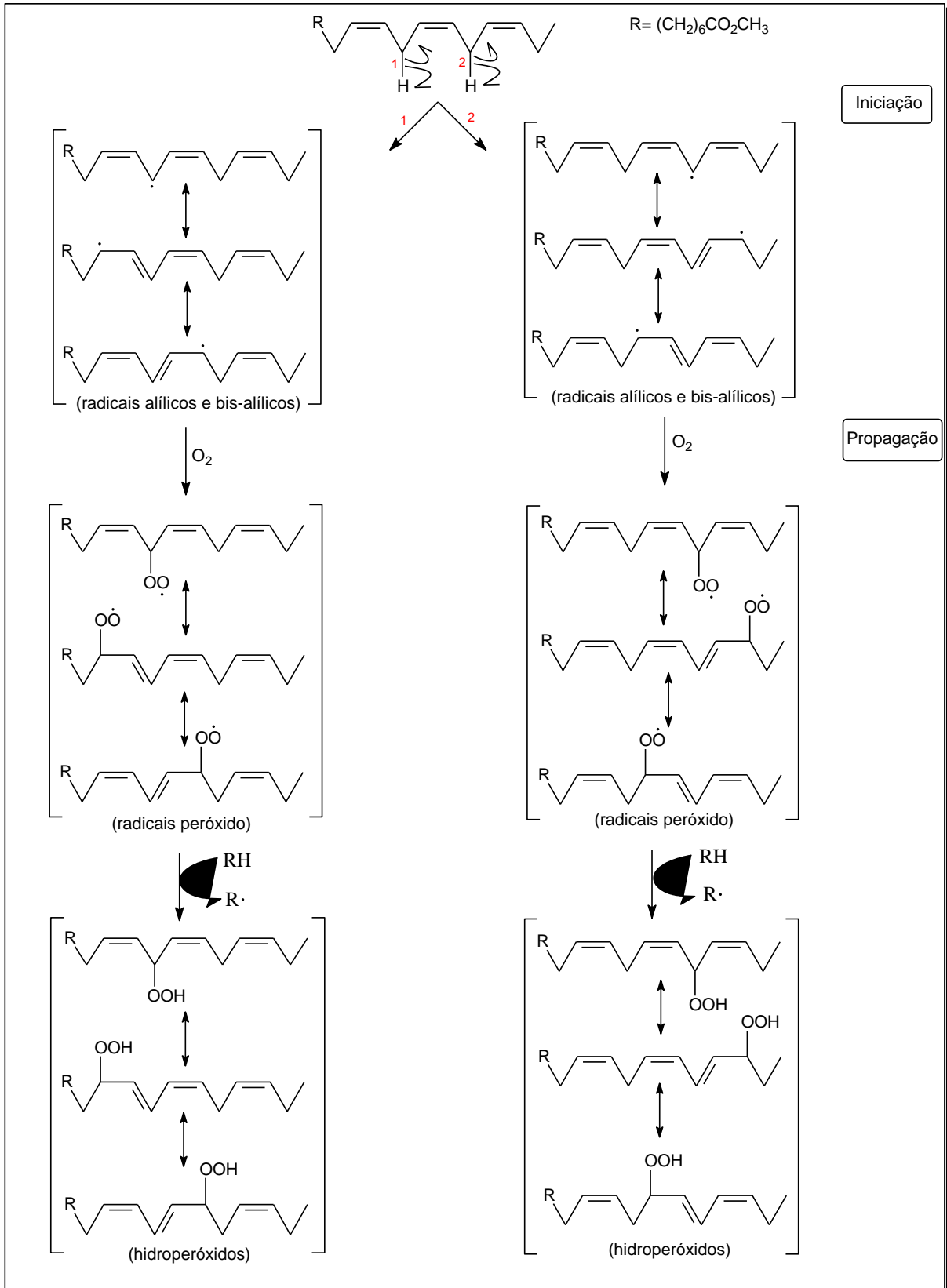


Figura 9. Formação de hidroperóxidos durante a auto-oxidação do metil linolenato
Fonte: adaptado de Araújo (2004).

A primeira etapa (fase de iniciação) envolve uma abstração de hidrogênio da molécula do éster de ácido graxo para a formação de radicais livres. O oxigênio

diatômico, se presente, reage com esses radicais de forma extremamente rápida resultando em radicais peróxido (ARAÚJO, 2004).

Os radicais peróxido formados são capazes de remover átomos de hidrogênio de outras cadeias de ésteres graxos a fim de produzir hidroperóxidos e novos radicais livres que, por sua vez, podem reagir com o oxigênio diatômico, propagando a reação de oxidação num processo autocatalítico (fase de propagação). Essa sequência de reações pode se repetir várias vezes e uma pequena quantidade de radicais livres, formados na etapa inicial, resulta em um considerável dano oxidativo (WAYNICK, 2005; ARAÚJO, 2004).

O término desse processo (fase de término) ocorre com a interação de dois radicais livres formando uma espécie não radicalar (ARAÚJO, 2004).

Na Figura 10 são mostrados os estágios da reação de auto-oxidação e o perfil de distribuição dos produtos formados no processo, em função do tempo.

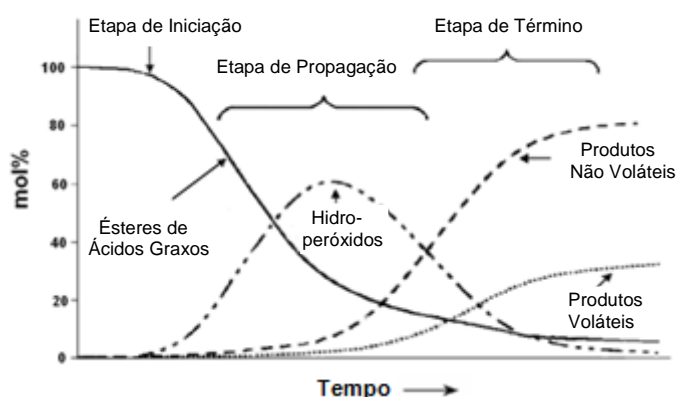


Figura 10. Estágios da auto-oxidação de ésteres de ácidos graxos em função do tempo
Fonte: adaptado de Pajunem (2009).

Os principais produtos primários de oxidação de ésteres de ácidos graxos são os hidroperóxidos. Durante os eventos iniciais do processo oxidativo, a concentração deles permanece baixa por um intervalo de tempo que corresponde ao período de indução. A etapa de propagação, por sua vez, apresenta um aumento na concentração dos hidroperóxidos e na medida em que a reação procede, eles são degradados a uma ampla variedade de produtos de oxidação secundários voláteis e não voláteis (WAYNICK, 2005).

Os hidroperóxidos inicialmente formados são relativamente estáveis à temperatura ambiente, entretanto, quando acumulados ou submetidos a elevadas

temperaturas, eles se decompõem facilmente a aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, alcoóis e hidrocarbonetos de cadeias curtas. A presença de alcoóis acarreta diminuição do ponto de fulgor do biodiesel oxidado, enquanto a presença de ácidos aumenta a acidez total e o risco de corrosão (XIN e SAKA, 2010).

Reações de polimerização oxidativa com outras cadeias de ácidos graxos originam espécies de maior peso molecular, raramente maiores do que trímeros ou tetrâmeros, e resultam em aumento na viscosidade dos combustíveis e tendência à formação de depósitos (WAYNICK, 2005).

Os diversos métodos de determinação da estabilidade oxidativa e térmica de biodiesel são empregados numa tentativa de prever a vida útil e acompanhar as alterações relacionadas ao tempo e às condições de armazenamento das amostras analisadas.

A falta de correlação eventualmente observada entre os métodos deve-se aos diferentes indicadores usados na avaliação do grau de oxidação (absorção de oxigênio, índice de peróxidos, formação de produtos secundários de oxidação) e às diferentes condições experimentais em que se efetuam as referidas determinações (temperatura, presença de catalisadores metálicos, pressão de oxigênio, exposição à luz, agitação) (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Nos ensaios mais utilizados, a oxidação é acelerada pela temperatura e pela oxigenação das amostras, de forma a reduzir os tempos de análise. Entretanto, a diversidade das condições de ensaio tem resultado em algumas dificuldades na interpretação e comparação dos dados publicados (DUNN, 2002).

1.1.4.1 Rancimat

A especificação brasileira atual para determinação da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel recomenda o emprego da metodologia EN 14112, conhecida como método Rancimat. Ela também se encontra incorporada às especificações norte-americana (ASTM D 6751-08) e europeia (EN 14214), que estabelecem períodos de indução mínimos para o biodiesel de 3 e 6 horas, respectivamente (DUNN, 2008).

A suscetibilidade ao processo oxidativo é determinada neste método pelo equipamento Rancimat, do fabricante Metrohm, e baseia-se na detecção de produtos voláteis de oxidação.

Inicialmente ocorre a passagem de um fluxo de ar constante através da amostra de biodiesel aquecida. Os compostos voláteis formados durante o processo de oxidação com o ar são conduzidos a uma célula de medida contendo água deionizada na qual a condutividade é constantemente monitorada. É possível obter uma curva da condutividade em função do tempo, cujo ponto de inflexão corresponde na escala de tempo ao período de indução. Este ponto é indicado pela interseção entre as duas retas tangentes à curva de condutividade, conforme mostrado na Figura 11 (METROHM INFORMATION ISSUE, 2007).

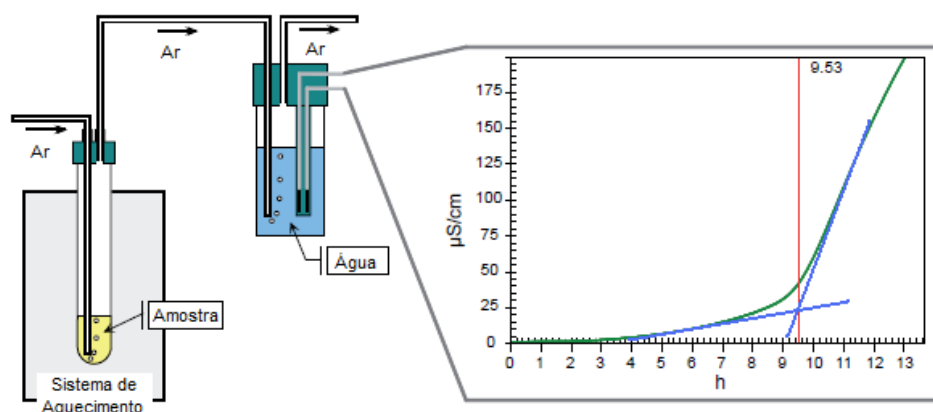


Figura 11. Representação esquemática do funcionamento do Rancimat
Fonte: adaptado de Metrohm Information Issue (2007).

O aumento acentuado da condutividade é um indicativo da decomposição dos ésteres de ácidos graxos e formação de produtos secundários de oxidação voláteis e solúveis em água, principalmente ácidos fórmico e acético (KNOTHE, GERPER e KRAHL, 2005).

A Resolução nº 7/2008 da ANP preconiza um período de indução mínimo de 6 horas para o biodiesel à temperatura de 110°C. Entretanto, é muito difícil que os biodiesel derivados de óleos vegetais adequem-se a essa especificação sem a adição de compostos antioxidantes. Isso acontece porque as condições do teste Rancimat não se aproximam daquelas as quais o biodiesel é submetido durante seu armazenamento normal, promovendo a degradação oxidativa das moléculas insaturadas presentes em tempos relativamente curtos de ensaio (MOSER, 2009).

A medida da estabilidade à oxidação baseada somente no teste Rancimat pode ser inadequada, uma vez que avalia apenas a tendência à formação de produtos voláteis e não leva em consideração a formação de polímeros e depósitos que são prejudiciais ao funcionamento dos motores (XIN e SAKA, 2010).

1.1.4.2 PetroOXY

A determinação do período de indução utilizando equipamento PetroOXY, do fabricante Petrotest, é baseada na detecção de uma queda de pressão no recipiente do teste, que indica consumo de oxigênio pela amostra (NEUMANN, JEBENS e WIERZBICKI, 2008).

Dentro de uma câmara hermeticamente fechada (Figura 12), o biodiesel é combinado com oxigênio à temperatura ambiente até a pressão de 700 quilopascal. Então, a temperatura da câmara é progressivamente aumentada promovendo um acréscimo na sua pressão interna. Essas condições simulam um mecanismo de envelhecimento rápido e à medida que o processo de oxidação prossegue o oxigênio é consumido e a pressão interna diminui gradualmente (ARAÚJO et al., 2009).

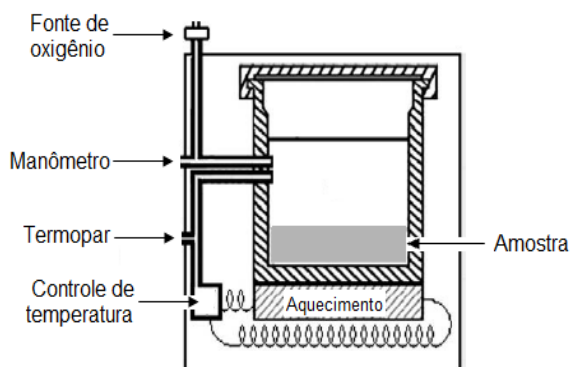


Figura 12. Representação esquemática do funcionamento do PetroOXY

Fonte: adaptado de Araújo et al. (2009).

Obtém-se então uma curva de pressão em função do tempo (Figura 13), cujo período de indução corresponde ao tempo necessário para se observar uma queda de 10% em relação à pressão máxima inicialmente alcançada no teste.

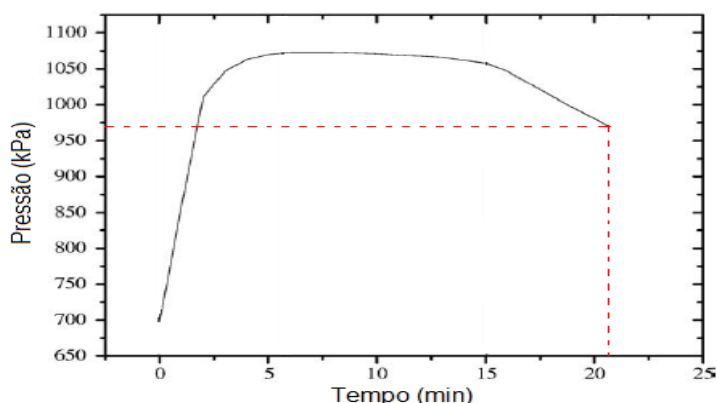


Figura 13. Curva de pressão em função do tempo obtida pelo método PetroOXY
Fonte: adaptado de Araújo et al. (2009).

Esta metodologia apresenta vantagens em relação ao método oficial de determinação da estabilidade à oxidação de biodiesel por requerer menor tempo de teste e incluir todos os produtos de oxidação voláteis e não-voláteis em seus resultados, promovendo uma completa análise de estabilidade oxidativa (NEUMANN, JEBENS e WIERZBICKI, 2008).

1.1.5 Análise Térmica

Por definição, análise térmica é um termo aplicado a um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto uma substância é submetida a um programa controlado de temperatura sob atmosfera específica (CHARSLEY e WARRINGTON, 1992).

Os equipamentos atuais de análise térmica são capazes de fornecer informações sobre a volatilidade, estabilidade e comportamento térmico de óleos vegetais e de biodiesel, auxiliando no seu controle de qualidade (TAVAREZ, 2009).

Dentre as vantagens provenientes da utilização dessas técnicas destacam-se a pequena quantidade de amostra necessária para os ensaios e a obtenção de uma variedade de resultados em uma única curva (IONASHIRO, 2005).

1.1.5.1 Termogravimetria (TG)

Como um caso particular de técnica analítica, a TG é a que acompanha a variação de massa das amostras em função do tempo ou temperatura com resultados fundamentalmente de ordem quantitativa (IONASHIRO, 2005).

As medidas são realizadas por meio de um instrumento denominado termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica com um forno e um programador linear de temperatura, conforme mostrado na figura 14. A amostra é acondicionada num cadinho na parte interior do forno e variações na massa são registradas continuamente, permitindo a obtenção de uma curva TG (CHARSLEY e WARRINGTON, 1992).

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar em temperaturas de até 2800°C, dependendo dos materiais dos quais são constituídos. O tipo de cadinho a ser utilizado deve ser escolhido de acordo com as características da amostra e com a temperatura máxima de aquecimento estabelecida. E a atmosfera do forno pode ser controlada, possibilitando o trabalho com atmosfera estática ou dinâmica, empregando gases inertes ou oxidantes (IONASHIRO, 2005).

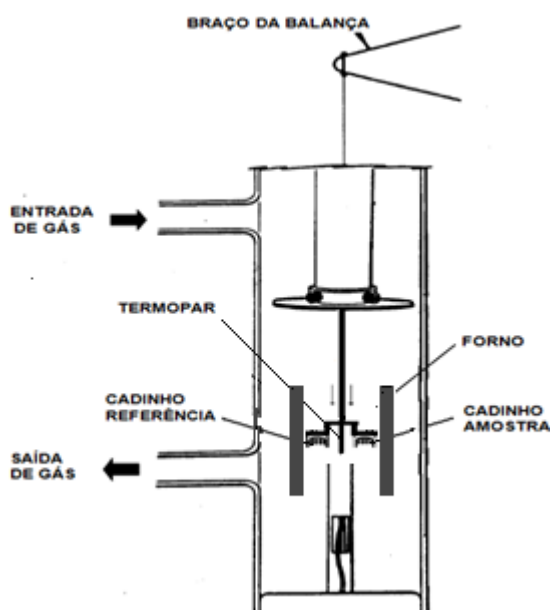


Figura 14. Representação esquemática de uma termobalança
Fonte: adaptado de Matos (2011).

Numa curva TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas equivalem às variações de massa sofridas pela amostra e o número de desníveis corresponde à quantidade de etapas de decomposição térmica e/ou volatilização.

Na TG derivada, registra-se a derivada da variação de massa em função do tempo ou da temperatura. Nesse caso, são obtidas curvas que correspondem à derivada da curva termogravimétrica (DTG), nas quais os degraus são substituídos

por picos com área proporcional às variações de massa sofridas (Figura 15) (IONASHIRO, 2005).

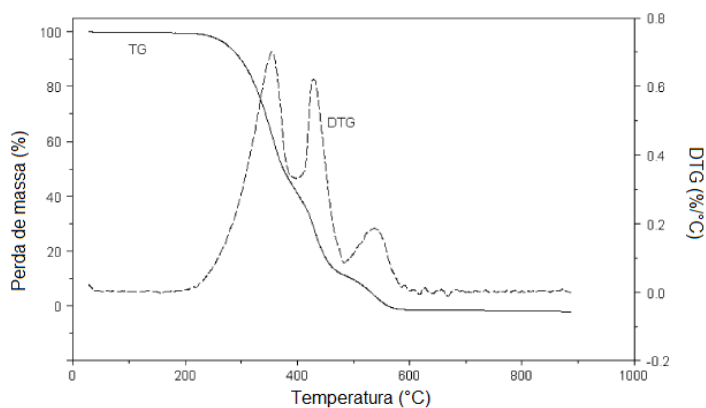


Figura 15. Curva TG/DTG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em três etapas
Fonte: adaptado de Conceição et al. (2007).

As duas abordagens experimentais mais comuns são a TG dinâmica e a TG isotérmica. No método dinâmico, a perda de massa é continuamente registrada à medida que a temperatura aumenta. Enquanto no método isotérmico a variação de massa é registrada mantendo-se a temperatura constante (KOREEDA, 2011).

No caso do biodiesel, a TG dinâmica pode ser empregada na determinação do perfil de degradação térmica e do ponto de ebulição médio, e o estudo isotérmico pode fornecer parâmetros cinéticos importantes para a avaliação da estabilidade termo-oxidativa das amostras.

1.1.5.2 Estudo da Cinética de Decomposição Térmica do Biodiesel por Termogravimetria (TG) Isotérmica

Um dos parâmetros cinéticos de interesse na previsão do comportamento de um sistema é a E_a . Ela é definida como a energia necessária para o início de uma reação química e pode ser obtida por meio de ensaios experimentais (KOREEDA, 2011).

O cálculo da E_a é baseado na equação de Arrhenius:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 1})$$

em que K representa a constante de velocidade, A o fator de frequência, R a constante geral dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura absoluta (em kelvin).

A partir de curvas TG isotérmicas é possível construir gráficos de Arrhenius, que relacionam o inverso das temperaturas das isotermas e os logaritmos neperianos dos tempos necessários para se atingir uma determinada porcentagem de perda de massa (Figura 16) (KOREEDA, 2011).

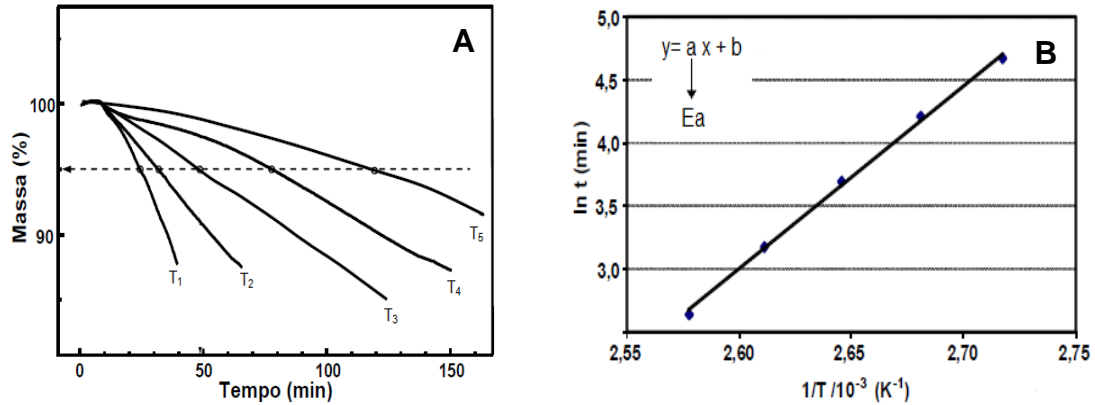


Figura 16. Curvas TG isotérmicas (A) e gráfico de Arrhenius (B)
Fonte: adaptado de Matos (2011).

O coeficiente angular das retas obtidas correlaciona-se à E_a para as reações de decomposição térmica e os ajustes lineares permitem estimar os tempos de vida dos biodiesel em variadas condições de temperatura (MATOS, 2011).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel derivado de óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue através dos testes de oxidação acelerada Rancimat e PetroOXY. E também analisar os processos de degradação termo-oxidativa desses biocombustíveis por meio da técnica de TG.

2.2 Objetivos Específicos

i) Extração por refluxo dos óleos das sementes de pinhão manso, nabo forrageiro e tungue, e cálculo das porcentagens (massa de óleo/ massa de sementes) de óleo extraído;

ii) Obtenção dos biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue através de transesterificação empregando rota metílica e cálculo dos rendimentos das reações de transesterificação;

iii) Determinação da composição química dos biodiesel produzidos, por meio de CG/EM;

iv) Avaliação da conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos por Espectroscopia de RMN ^1H ;

v) Caracterização dos óleos e biodiesel através de análises físico-químicas como: índice de iodo, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, densidade, ponto de fluidez, viscosidade cinemática e teor de enxofre total;

vi) Avaliação comparativa dos testes acelerados de oxidação, empregando o método PetroOXY e o método oficial de determinação da estabilidade oxidativa, conhecido como Rancimat;

vii) Estudo do perfil de decomposição térmica dos óleos e biodiesel sintetizados, por meio da técnica de TG;

viii) Estudo da cinética de decomposição térmica dos biodiesel por meio da técnica de TG isotérmica.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação das sementes, extração dos óleos vegetais, síntese dos biodiesel e caracterização físico-química dos óleos e biodiesel foram conduzidos no Laboratório de Pesquisas em Química Orgânica (LPQO) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, ES. As análises de densidade a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, ponto de fluidez e teor de enxofre total, por sua vez, foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LABPETRO) da UFES e a determinação do Índice de Refração foi efetuada no Laboratório de Físico-Química da UFES.

As análises de CG/EM e RMN ^1H foram conduzidas no Laboratório de Cromatografia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no Núcleo de Competência em Química de Óleos Pesados e Extra Pesados da UFES, respectivamente.

Os experimentos de Rancimat e PetroOXY foram realizados no Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG e no Departamento de Consultoria e Treinamentos da empresa ICR3 Científica, Rio de Janeiro, RJ, na devida ordem. E os ensaios de TG procederam-se no Laboratório de Estudos em Petróleo da UFES.

3.1 Obtenção e Preparação das Sementes de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue

As sementes de pinhão manso e tungue foram cedidas, de modo respectivo, pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), localizado no Rio de Janeiro, RJ, e pela Embrapa Clima Temperado, localizada em Pelotas, RS, entre outubro e novembro de 2010. E as sementes de nabo forrageiro foram adquiridas através do fornecedor BRSEEDS, em Araçatuba, SP, entre setembro e outubro de 2010.

Para extração dos óleos vegetais, as sementes foram descascadas manualmente, trituradas em liquidificador e secas em estufa a 80°C por 2 horas. A secagem reduz o teor de umidade das amostras, diminuindo sua velocidade de deterioração e permitindo sua conservação por tempos maiores.

A preparação do material vegetal procedeu-se no período de realização dos experimentos de extração dos óleos para evitar degradação de seus constituintes químicos e a absorção de água pelas sementes.

3.2 Extração dos Lipídeos das Sementes de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue

Os óleos vegetais das sementes de pinhão manso, nabo forrageiro e tungue foram extraídos pelo método de extração por refluxo, empregando hexano como solvente.

Para tanto, cerca de 500 g de sementes, 1500 mL de hexano e fragmentos de porcelana porosa foram adicionados em um balão de fundo redondo de 3000 mL equipado com condensador de refluxo e aquecidos em manta apropriada. O tempo de extração foi de 3 horas contadas a partir da ebulição da amostra.

Posteriormente, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e a mistura óleo/solvente obtida foi filtrada em funil analítico, seca com Na₂SO₄ anidro e rotaevaporada à 50°C e pressão reduzida para evaporação do solvente. A remoção de vestígios de solvente foi realizada em unidade de alto vácuo.

3.2.1 Cálculo do Rendimento do Processo de Extração

O rendimento do processo extrativo foi determinado em triplicata, pela relação entre a massa de óleo obtida e massa de sementes empregada, conforme mostrado a seguir.

$$\text{Rendimento da Extração (\%)} = \frac{\text{massa de óleo obtida}}{\text{massa de sementes utilizadas}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

3.3 Preparação dos Biodiesel Metílicos dos Óleos de Pinhão Manso, Soja, Nabo Forrageiro e Tungue

Dentre as matérias-primas para a síntese dos biodiesel figuram os óleos extraídos das sementes de pinhão manso, nabo forrageiro e tungue, e óleo de soja refinado.

A um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, banho térmico de glicerina e agitação magnética adicionou-se cerca de 50 g de óleo vegetal, metanol (proporção molar óleo:álcool de 1:6) e NaOH como catalisador (1% em relação à massa do óleo).

A mistura resultante foi agitada por 30 minutos à temperatura de 60°C e a reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, como descrito a seguir.

Ao término da transesterificação, o produto reacional foi transferido para um funil de separação para que os ésteres pudessem ser separados da fase contendo glicerina, metanol e resíduos de catalisador (mais densa).

No caso do biodiesel de tungue, após o término da reação de transesterificação, procedeu-se uma neutralização da mistura reacional com H₂SO₄ concentrado em proporção estequiométrica e agitação magnética sob refluxo à temperatura de 60°C durante 30 minutos. Então, o produto da reação foi transferido para um funil de separação e mantido em repouso por 24 horas para a separação de fases.

A fase contendo os ésteres foi lavada com água quente até pH neutro e, posteriormente, seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e rotaevaporada à temperatura ambiente e pressão reduzida para eliminação de água, resíduos de metanol e diclorometano utilizado como solvente na filtração. A remoção de vestígios de metanol e diclorometano foi realizada em unidade de alto vácuo.

Os biodiesel produzidos foram armazenados em recipientes fechados e mantidos sob refrigeração.

3.3.1 Cromatografia em Camada Delgada

Para o acompanhamento qualitativo da conversão dos óleos em ésteres por cromatografia em camada delgada, pequenas quantidades dos produtos das reações foram dissolvidas em diclorometano e aplicadas em placas cromatográficas contendo sílica como fase estacionária. Os padrões empregados foram os próprios óleos vegetais utilizados como matérias-primas, também dissolvidos em diclorometano. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de

hexano, éter etílico e ácido acético na proporção 85:15:1. E a revelação das placas cromatográficas foi feita com vapor de iodo.

3.3.2 Cálculo de Rendimento da Reação de Transesterificação

O cálculo do rendimento das reações foi determinado em triplicata, pela relação entre a massa de biodiesel obtida e a massa de óleo empregada, conforme a equação a seguir.

$$\text{Rendimento da Reação (\%)} = \frac{\text{massa de biodiesel obtida}}{\text{massa de óleo vegetal utilizada}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos valores de rendimento reacional calculados.

3.4 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) para Biodiesel de Pinhão Manso, Nabo Forrageiro e Tungue

As análises de CG/EM foram conduzidas em cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo 17A, acoplado a espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP5000, empregando-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (5% difenildimetilsiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) com amplitude de varredura de 40 a 450 m/z, utilizando hélio como gás carreador.

As condições de operação do cromatógrafo gasoso foram: fluxo de gás na coluna de 18,6 mL/min, temperatura no injetor: 280°C, temperatura de interface: 240°C, temperatura inicial da coluna de 100°C (mantida por 5 minutos), seguida por um incremento de 15°C/min até a temperatura de 220°C (mantida por 10 minutos) e, posteriormente, até a temperatura de 240°C (mantida por 20 minutos).

Foi injetado no cromatógrafo, com o auxílio de uma microseringa, o volume de 1 µL das amostras de biodiesel dissolvidas em 1 mL de acetato de etila. E a identificação dos ésteres de ácidos graxos constituintes dessas amostras foi realizada através da análise das massas moleculares dos compostos, determinadas por meio dos picos de íon molecular, e através da comparação entre dados da

biblioteca NIST 008 e composições químicas descritas na literatura para os biodiesel de pinhão manso (SARIN et al., 2009), nabo forrageiro (VALLE, 2009) e tungue (CHEN et al., 2010).

3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

O equipamento utilizado para esta análise foi o espectrômetro Varian NMR 400 com campo de 9,4 T, empregando clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano como referência interna.

3.6 Caracterização Físico-Química dos Óleos e Biodiesel

3.6.1 Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez dos óleos vegetais, pesou-se cerca de 2 g dos óleos em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 25 mL de uma solução de éter etílico e álcool etílico (1:1) para a dissolução das amostras. As misturas foram tituladas com hidróxido de sódio 0,1 mol/L, empregando fenolftaleína como indicador, e os volumes de solução de hidróxido gastos nesse processo foram anotados para os cálculos dos índices de acidez através da equação mostrada a seguir (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH/ g amostra)} = \frac{V_{\text{hidróxido}} \times f_c \times 5,61}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Nessa equação, $V_{\text{hidróxido}}$ corresponde ao volume de solução de hidróxido de sódio consumido na titulação, f_c é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio e m_{amostra} é a massa de óleo utilizada na análise.

Este procedimento foi realizado em duplicata para cada um dos óleos vegetais estudados e os resultados discutidos no presente trabalho representam a média aritmética desses valores.

A determinação do índice de acidez dos biodiesel foi efetuada de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) ASTM D 664-09

(Método de Teste B), utilizando um titulador potenciométrico automático do fabricante Metrohm, modelo Titrand 809.

3.6.2 Índice de Refração

A determinação do índice de refração foi feita a 25°C, utilizando refratômetro de bancada, do fabricante KRÜSS, modelo AR2008. As medidas foram realizadas em duplicata e os resultados discutidos posteriormente mostram a média aritmética dos valores obtidos.

3.6.3 Índice de Iodo

O índice de iodo dos biodiesel foi determinado pelo método de Wijs. Adicionou-se cerca de 0,25 g das amostras e 10 mL de tetracloreto de carbono em frascos erlenmeyer de 500 mL com tampa. Acrescentou-se 25,0 mL de Solução de Wijs (que contém iodo) a essas misturas e procedeu-se com homogeneização e repouso das misturas à temperatura ambiente e ao abrigo da luz por 30 minutos. Dessa maneira, permitiu-se a reação entre as insaturações presentes nos biodiesel com os halogênios presentes na solução de Wijs.

Após esse intervalo, as quantidades de iodo presentes nos meios reacionais foram determinadas por titulação. Para tanto, 10,0 mL de solução de iodeto de potássio a 15% (%m/v) e 100 mL de água destilada recentemente fervida e fria foram adicionados aos frascos. As misturas formadas foram tituladas com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, utilizando amido a 1% (%m/v) como solução indicadora (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Esse mesmo procedimento foi realizado sem a presença de biodiesel, visando à obtenção de um branco para esta análise. Assim, os volumes de solução de tiosulfato gastos nos testes e no branco foram utilizados para os cálculos de índices de iodo, conforme a equação a seguir.

$$\text{Índice de Iodo (g I}_2\text{/100 g amostra)} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times M \times 12,88}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Na equação, V_{branco} e V_{amostra} correspondem aos volumes de solução de tiosulfato de sódio consumidos na titulação do branco e das amostras,

respectivamente, M corresponde à molaridade da solução de tiosulfato de sódio e m_{amostra} indica a massa da amostra de biodiesel analisada.

A determinação dos índices de iodo foi realizada em duplicata para cada um dos biodiesel estudados e os resultados discutidos representam a média aritmética desses valores.

3.6.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação dos biodiesel foi determinado adicionando-se em balões de fundo redondo de 250 mL cerca de 4 g das amostras e 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 4% (%m/v). Cada balão foi, então, adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até a completa saponificação da amostra nele contida. Após seu resfriamento, procedeu-se uma titulação empregando solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L como titulante e fenolftaleína como indicador (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Esse mesmo procedimento foi realizado sem a presença de biodiesel, visando à obtenção de um branco para esta análise. Os volumes de solução titulante gastos no branco e nas amostras foram utilizados no cálculo do índice de saponificação, conforme mostrado a seguir.

$$\text{Índice de Saponificação (mg KOH/ g amostra)} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times f_c \times 28,06}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 6})$$

Os índices V_{branco} e V_{amostra} correspondem aos volumes de solução titulante consumidos na titulação do branco e das amostras, f_c indica o fator de correção da solução de ácido clorídrico e m_{amostra} equivale à massa da amostra de biodiesel analisada.

Esse procedimento foi realizado duas vezes para cada amostra e os resultados discutidos correspondem à média aritmética dos valores obtidos.

3.6.5 Densidade a 20°C

A determinação da densidade (massa específica) foi efetuada em viscosímetro Stabinger, do fabricante Anton Paar, modelo SVM 3000, calibrado à temperatura de 20°C, segundo a norma ASTM D 7042-04.

3.6.6 Viscosidade Cinemática a 40°C

A determinação experimental da viscosidade cinemática foi efetuada em viscosímetro Stabinger, do fabricante Anton Paar, modelo SVM 3000, calibrado à temperatura de 40°C, segundo a norma ASTM D 7042-04.

3.6.7 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez das amostras foi determinado em equipamento do fabricante ISL, modelo CPP 97-2, acoplado a um banho de refrigeração do fabricante Lauda, modelo RL6CH, conforme a norma ASTM D 97-05.

3.6.8 Teor de Enxofre

O teor de enxofre foi determinado segundo a norma ASTM D 4294-08, empregando equipamento do fabricante Horiba, modelo SLFA 2800.

3.7 Testes de Estabilidade Termo-oxidativa dos Biodiesel

3.7.1 Rancimat

As amostras do biodiesel foram analisadas segundo a metodologia européia EN 14112, utilizando equipamento Rancimat, do fabricante Metrohm, modelo 743.

Nesta metodologia, 3 g das amostras de biodiesel foram analisadas sob aquecimento na temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar de 10 L/h. Os produtos de decomposição formados foram arrastados pelo fluxo de ar para células de medição abastecidas com água bi-destilada e deionizada e os períodos de indução foram determinados através de medidas de condutividade.

3.7.2 PetroOXY

A determinação da estabilidade oxidativa dos biodiesel por esta metodologia empregou equipamento PetroOXY, do fabricante Petrotest.

Para tanto, 5 mL das amostras de biodiesel foram combinados com oxigênio à pressão de 700 kPa e aquecidos até a temperatura de 140°C em uma câmara hermeticamente fechada. As variações na pressão interna da câmara possibilitaram a determinação dos períodos de indução das amostras.

Os experimentos foram realizados em duplicata e os dados empregados na construção das curvas de pressão versus tempo referem-se à média aritmética dos valores de pressão e tempo obtidos.

3.7.3 Termogravimetria (TG)

Os estudos de TG foram conduzidos em equipamento SDTQ600, do fabricante TA Instruments.

Utilizou-se, em média, 15 mg de amostra em cadinhos de alumínio sob fluxo de N₂ a 100 mL/min, partindo da temperatura ambiente até 550°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.7.4 Termogravimetria (TG) em Condições Isotérmicas

Os estudos de TG isotérmica também foram conduzidos em equipamento SDTQ600, do fabricante TA Instruments.

Utilizou-se, em média, 15 mg de amostra em cadinhos de alumínio sob fluxo de N₂ a 100 mL/min, partindo da temperatura ambiente até temperaturas 10°C abaixo das temperaturas das isotermas, em razão de aquecimento de 20°C/min. Posteriormente, empregou-se uma razão de aquecimento de 2°C/min até as temperaturas das isotermas.

Através das curvas termogravimétricas isotérmicas obtidas foi possível determinar a energia de ativação da reação de decomposição térmica e o tempo de vida útil das amostras de biodiesel analisadas.

3.8 Tratamento Térmico das Amostras de Biodiesel

A degradação térmica das amostras de biodiesel foi realizada em atmosfera de ar sintético (20% de O_2 e N_2 em quantidade complementar), sob fluxo constante, em banho térmico de óleo de silicone na temperatura de $150^\circ C$ durante 48 horas. Utilizou-se como fonte de aquecimento uma resistência de 500 W conectada a um regulador de voltagem Variac de 0,5 kVA.

O sistema usado no processo de degradação térmica está ilustrado na Figura 17.

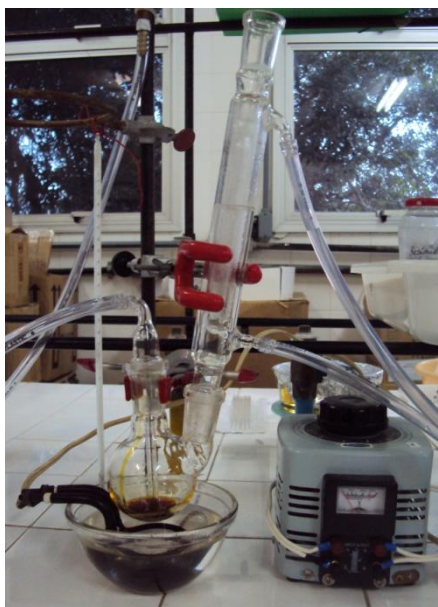


Figura 17. Sistema usado no tratamento térmico das amostras de biodiesel.

Para estes ensaios foram utilizados, em média, 40 mL das amostras de biodiesel em balão de 250 mL acoplado a um condensador de refluxo com circulação de água gelada e a um cilindro de ar sintético. O ar sintético foi diretamente borbulhado nas amostras submetidas ao processo de aquecimento e foram retiradas alíquotas de 1 mL após os tempos de tratamento de 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas.

As alíquotas retiradas foram devidamente identificadas e armazenadas sob refrigeração para a posterior realização das análises de TG.

3.9 Softwares Utilizados

A edição dos espectros de RMN ^1H empregou o software ACD/SpecManager.

As curvas de pressão versus tempo nas análises de PetroOXY e os gráficos de Arrhenius obtidos no estudo cinético dos biodiesel foram construídos utilizando o software OriginPro 8.

Para a construção das curvas TG foi utilizado o software Universal Analysis 2000.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção e Caracterização Físico-Química dos Óleos Vegetais

Para extração dos óleos vegetais das espécies oleaginosas utilizadas no presente estudo, convencionou-se o uso de extração por solvente em sistema de refluxo, cujo emprego apresenta uma boa adequação à escala laboratorial. Para tanto, o solvente mais apropriado é o hexano (SOUZA, 2008).

Os rendimentos médios obtidos nesse processo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimento de extração dos óleos vegetais por sistema de refluxo

Repetição	Pinhão	Nabo	Tungue (%)
	Manso (%)	Forrageiro (%)	
1	33,20	15,63	17,73
2	33,56	16,7	17,49
3	32,90	15,7	18,43
<hr/>			
Rendimento Médio (%)	33,22	16,01	17,88
Desvio Padrão	0,33	0,60	0,49
Coeficiente de Variação (%)	0,99	3,75	2,74

Os valores de rendimento médio calculados são inferiores aos relatados na literatura de 39,88% para óleo de pinhão manso (VIANA et al., 2011), 37,25% para óleo de nabo forrageiro (VALLE, 2009) e 40,12% para óleo de tungue (KAUTZ, 2009) extraídos sob as mesmas condições experimentais. Essas diferenças podem estar relacionadas a detalhes do procedimento experimental, tais como variações no estágio de trituração das sementes oleaginosas, ou à própria constituição genética dos materiais vegetais provenientes de regiões distintas.

É possível ainda observar uma baixa variação de resultados entre as repetições, confirmada pelos pequenos coeficientes de variação obtidos. Segundo Pimentel-Gomes (1987), coeficientes de variação inferiores a 10% são considerados baixos e a precisão dos experimentos, nesses casos, é relativamente alta.

Em relação à composição das matérias-primas oleaginosas utilizadas, a presença de contaminantes influencia a ocorrência das reações de transesterificação. Para evitar essa interferência no processo reacional, determinar

as condições ideais de síntese e avaliar o estado de conservação dos óleos vegetais é necessário realizar a caracterização físico-química dos mesmos.

Na Tabela 4, encontram-se alguns parâmetros físico-químicos avaliados para os óleos vegetais em estudo.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos em óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Parâmetro	Oleo de Pinhão Manso	Oleo de Soja	Oleo de Nabo Forrageiro	Oleo de Tungue
Índice de Acidez (mg KOH/ g óleo)	1,441	0,253	4,440	0,940
Índice de Refração	1,4676	1,4725	1,4705	1,5170
Densidade a 20°C (kg/m ³)	909,3	918,9	912,0	935,7
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	28,785	31,283	39,173	99,160
Ponto de Fluidez (°C)	-6,0	-6,0	-12,0	-33,0
Teor de Enxofre Total (%m/m)	0,0139	0,0093	0,0225	0,0169

Canakci e Gerpen (2001) consideram como apropriados para a síntese de biodiesel, óleos com índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g de amostra já que um excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação. Conforme mostrado na Tabela 4, o óleo de nabo forrageiro excede o limite referido, mas não inviabiliza a reação de transesterificação. Tal alteração no índice de acidez pode ser devido ao maior tempo de armazenamento dessas sementes em relação às demais, antes do processo de extração do óleo.

Para as temperaturas especificadas, os valores de densidade e viscosidade cinemática são elevados nos óleos vegetais e diferem substancialmente dos valores especificados para biodiesel (na faixa de 850-900 kg/m³ e 3-6 cSt, respectivamente) e óleo diesel (na faixa de 820-880 kg/m³ e 2-5 cSt, respectivamente) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOSMUBUSTÍVEIS, 2008; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOSMUBUSTÍVEIS, 2006).

Através da observação dos valores de ponto de fluidez para os óleos vegetais estudados verifica-se que mesmo em baixas temperaturas eles permanecem fluidos, indicando predominância de ácidos graxos insaturados e com menor ponto de fusão em sua composição.

4.2 Obtenção e Caracterização dos Biodiesel

Para a ocorrência das reações de transesterificação entre óleos vegetais e alcoóis, é necessária agitação magnética vigorosa que promova contato suficiente entre essas duas fases, pois a insolubilidade do metanol no óleo prejudica o progresso da reação (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

As condições empregadas na reação de transesterificação, incluindo a razão molar óleo:álcool equivalente a 1:6 e a catálise por hidróxido de sódio a 1% em relação à massa de óleo empregada, em temperatura de 60°C durante 30 minutos, promovem uma conversão eficiente dos lipídeos em ésteres.

No caso do óleo de tungue deve ser feito um ajuste experimental, uma vez que sob as condições anteriormente referidas ocorre a formação de gel que interfere na separação do glicerol. Esse processo pode estar relacionado à produção de ácidos graxos livres e sua saponificação na mistura reacional. Então, o produto da reação de transesterificação metílica do óleo de tungue é neutralizado com ácido sulfúrico concentrado e prossegue-se com a separação do biodiesel da glicerina (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

Após a eliminação do álcool, do solvente e da água, é possível determinar os rendimentos reacionais (Tabela 5).

Tabela 5. Rendimento médio das reações de transesterificação

Biodiesel	Rendimento médio (%m/m)
Pinhão Manso	90,09%
Soja	90,12%
Nabo Forrageiro	90,08%
Tungue	63,96%

O baixo rendimento em ésteres do tungue pode ser atribuído à formação de sabão e sua solubilização durante a etapa de lavagem do biodiesel, mesmo após o ajuste experimental, evidenciados pela formação de emulsão densa e pela dificuldade observada nos processos de separação de fases e purificação por lavagem com água quente. O refino do óleo bruto poderia reduzir o tempo necessário para estas etapas e aumentar a eficiência da reação de transesterificação.

Cabe ressaltar que na síntese de biodiesel de tungue, assim como de pinhão manso e nabo forrageiro foram utilizados óleos brutos, não refinados como no caso da soja. O refino promove a remoção de fosfolipídios, proteínas, ácidos graxos livres e substâncias coloidais e inorgânicas.

4.2.1 Análise Cromatográfica dos Biodiesel

A composição percentual em ésteres metílicos dos biodiesel e os cromatogramas obtidos pela técnica de CG/EM são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8 e nas Figuras 18, 19 e 20.

Tabela 6. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de pinhão manso determinada por CG/EM

Pico	Tempo de retenção (min)	Éster Metílico	Símbolo Numérico	Área Relativa(%)
1	14,37	Palmitato de metila	C16:0	12,85
2	16,43	Linoleato de metila	C18:2	8,17
3	16,73	Oleato de metila	C18:1	70,48
4	16,92	Estearato de metila	C18:0	7,49
Total Identificado				98,99

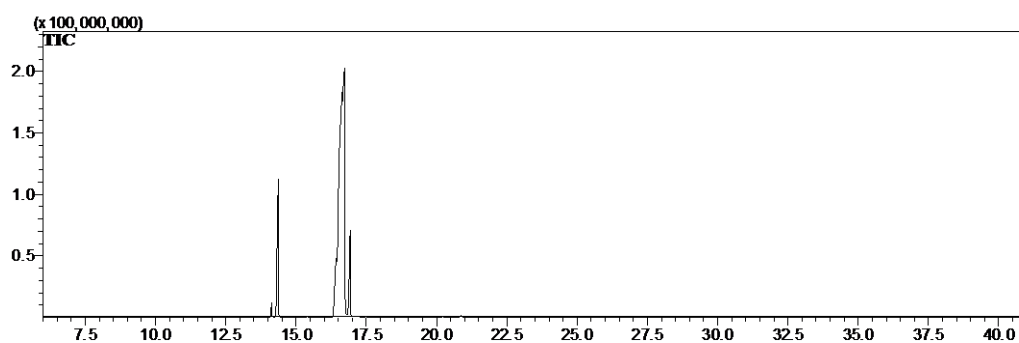


Figura 18. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de pinhão manso

Tabela 7. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de nabo forrageiro determinada por CG/EM

Pico	Tempo de retenção (min)	Éster Metílico	Símbolo Numérico	Área Relativa(%)
1	14,31	Palmitato de metila	C16:0	7,08
2	16,37	Linoleato de metila	C18:2	16,16
3	16,49	Oleato de metila	C18:1	44,08
4	16,75	Estearato de metila	C18:0	2,03
5	20,26	Gadoleato de metila	C20:1	8,18
6	25,54	Erucato de metila	C22:1	19,53
Total Identificado				97,06

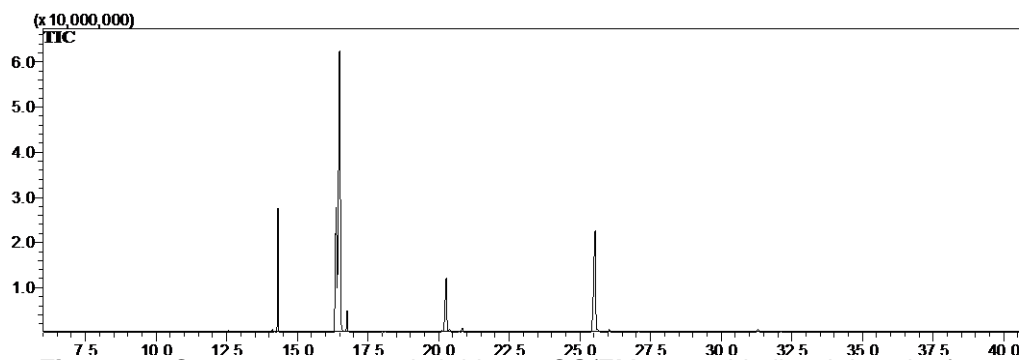


Figura 19. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de nabo forrageiro

Tabela 8. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de tungue determinada por CG/EM

Pico	Tempo de retenção (min)	Éster Metílico	Símbolo Numérico	Área Relativa(%)
1	9,75	Caproato de metila	C8:0	1,32
2	14,29	Palmitato de metila	C16:0	4,39
3	16,34	Linoleato de metila	C18:2	7,9
4	16,42	Oleato de metila	C18:1	10,11
5	16,74	Estearato de metila	C18:0	3,44
6	18,99	α -Eleostearato de metila	C18:3	65,74
7	19,76	Linolenato de metila	C18:3	3,16
Total Identificado				96,06

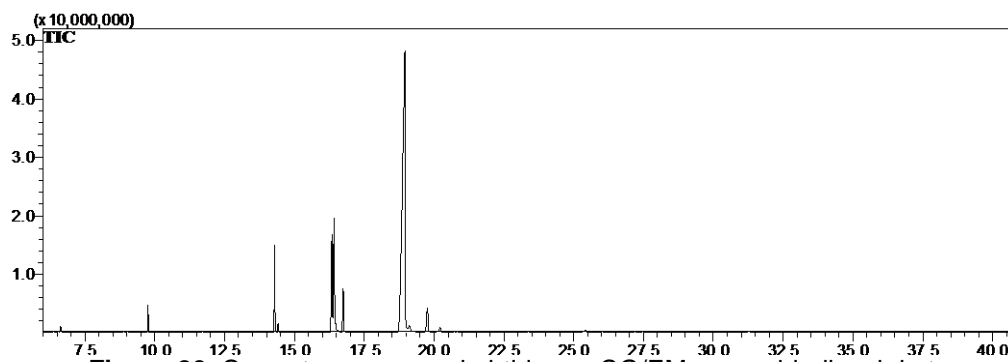


Figura 20. Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de tungue

A composição em ésteres de ácidos graxos do óleo de soja, determinada em estudo anterior (SERRATE, 2008), também é mostrada na Tabela 9.

Tabela 9. Composição percentual em ésteres de ácidos graxos de biodiesel de soja

Éster metílico	Símbolo Numérico	Área Relativa (%)
Palmitato de metila	C16:0	12,54
Estearato de metila	C18:0	2,82
Oleato de metila	C18:1	24,5
Linoleato de metila	C18:2	52,96
Linolenato de metila	C18:3	5,29
Total Identificado		98,11

A presença majoritária de ésteres insaturados em todas as amostras estudadas confirma os baixos valores de ponto de fluidez anteriormente discutidos para os óleos vegetais. E as porcentagens elevadas de oleato, linoleato e de α -eleostearato (no caso do tungue) resultam em uma forte tendência à oxidação (DUNN, 2008).

A predominância de ácidos graxos insaturados, embora sugira uma limitação ao uso dos biodiesel, não inviabiliza sua aplicação em blendas com o diesel de petróleo ou mesmo com outras matérias-primas. Vale lembrar que o emprego de óleos vegetais com altas porcentagens de ácidos graxos saturados também causa problemas, uma vez que os biodiesel produzidos a partir deles apresentam maiores pontos de fusão e, portanto, piores comportamentos em regiões de clima frio.

4.2.2 Determinação da Taxa de Conversão dos Óleos em Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

A quantificação dos ésteres metílicos na mistura reacional e a determinação da taxa de conversão dos óleos em biodiesel podem ser determinadas de forma relativamente rápida e confiável por espectroscopia de RMN ^1H (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

As atribuições de deslocamentos químicos para hidrogênios de triacilglicerídeos e ésteres metílicos são sumarizadas na Figura 21.

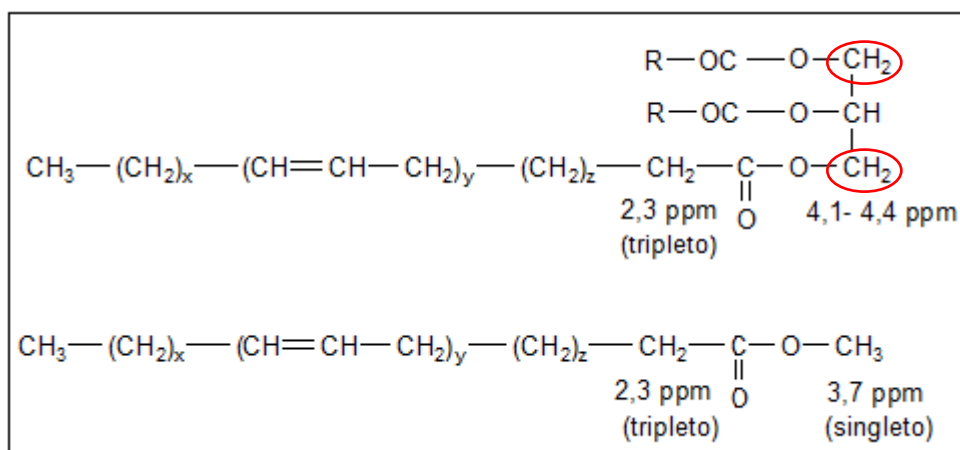


Figura 21. Atribuições dos deslocamentos químicos de hidrogênios de triacilglicerídeos e ésteres metílicos

Em espectros de RMN ^1H referentes aos óleos vegetais é relevante citar a presença de sinais característicos dos hidrogênios dos grupos metilênicos do glicerol (destacados em vermelho na Figura 21) no intervalo de 4,1 a 4,4 ppm. Os dois pares de hidrogênios metilênicos não são quimicamente nem magneticamente equivalentes entre si, visto que os grupamentos R podem ser substituídos por diferentes cadeias graxas e, portanto, fornecem dois sinais distintos. E os dois hidrogênios geminais que constituem cada grupo metilênico são quimicamente equivalentes, porém, magneticamente diferentes, desdobrando-se em um duplo dubleto.

Todavia, a análise dos espectros dos biodiesel estudados permite a confirmação da ocorrência de reações de transesterificação pelo desaparecimento desses sinais e pelo surgimento de singletos intensos em 3,7 ppm (destacados em azul nas Figuras 22, 23, 24 e 25) referentes aos hidrogênios da metoxila dos ésteres metílicos (MORGENSTERN et al., 2006).

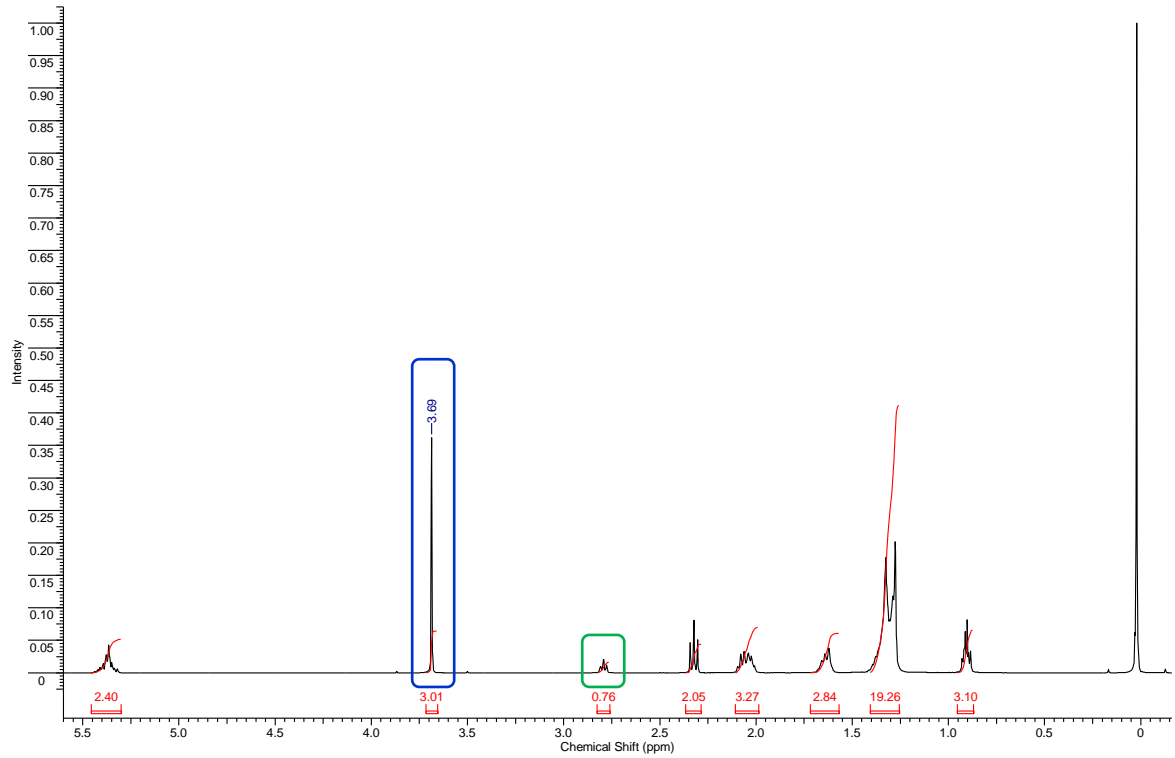


Figura 22. Espectro de RMN ¹H do biodiesel de pinhão manso

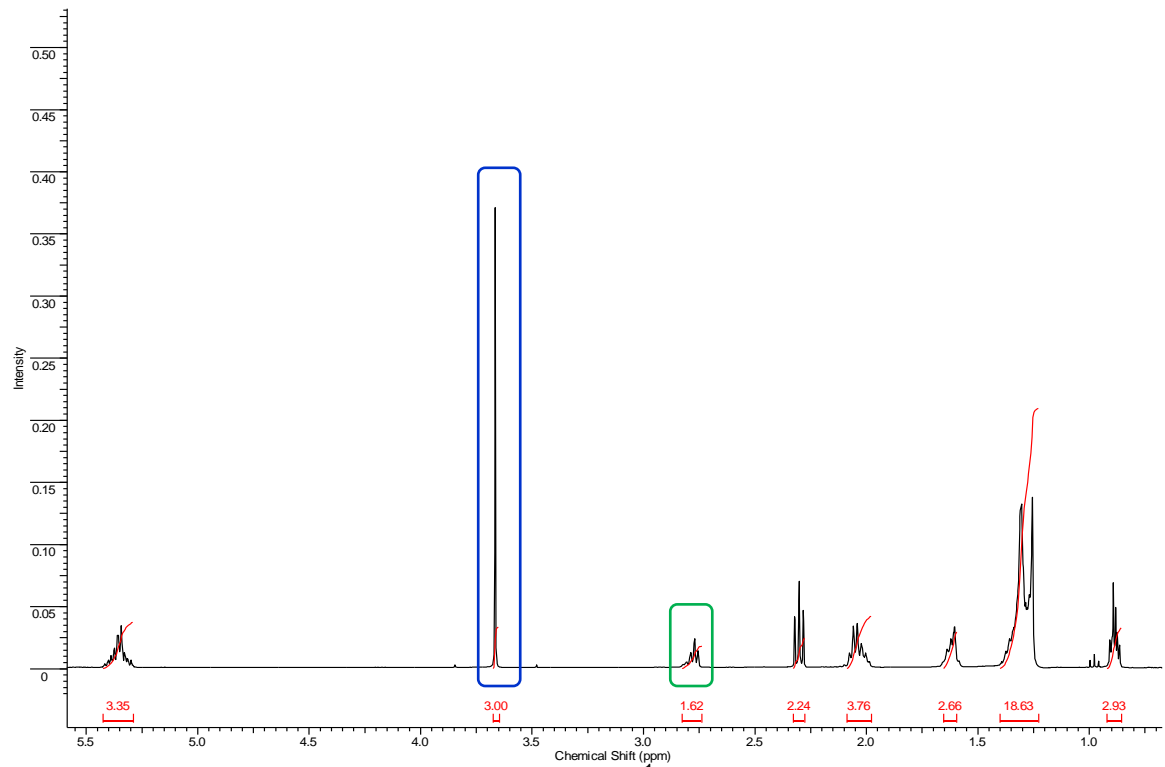


Figura 23. Espectro de RMN ¹H do biodiesel soja

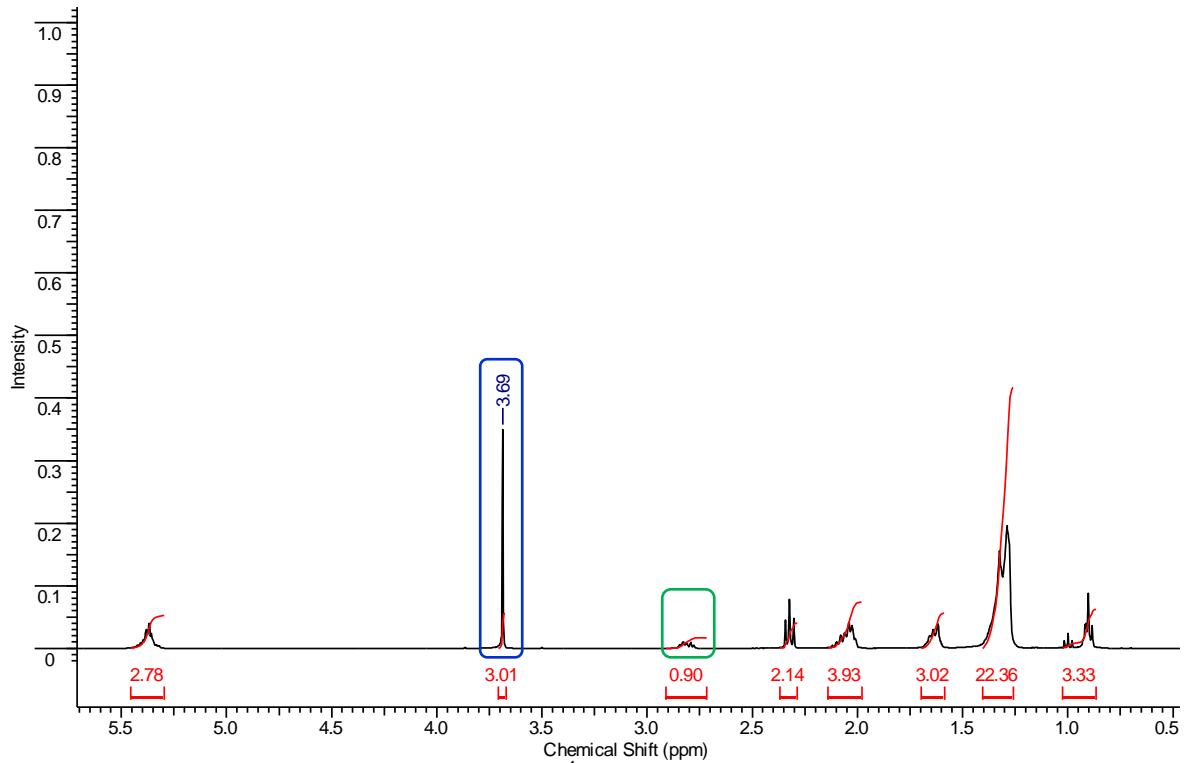


Figura 24. Espectro de RMN ^1H do biodiesel de nabo forrageiro

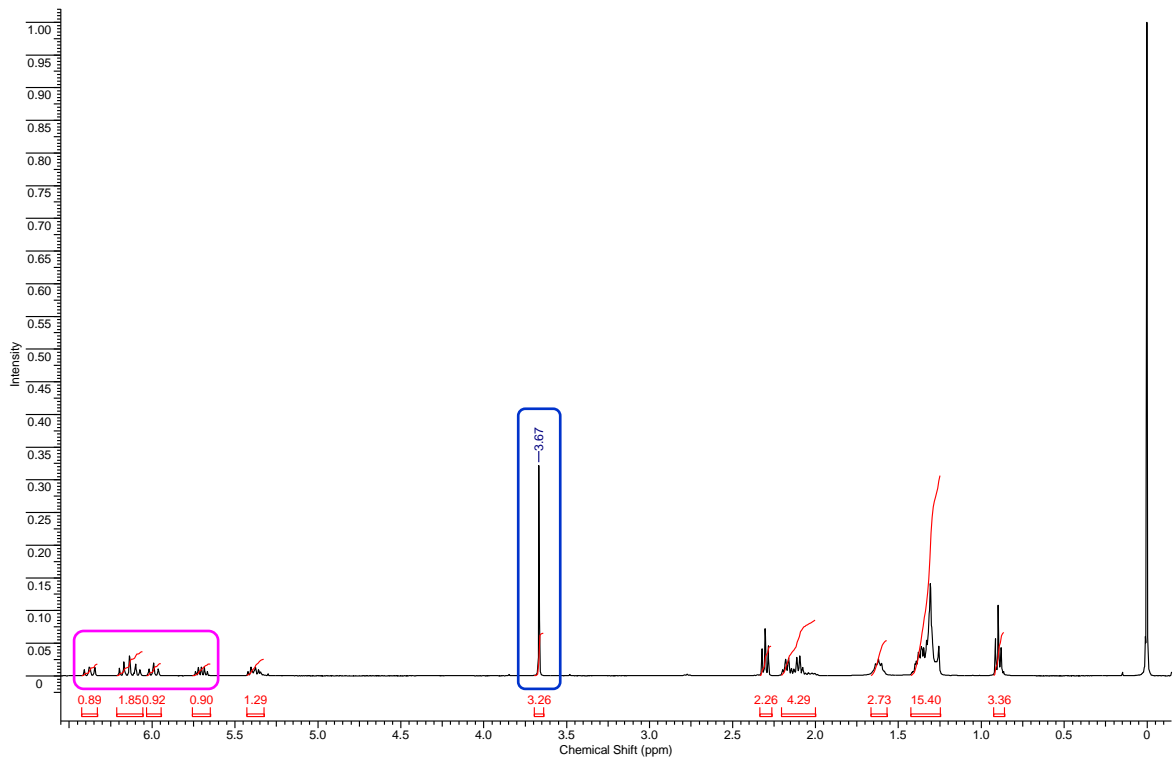


Figura 25. Espectro de RMN ^1H do biodiesel de tungue

A presença de ésteres poliinsaturados com duplas ligações não conjugadas na composição química dos biodiesel de pinhão manso, soja e nabo forrageiro é comprovada pela ocorrência de sinais com deslocamentos químicos próximos a 2,7 ppm (destacados em verde nas Figuras 22, 23 e 24), característicos de hidrogênios

metilênicos bis-álílicos presentes nos linoleatos e linolenatos (MORGENSTERN et al., 2006). A ausência desse sinal no espectro do biodiesel de tungue confirma a predominância do éster de ácido graxo com duplas ligações conjugadas (α -eleostearato) em sua composição química, determinada por CG/EM.

Deve-se destacar ainda o aparecimento de quatro grupos de sinais na faixa de 5,7 a 6,4 ppm no espectro do biodiesel de tungue (destacados em rosa na Figura 25), evidenciando um perfil diferenciado dessa amostra em relação às demais nas análises de RMN ^1H . Esses deslocamentos químicos mostram-se semelhantes aos deslocamentos dos prótons olefínicos do 9(*Z*),11(*E*)-octadecadienoato de metila (KNOTHE, 2005b) e ratificam a presença do 9(*Z*),11(*E*),13(*E*)-octadecatrienoato de metila (ou α -eleostearato de metila) no biodiesel de tungue.

A determinação da taxa de conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel, por meio da técnica de RMN ^1H , utiliza uma equação que relaciona a área de integração dos sinais da metoxila do éster metílico (A_{ME}) e a área de integração dos sinais dos hidrogênios metilênicos (A_{CH_2}) em 2,3 ppm (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

$$\text{Taxa de conversão (\%)} = 100 \times \frac{2 A_{\text{ME}}}{3 A_{\text{CH}_2}} \quad (\text{Equação 7})$$

Os valores calculados através dessa equação, para a taxa de conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Taxas de conversão de triacilglicerídeos em biodiesel

Biodiesel	Taxa de Conversão (%)
Pinhão Manso	97,89
Soja	89,29
Nabo Forrageiro	93,77
Tungue	96,17

4.2.3 Caracterização Físico-Química dos Biodiesel

As propriedades físico-químicas dos biodiesel sofrem influência da sua composição em ésteres de ácidos graxos, bem como da presença de contaminantes provenientes das matérias-primas ou do processo de produção. Tais propriedades

influenciam no funcionamento e no desempenho dos motores, bem como no perfil de emissão dos combustíveis.

Em todas as amostras sintetizadas é possível constatar aspecto límpido e isento de impurezas. A Tabela 11 apresenta os parâmetros de caracterização físico-química analisados para estas amostras, bem como os limites especificados pela Resolução nº7/2008 da ANP e os teores de ácidos graxos insaturados obtidos nas análises de CG/EM.

Tabela 11. Parâmetros físico-químicos de biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Parâmetro	Biodiesel de Pinhão Manso	Biodiesel de Soja	Biodiesel de Nabo Forrageiro	Biodiesel de Tungue	Limite ANP
Índice de Iodo (g de I ₂ /100g biodiesel)	98,0	129,5	105,5	125,5	-
Índice de Acidez (mg KOH/g biodiesel)	0,1877	0,3164	<0,1000	<0,1000	máx. 0,5
Índice de Refração	1,4515	1,4550	1,4546	1,4992	-
Índice de Saponificação (mg KOH/g biodiesel)	187,30	191,15	174,91	190,08	-
Densidade a 20°C (kg/m ³)	879,4	883,2	878,9	902,6	850-900
Ponto de Fluidez (°C)	3,0	0,0	-9,0	-12,0	-
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	4,0605	5,3272	5,1136	8,6042	3-6
Teor de Ácidos Graxos Insaturados (%)	78,65	82,75	87,95	86,91	-

O aumento do teor de ésteres de ácidos graxos contendo uma, duas ou mais duplas ligações promove aumento no grau de insaturação total do biodiesel e reflete no índice de iodo desses biocombustíveis. Os resultados dos índices de iodo fornecem indícios qualitativos das insaturações existentes.

O biodiesel de pinhão manso possui o menor teor de ésteres insaturados e, portanto, o menor índice de iodo dentre as amostras estudadas. Nos casos da soja, do nabo forrageiro e do tungue, cujos percentuais de insaturações são maiores, os índices de iodo são inversamente proporcionais às massas molares dos seus ésteres constituintes (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Logo, o biodiesel de nabo forrageiro, cuja composição inclui ésteres como o erucato (C22:1) e o gadoleato

(C20:1), de massas molares relativamente altas, apresenta menor índice de iodo que os biodiesel de soja e tungue.

A legislação brasileira não estabelece limites máximos para esse parâmetro. Por outro lado, a especificação europeia, através da norma EN 14214, preconiza um limite máximo de 120g I₂/100g de amostra em combustíveis de uso veicular (RAMOS et al., 2009).

Em relação aos índices de acidez, todas as amostras de biocombustíveis produzidas encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, indicando não haver ácidos graxos livres em excesso nos produtos das reações.

Valores elevados de índice de acidez também podem fornecer indícios de estados de conservação inadequados para biocombustíveis, além de interferirem na estabilidade térmica dos combustíveis na câmara de combustão e exercerem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Quanto aos resultados de índice de saponificação, que mensura a quantidade de base necessária para saponificar uma determinada massa de biodiesel, observa-se uma relação inversa entre o teor de base consumida e o tamanho das cadeias dos ésteres constituintes da amostra analisada (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O biodiesel de nabo forrageiro, cujas cadeias carbônicas apresentam-se constituídas de ésteres com 20 e 22 átomos de carbono, apresenta menor valor de índice de saponificação que as demais amostras.

A densidade dos biocombustíveis é uma propriedade que afeta diretamente o desempenho dos motores. Mudanças na densidade exercem influência direta na massa de combustível injetada na câmara de combustão, por isso a resolução normativa vigente estabelece uma faixa de valores de referência para este parâmetro (REFAAT, 2009).

Com exceção do biodiesel de tungue, que excede o limite de densidade de 900 kg/m³, todas as demais amostras adequam-se aos limites preconizados pela resolução. Refaat (2009) em seus estudos correlacionando estruturas químicas e propriedades físico-químicas dos biocombustíveis afirma que combustíveis ricos em

compostos insaturados apresentam altos valores de densidade, o que justifica o comportamento observado no caso do tungue.

O ponto de fluidez enquadra-se entre as propriedades de fluxo a frio dos combustíveis e seu estudo torna-se necessário na avaliação da viabilidade comercial do biodiesel em regiões de clima frio. Ele indica a temperatura em que ocorre a formação de cristais parafínicos no biodiesel, capazes de restringir ou impedir o fluxo livre do combustível em tubulações e filtros (TAVAREZ, 2009).

Sabe-se que quanto maior o tamanho das cadeias carbônicas e o teor de compostos graxos saturados mais alto será o valor de ponto de fluidez. Então, biodiesel derivados de óleos com quantidades significantes de ésteres insaturados, como é o caso das amostras estudadas, apresentam baixo ponto de fluidez e são viáveis comercialmente ao longo de todo o ano na maioria das regiões do país (KNOTHE, 2005a).

Evidencia-se então a adequação de todos os biodiesel produzidos no presente trabalho para blends com biodiesel contendo elevados teores de ácidos graxos saturados, que usualmente apresentam-se inviáveis em regiões de clima frio.

É possível verificar ainda, através dos resultados mostrados na Tabela 11, que a viscosidade das amostras após a transesterificação é cerca 6 a 11 vezes menor que a viscosidade dos óleos antes da referida reação. Isso justifica a necessidade de realização da metanólise para uso do óleo como combustível.

A viscosidade dos ésteres aumenta com o tamanho da cadeia carbônica e com seu grau de saturação. Entretanto, em ésteres predominantemente insaturados, a configuração das duplas ligações é que exerce influência determinante na viscosidade. Ésteres metílicos de ácidos graxos contendo duplas ligações com configuração *Z* apresentam menor viscosidade que os com configuração *E* (KNOTHE, 2007).

Os valores de viscosidade dos biodiesel de pinhão manso, soja e nabo forrageiro encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Isso pode ser atribuído aos seus constituintes linoleatos e linolenatos, contendo insaturações

não conjugadas e de configuração do tipo *Z*, que reduzem as interações intermoleculares e a viscosidade desses combustíveis.

Contudo, a viscosidade do biodiesel de tungue excede o limite referido. Park e colaboradores (2008) atribuem esse fato à estrutura do éster majoritário presente na composição do tungue, o α -eleostearato. Apesar de apresentar três insaturações, como no caso do linolenato, a configuração do tipo *E* e a conjugação das duplas ligações presentes no α -eleostearato proporcionam interações intermoleculares mais intensas entre os elétrons π , resultando em uma maior viscosidade (REFAAT, 2009).

As diferenças estruturais entre o α -eleostearato e o α -linolenato são mostradas na Figura 26.

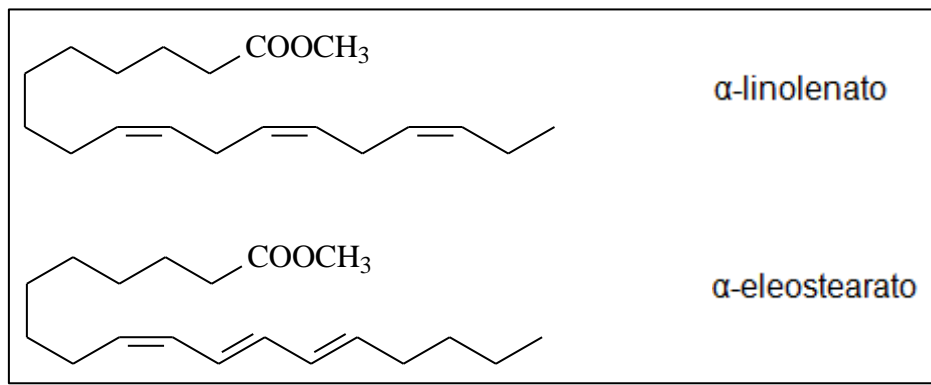


Figura 26. Estruturas químicas do α -linolenato e do α -eleostearato de metila.

4.3 Estabilidade Termo-oxidativa dos Biodiesel

4.3.1 Rancimat

No método Rancimat, o monitoramento contínuo da condutividade da água utilizada nos experimentos resulta em curvas de oxidação. Essas curvas de condutividade versus tempo são ilustradas na Figura 27.

Cabe destacar que as curvas da Figura 27 bem como as curvas mostradas no decorrer dessa discussão seguem um padrão de cores (rosa para biodiesel de pinhão manso, azul para o de soja, verde para o de nabo forrageiro e vermelho para o de tungue).

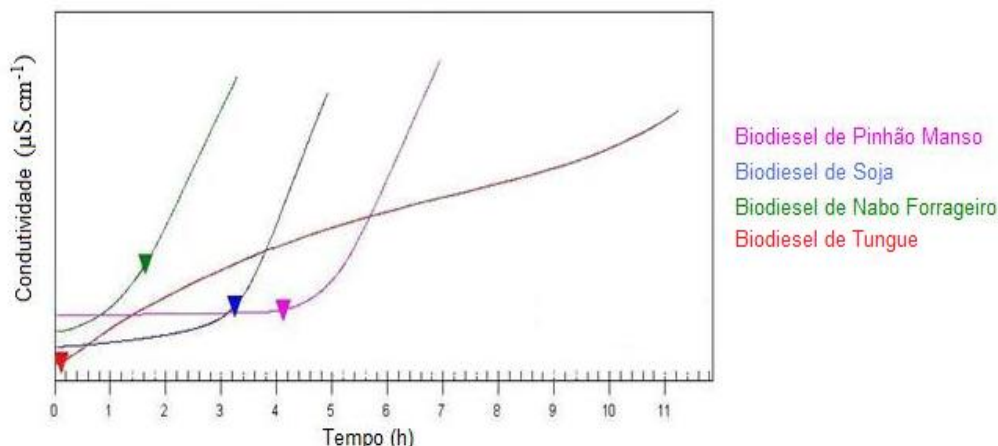


Figura 27. Curvas de condutividade versus tempo para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

O aumento da condutividade observado evidencia a vaporização e o arraste de moléculas de ácidos graxos de baixo peso molecular para a água, confirmando a ocorrência de processos de degradação oxidativa.

Os valores de período de indução para os biodiesel de pinhão manso (4,12h), soja (3,25h), nabo forrageiro (1,64h) e tungue (0,11h) estão abaixo do limite mínimo de 6 horas estabelecido pela Resolução nº7/2008 da ANP. Logo, o uso comercial desses combustíveis só é permitido com a adição de antioxidantes.

A dificuldade na obtenção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais que atendam a esses requisitos de estabilidade oxidativa já foi reportada em diversos trabalhos na literatura. Moser (2009) ressalta que os compostos insaturados analisados pelo método Rancimat geralmente sofrem degradação oxidativa em um tempo relativamente curto de análise (cerca de 3 horas). Ramos et al. (2009) também relatam valores de período de indução abaixo do limite estabelecido, entre 0,5 e 4 horas, para biodiesel provenientes de dez diferentes matrizes oleaginosas.

A comparação da suscetibilidade oxidativa de biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas é complicada pelo fato de que ésteres graxos usualmente ocorrem em misturas complexas, e seus componentes minoritários podem atuar como catalisadores ou inibidores das reações de oxidação (KNOTHE, 2007).

Porém, a partir dos resultados obtidos no método Rancimat, é possível estabelecer uma ordem crescente de resistência à oxidação, na qual estabilidade do

tungue < estabilidade do nabo forrageiro < estabilidade da soja < estabilidade do pinhão manso. Dentre outros fatores, essa ordem é influenciada pelo conteúdo de ésteres de ácidos graxos insaturados, observando-se uma correlação inversa entre estabilidade oxidativa e o teor de insaturações (Tabela 12).

Tabela 12. Relação entre período de indução Rancimat e teor de insaturações dos biodiesel determinado por CG/EM

Biodiesel	Período de Indução Rancimat (h)	Teor de Insaturações (%)
Pinhão manso	4,12	78,65
Soja	3,25	82,75
Nabo Forrageiro	1,64	87,95
Tungue	0,11	86,91

A maior estabilidade do biodiesel de pinhão manso em relação aos demais pode ser atribuída ao menor teor de insaturações e à ausência de ésteres tri-insaturados em sua composição química. Estes, mesmo quando presentes em pequenas quantidades, tornam o combustível mais vulnerável a reações de oxidação devido à maior quantidade de hidrogênios em posições alílicas e bis-alílicas.

O biodiesel de tungue, por sua vez, apresenta a menor resistência à degradação oxidativa dentre as amostras estudadas pela técnica de Rancimat. Além de possuir um dos maiores teores de ésteres insaturados, o tungue é a única amostra que apresenta o éster tri-insaturado α -eleostearato em sua composição, cuja abundância relativa é 65,74%. Este constituinte, cujas insaturações são conjugadas, é oxidado mais rapidamente que ésteres com duplas ligações não conjugadas.

Compostos com insaturações conjugadas podem facilmente doar hidrogênios radiculares para formar radicais livres, devido ao fenômeno de estabilização por ressonância. Conforme evidenciado por Tsuzuki apud Yang et al. (2009), em seus estudos comparativos de estabilidade dos ácidos α -eleosteárico e linoléico conjugado, o maior número de duplas ligações conjugadas no caso do ácido α -eleosteárico torna esse fenômeno de ressonância ainda mais pronunciado.

Experimentos realizados por Yang e colaboradores (2009) confirmam a menor estabilidade das insaturações conjugadas presentes na estrutura do ácido α -

eleosteárico. Amostras desse ácido demonstraram maior consumo em testes de consumo de oxigênio, quando submetidas à pressurização em tubos hermeticamente fechados, sugerindo maior vulnerabilidade à oxidação que seus correspondentes não conjugados.

4.3.2 PetroOXY

A combinação das variáveis pressão e temperatura no método PetroOXY, alternativamente empregado, resulta em menores tempos de análise e valores de período de indução mais baixos que os encontrados por Rancimat.

Usualmente, obtém-se através do método PetroOXY períodos de indução abaixo de 1 hora, que caracterizam produtos voláteis e não-voláteis de oxidação, diferentemente do período de indução Rancimat que detecta apenas compostos voláteis produzidos por decomposição dos produtos primários de oxidação (NEUMANN, JEBENS e WIERZBICKI, 2008).

As curvas de pressão versus tempo obtidas por meio do método PetroOXY determinam valores de período de indução de 20,50 minutos para o pinhão manso, 14,68 minutos para a soja, 11,58 minutos para o nabo forrageiro e 2,88 minutos para o tungue (Figura 28).

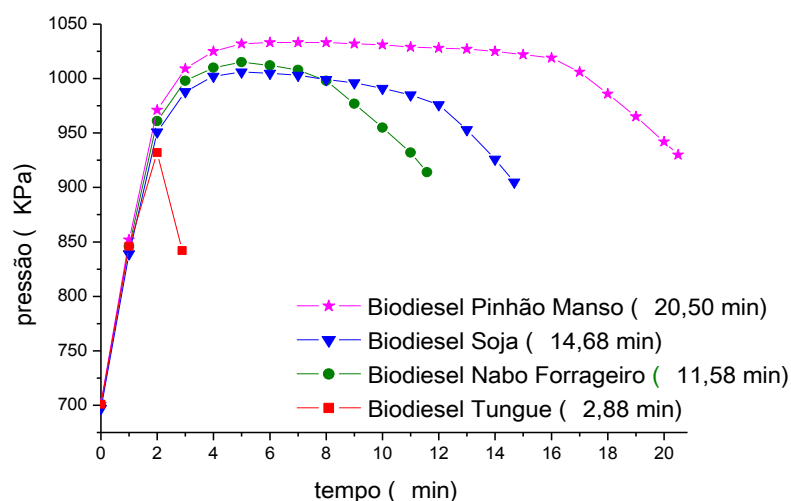


Figura 28. Curvas de pressão versus tempo para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Estes valores, apesar de menores do que os obtidos por Rancimat, apresentam uma correlação linear ($R^2=0,93697$) com os períodos de indução determinados pela metodologia oficial de análise, conforme mostrado na Figura 29.

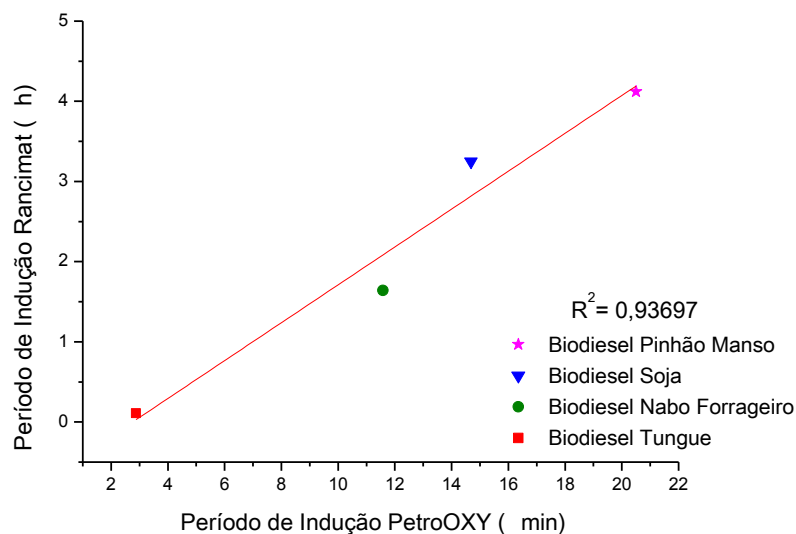


Figura 29. Curva de correlação entre os métodos PetroOXY e Rancimat

Uma boa correlação entre as duas metodologias também foi descrita por Santos et al. (2010) em seu trabalho empregando biodiesel etílico de óleo residual de fritura aditivado com BHT (butilhidroxitolueno) em diferentes concentrações. A curva obtida apresenta coeficiente de correlação linear de 0,97789 e os resultados confirmam que a aditivação apropriada do biodiesel promove aumento do seu período de indução.

4.3.3 Termogravimetria (TG)

A TG é empregada com a finalidade de determinar o comportamento térmico das amostras em função da temperatura e a habilidade delas em resistir ao estresse induzido por temperaturas elevadas num determinado período de tempo. Entretanto, não existe normatização ou padronização disponível na literatura para o uso dessa técnica na determinação da estabilidade termo-oxidativa de biocombustíveis (JAIN e SHARMA, 2011a).

O biodiesel, em geral, tende a apresentar maior estabilidade térmica e menor estabilidade à oxidação quando comparado ao diesel de petróleo. Sua degradação apresenta dentre outros comportamentos, alterações de cor, desenvolvimento de sedimentos ou depósitos, modificações na composição química e mudanças nas propriedades físico-químicas (XIN e SAKA, 2010).

Os resultados das análises termogravimétricas dinâmicas efetuadas em atmosfera de nitrogênio (inerte) são mostrados a seguir (Figura 30).

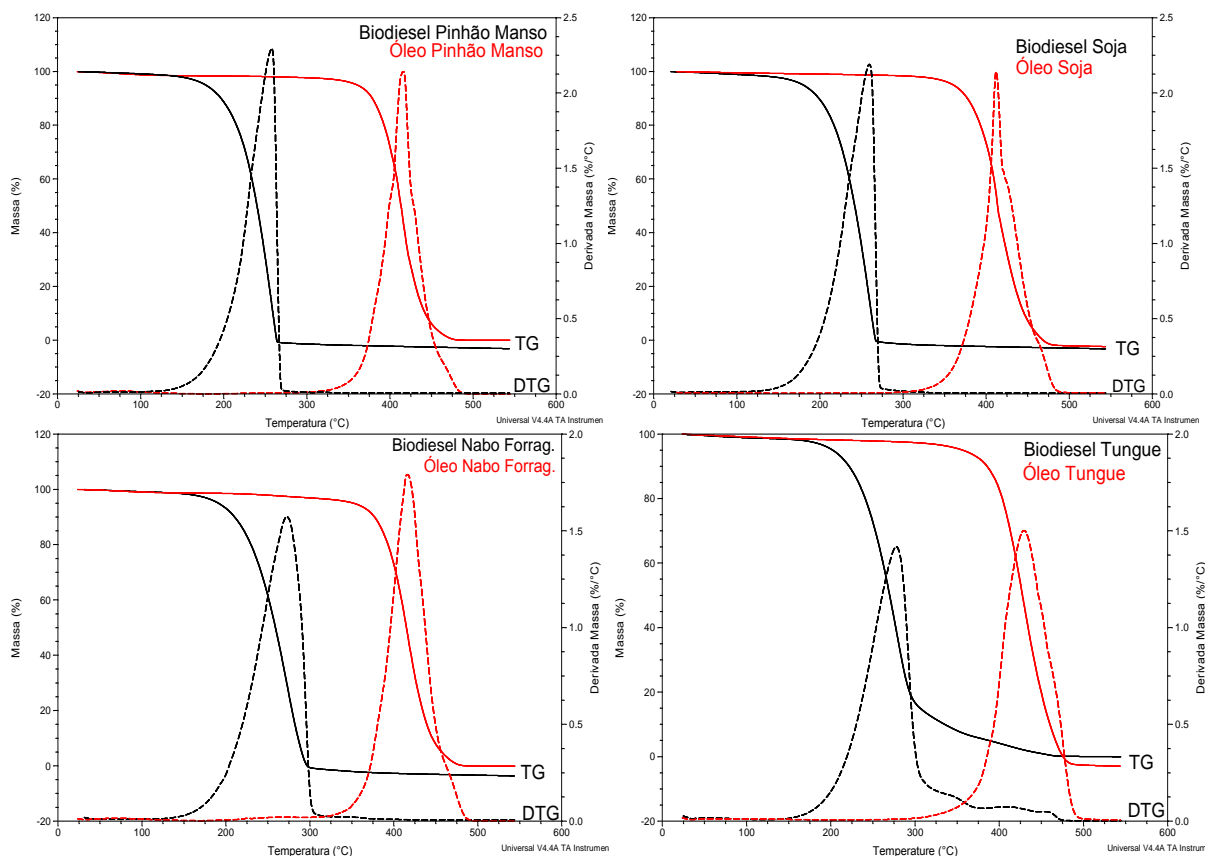


Figura 30. Curvas TG/DTG para óleos e biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Os ésteres não apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares como os ácidos graxos, por isso possuem ponto de ebulição menor que os ácidos graxos correspondentes. Tal comportamento é comprovado pelas temperaturas iniciais de decomposição térmica e/ou volatilização dos biodiesel menores que as obtidas para os óleos vegetais em todos os casos estudados.

Adicionalmente, a comparação entre o ponto de ebulição médio dos biodiesel (221,45°C para o pinhão manso, 222,45°C para a soja, 229,33°C para o nabo forrageiro e 237,10°C para o tungue) com o ponto de ebulição médio do diesel de petróleo (122,3°C) (SOUZA, 2008) indica maiores temperaturas de início de volatilização e maior resistência à mudança de estado físico dos biocombustíveis.

As curvas TG/DTG obtidas para os óleos vegetais apresentam duas etapas de perda de massa nos casos do pinhão manso, soja e nabo forrageiro e uma única etapa de perda de massa no caso do tungue (Figura 31).

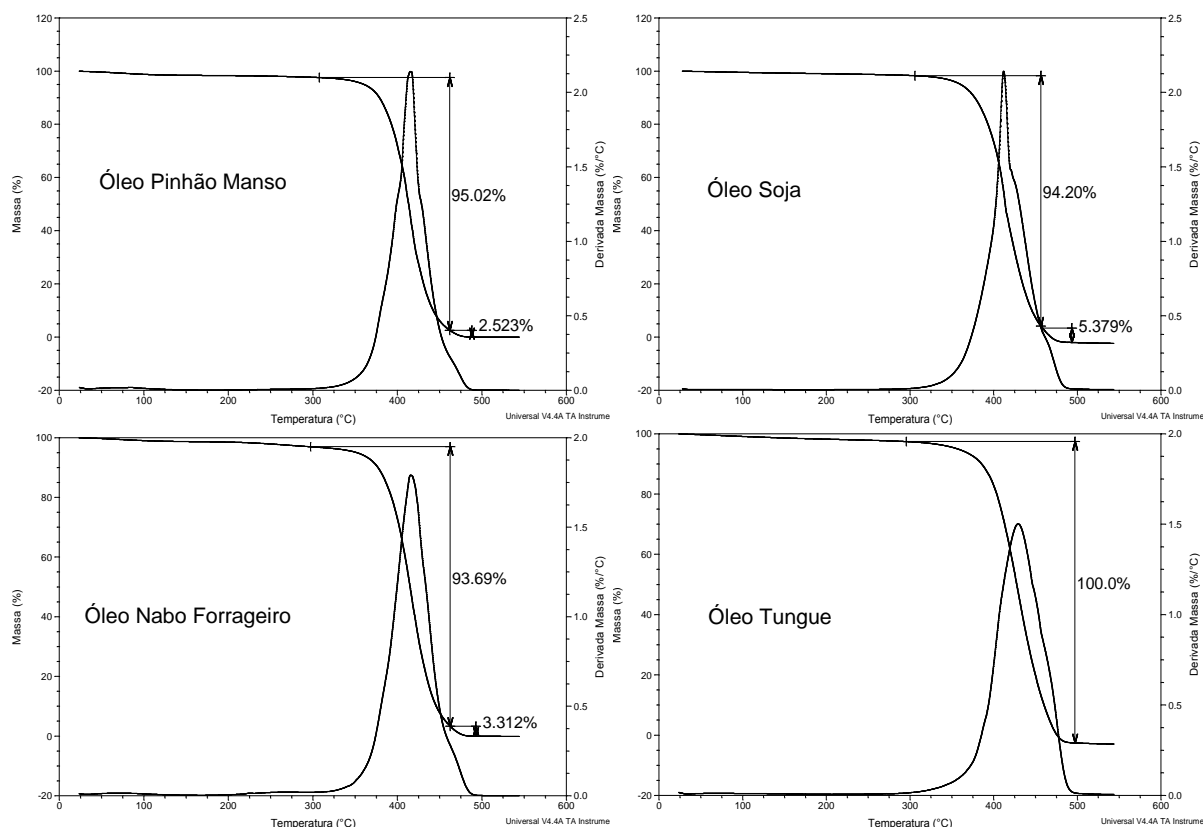


Figura 31. Curvas TG/DTG para os óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

O maior evento térmico observado nas curvas TG/DTG diz respeito à decomposição térmica e/ou volatilização dos triacilglicerídeos constituintes dos óleos vegetais e a menor etapa de perda de massa pode ser atribuída à decomposição térmica e/ou volatilização de ácidos graxos com cadeias carbônicas maiores ou a impurezas existentes nas amostras. A tabela 13 ilustra os intervalos de temperaturas em que ocorrem as perdas de massa e seus respectivos percentuais de perda de massa.

Tabela 13. Dados termogravimétricos dos óleos de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Óleo	Etapas de Perda de Massa	Intervalo de Temperaturas (°C)	Perda de Massa (%)
Pinhão manso	2	307,59 – 461,21	95,02
		461,21 – 488,54	2,52
Soja	2	305,77 – 456,36	94,20
		456,36 – 492,79	5,38
Nabo Forrageiro	2	297,27 – 462,43	93,69
		462,43 – 492,79	3,31
Tungue	1	294,89 – 497,65	100,00

A análise das curvas TG/DTG obtidas para os biodiesel evidenciam uma etapa única de perda de massa nos casos do pinhão manso, soja e nabo forrageiro e três etapas de perda de massa no caso do tungue (Figura 32).

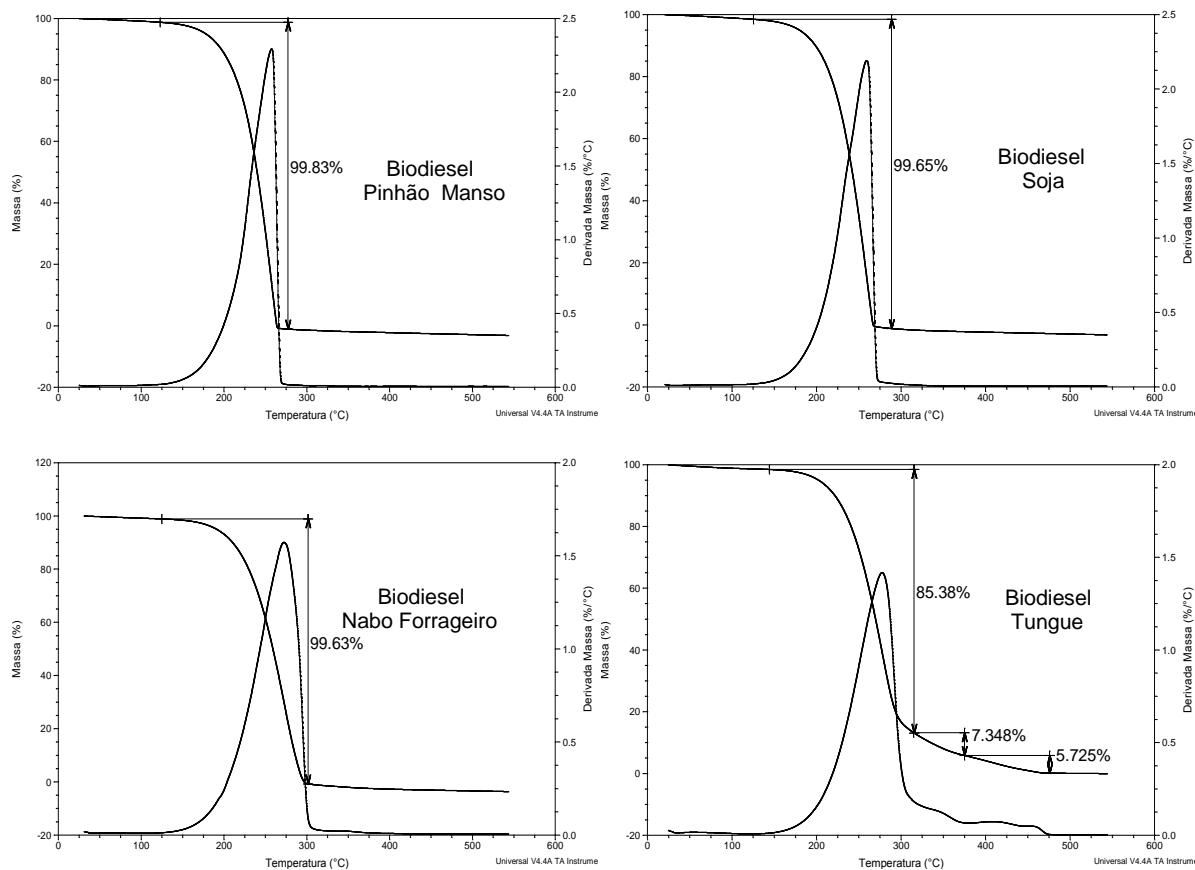


Figura 32. Curvas TG/DTG para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

A perda de massa mais significativa nas curvas TG mostradas refere-se à decomposição térmica e/ou volatilização dos ésteres metílicos constituintes dos biodiesel. E as etapas de decomposição térmica menos expressivas, que ocorrem no caso do biodiesel de tungue, podem ser atribuídas à presença de impurezas na amostra e à decomposição térmica e/ou volatilização de produtos de degradação de maior massa molecular.

Os intervalos de temperaturas nas quais ocorrem as perdas de massa e os respectivos percentuais de perda de massa são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados termogravimétricos dos biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Biodiesel	Étapas de Perda de Massa	Intervalo de Temperaturas (°C)	Perda de Massa (%)
Pinhão manso	1	123,00 – 276,02	99,83
Soja	1	125,43 – 289,37	99,65
Nabo Forrageiro	1	124,82 – 302,13	99,63
Tungue	3	144,25 – 315,48	85,38
		315,48 – 375,60	7,35
		375,60 – 475,79	5,72

Propriedades como a temperatura de ebulição e volatilidade são dependentes da composição em ésteres de ácidos graxos, principalmente do comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes (OLIVEIRA, 2010).

Sabe-se que quanto maior a cadeia carbônica, maior a superfície de contato entre as moléculas e o número de interações intermoleculares e, conseqüentemente, maior a energia necessária para a mudança de estado. Logo, a temperatura de início da decomposição térmica e/ou volatilização nas condições termogravimétricas geralmente apresenta-se diretamente proporcional ao tamanho das cadeias carbônicas (OLIVEIRA, 2010).

E em relação ao grau de insaturação, observa-se usualmente que quanto mais insaturações menor a estabilidade térmica dos óleos e dos biodiesel. Isto pode ser explicado pela menor temperatura de ebulição dos ácidos graxos insaturados, quando comparada aos seus equivalentes saturados (JAIN e SHARMA, 2011b).

A análise dos resultados listados na Tabela 14 evidencia temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização muito próximas para os biodiesel de pinhão manso, soja e nabo forrageiro. No caso do tungue, observa-se maior estabilidade à decomposição térmica e/ou volatilização em relação às demais amostras. Apesar do maior teor de insaturações, a presença do α -eleostearato no biodiesel de tungue contribui de maneira significativa com a diminuição da volatilidade, uma vez que insaturações com configuração *E* exibem maior estabilidade termodinâmica que seus correspondentes *Z* (MOSER, 2009).

Adicionalmente, as ligações dos polienos conjugados são termodinamicamente mais estáveis do que a dos dienos isolados (MOSER, 2009).

4.3.3.1 Estudo da Cinética de Decomposição Térmica dos Biodiesel por Termogravimetria (TG) Isotérmica

A Ea da decomposição térmica nas condições de atmosfera de nitrogênio fornece indícios da maior facilidade ou dificuldade para que a decomposição dos biocombustíveis ocorra.

A determinação da Ea para cada biodiesel emprega 5 curvas TG isotérmicas, utilizando um platô de aquecimento constante cujas temperaturas referem-se a valores próximos à temperatura de início da decomposição térmica e/ou volatilização das amostras estudadas. No caso do biodiesel de pinhão manso (temperatura de início da decomposição térmica= 123°C), por exemplo, foram obtidas 5 isotermas nas temperaturas de 130°C, 140°C, 150°C, 160°C e 170°C.

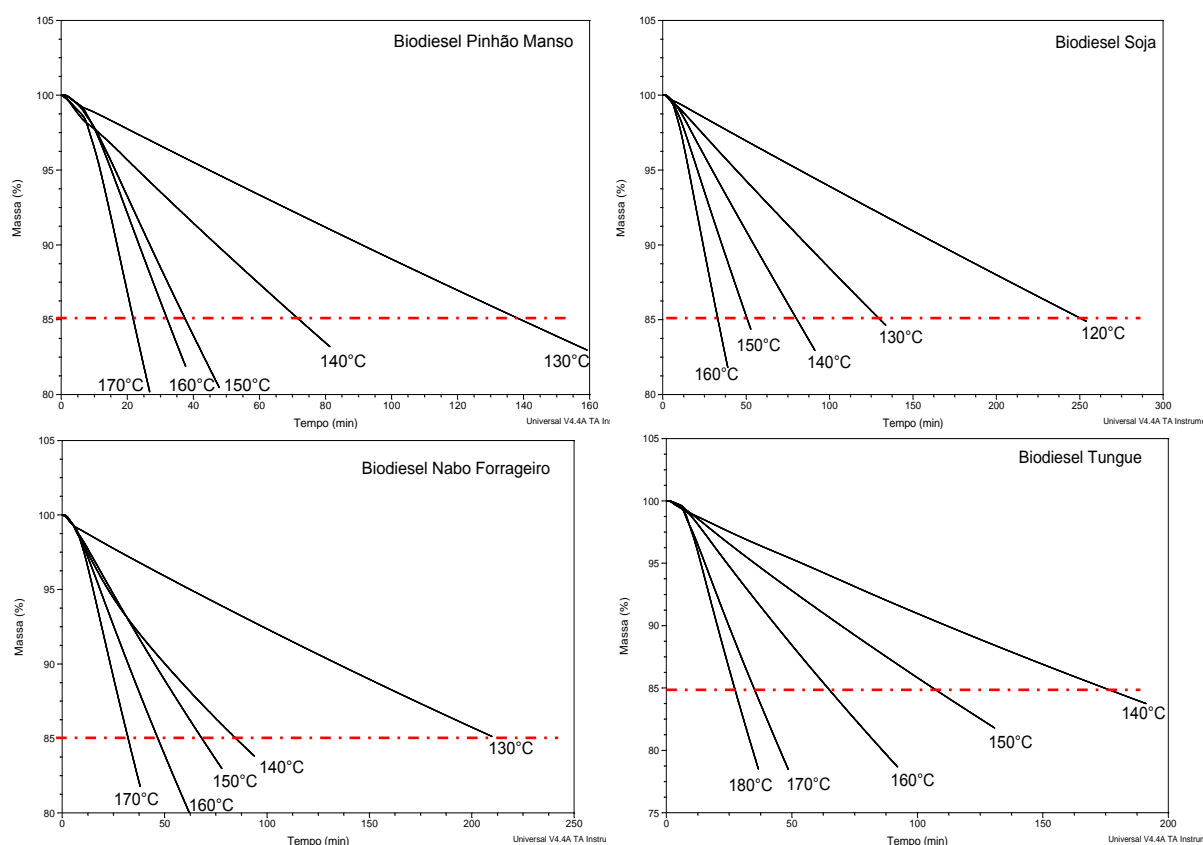


Figura 33. Curvas TG isotérmicas para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Cada segmento de reta definido na Figura 33 corresponde a uma curva TG isotérmica, representando as variações na porcentagem de perda de massa em função do tempo de análise. As temperaturas de cada isoterma são ilustradas abaixo das suas respectivas curvas TG.

A partir de cada curva TG isotérmica determina-se o tempo necessário para que ocorra perda de massa mínima de 15% (tracejado em vermelho na Figura 30). Esses dados, listados na Tabela 15, são utilizados na construção dos gráficos de Arrhenius e na determinação da E_a das reações de decomposição térmica dos biodiesel, conforme a Equação 1.

Tabela 15. Parâmetros de linearização das curvas TG isotérmicas para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

Biodiesel	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Tempo (s)	ln tempo
Pinhão Manso	130	403	2,48x10 ⁻³	8351,4	9,0302
	140	413	2,42x10 ⁻³	4321,8	8,3714
	150	423	2,36x10 ⁻³	2256,6	7,7216
	160	433	2,31x10 ⁻³	1926,0	7,5632
	170	443	2,26x10 ⁻³	1307,4	7,1758
Soja	120	393	2,54x10 ⁻³	15125,4	9,6241
	130	403	2,48x10 ⁻³	7819,2	8,9643
	140	413	2,42x10 ⁻³	4827,6	8,4821
	150	423	2,36x10 ⁻³	3042,0	8,0203
	160	433	2,31x10 ⁻³	1980,6	7,5911
Nabo Forrageiro	130	403	2,48x10 ⁻³	12588,0	9,4405
	140	413	2,42x10 ⁻³	5085,6	8,5342
	150	423	2,36x10 ⁻³	4123,8	8,3245
	160	433	2,31x10 ⁻³	2798,4	7,9368
	170	443	2,26x10 ⁻³	1926,0	7,5632
Tungue	140	413	2,42x10 ⁻³	10471,2	9,2564
	150	423	2,36x10 ⁻³	6370,8	8,7595
	160	433	2,31x10 ⁻³	3855,6	8,2573
	170	443	2,26x10 ⁻³	2088,0	7,6439
	180	453	2,21x10 ⁻³	1625,4	7,3935

A linearização correspondente à relação entre porcentagem de perda de massa e tempo fornece os gráficos de Arrhenius (Figura 34).

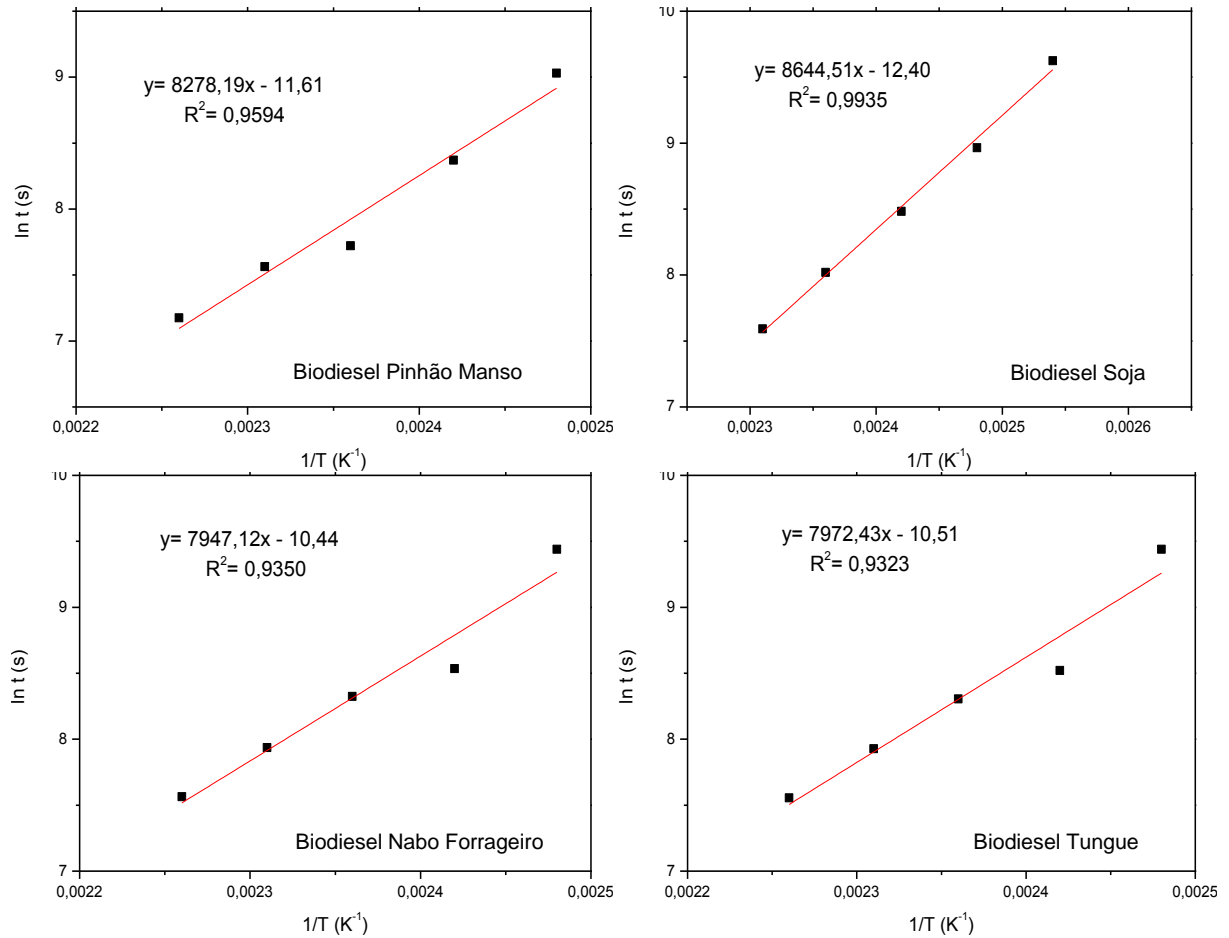


Figura 34. Linearização de Arrhenius referente à perda de massa de 15% para os biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue

A inclinação das retas obtidas é definida pelos seus coeficientes angulares e a multiplicação desses coeficientes pela constante geral dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$) determina a E_a das reações de decomposição térmica das amostras.

Os tempos de decomposição térmica das amostras, por sua vez, são calculados por meio das equações das retas obtidas na Figura 31, utilizando 25°C como padrão de temperatura ambiente.

Na tabela 16 encontram-se as temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização previamente determinadas para cada biodiesel, os valores de E_a e os tempos estimados para a decomposição térmica das amostras em temperatura ambiente.

Tabela 16. Temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização, energias de ativação e tempos de vida útil calculados para os biodiesel de pinhão manso, nabo forrageiro, soja e tungue

Biodiesel	T (°C)	Ea (kJ/mol)	t_{decomp.}(dias)
Pinhão manso	123,00	68,86	120
Nabo Forrageiro	124,82	66,07	127
Soja	125,43	71,87	186
Tungue	144,25	77,37	729

Observa-se que os resultados de tempo de vida útil (tomando como referência um percentual de perda de massa mínimo de 15%) apresentam relação direta com as temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização dos biodiesel, determinadas por TG dinâmica. Quanto maiores essas temperaturas, maiores os tempos de vida útil estimados para as amostras.

A ordem de estabilidade relativa com base nesses parâmetros é: estabilidade do biodiesel de pinhão manso < estabilidade do biodiesel de nabo forrageiro < estabilidade do biodiesel de soja < estabilidade do biodiesel de tungue.

A Ea das amostras acompanha essa tendência, porém observa-se uma pequena inversão na ordem da estabilidade relativa entre pinhão manso e nabo forrageiro tomando-se como base a Ea calculada. Esta inversão pode estar relacionada à proximidade das temperaturas de início de decomposição e/ou volatilização para os dois biocombustíveis em questão.

É possível constatar ainda que a ordem de estabilidade térmica relativa obtida por meio da TG não apresenta correlação direta com a ordem de estabilidade oxidativa determinada pelos métodos Rancimat e PetroOXY, possivelmente devido às diferenças nas temperaturas e atmosferas empregadas e nas superfícies de contato das amostras com a atmosfera durante os ensaios. Os testes de Rancimat e PetroOXY utilizam atmosfera oxidante e as análises termogravimétricas, neste estudo, procedem-se em atmosfera inerte.

Velasco et al. (2004) também concluiu que os períodos de indução determinados a partir da análise térmica diferem dos obtidos por Rancimat, em seus estudos de estabilidade de óleos vegetais empregando Rancimat e calorimetria exploratória diferencial, atribuindo tais variações às diferentes condições experimentais das análises.

4.3.3.2 Estudo da Decomposição Térmica dos Biodiesel Termicamente Tratados

O óleo diesel mineral e sua mistura com o biodiesel estão sujeitos às temperaturas do sistema de injeção de combustíveis, em torno de 100 a 150°C, sendo constantemente aquecidos e oxigenados. A análise dos processos de degradação termo-oxidativa dos biocombustíveis quando submetidos a condições de temperaturas elevadas também pode ser realizada por TG.

Leung, Koo e Guo (2006) caracterizaram os processos degradativos dos biodiesel sobre diferentes condições de armazenamento, com monitoramento regular das amostras num período de 52 semanas. Seus resultados indicam que temperatura e exposição ao ar são os dois fatores mais importantes no estudo da degradação dos biocombustíveis e quando empregados juntos aumentam consideravelmente as taxas de degradação.

O perfil térmico das amostras de biodiesel metílico de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue submetidas a temperaturas de 150°C e borbulhamento de ar sintético por 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas pode ser visualizado a seguir (Figura 35).

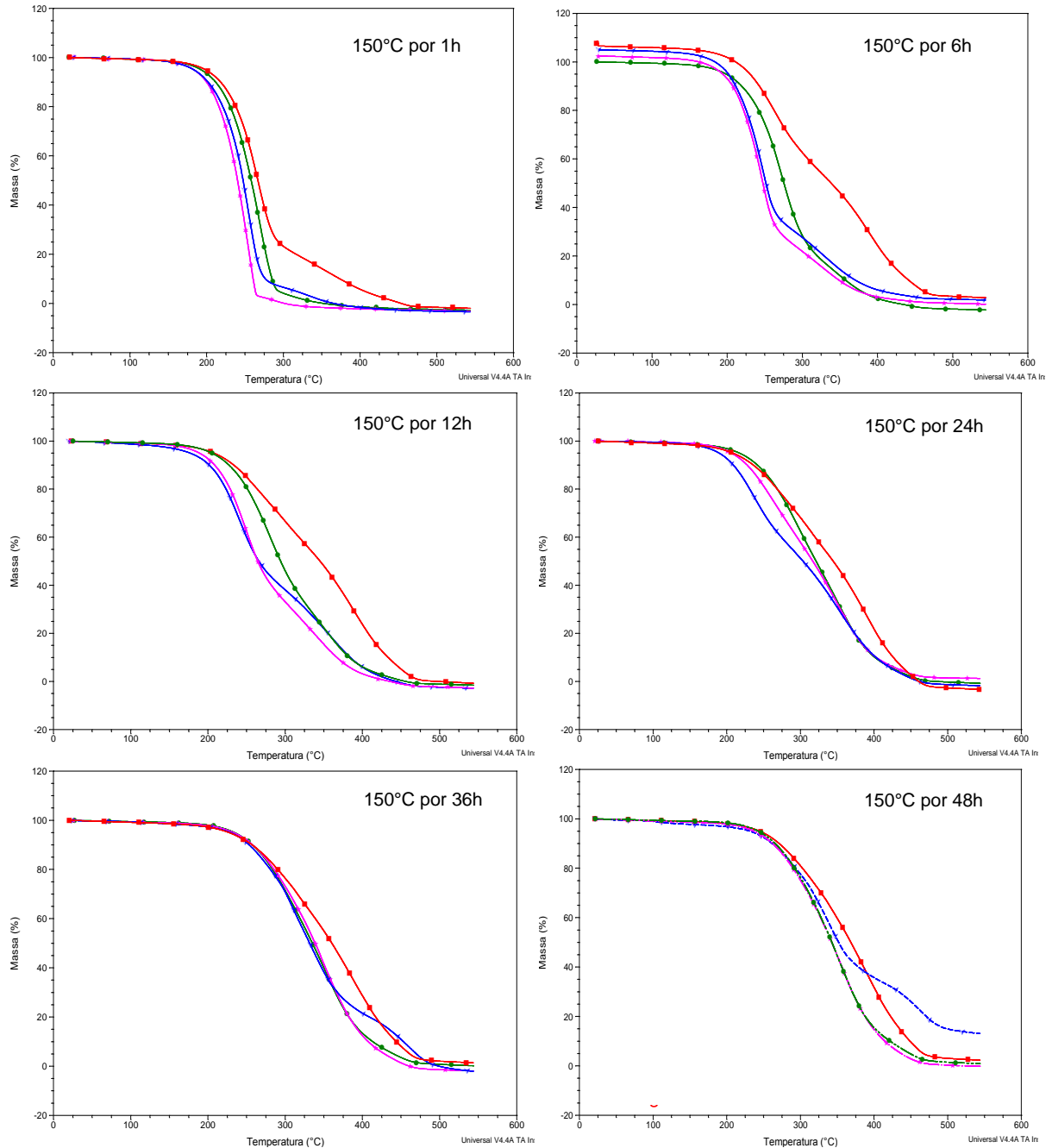


Figura 35. Curvas TG para os biodiesel de pinhão manso (cor rosa), soja (cor azul), nabo forrageiro (cor verde) e tungue (cor vermelha) submetidos a tratamento térmico a 150°C e borbulhamento de ar sintético por 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas

A tabela 17 ilustra os percentuais de perda de massa e os intervalos de temperatura onde tais perdas ocorrem, considerando os vários tempos de tratamento empregados.

Tabela 17. Dados termogravimétricos das amostras de biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue degradadas em atmosfera de ar sintético a 150°C (continua)

Tempo de tratamento (h)	Biodiesel	Etapas de Perda de Massa	Intervalo de Temperaturas (°C)	Perda de Massa (%)
0	Pinhão manso	1	123,00 – 276,02	99,83
		1	125,43 – 289,37	99,65
	Nabo Forrageiro	1	124,82 – 302,13	99,63
		3	144,25 – 315,48	85,38
			315,48 – 375,60	7,35
		375,60 – 475,79	5,72	
1	Pinhão Manso	2	119,96 – 272,37	96,59
			272,37 – 317,31	3,41
	Soja	2	124,21 – 294,84	92,02
			294,84 – 405,96	8,78
	Nabo Forrageiro	2	124,82 – 300,30	94,81
			300,30 – 389,56	5,41
		3	130,28 – 319,13	79,33
319,13 – 433,28	17,68			
		433,28 – 485,20	3,40	
6	Pinhão Manso	3	123,61 – 285,73	76,21
			285,73 – 420,53	23,08
			420,53 – 467,29	1,34
	Soja	3	104,17 – 283,91	72,78
			283,91 – 427,91	27,33
	Nabo Forrageiro	3	427,21 – 483,68	1,88
			122,39 – 326,41	81,18
			326,41 – 422,35	17,32
			422,35 – 484,29	2,46
			112,68 – 324,59	51,46
		324,59 – 452,11	46,93	
		452,11 – 505,54	4,06	
12	Pinhão Manso	3	105,39 – 303,24	67,11
			303,24 – 426,00	31,35
			426,00 – 478,82	2,77
	Soja	3	104,17 – 295,45	59,16
			295,45 – 433,28	38,42
	Nabo Forrageiro	3	433,28 – 490,97	3,67
			116,32 – 333,09	69,84
			333,09 – 421,14	26,25
			421,14 – 487,32	4,13
			110,85 – 320,34	40,03
		320,34 – 434,50	49,27	
		434,50 – 495,22	9,706	
24	Pinhão Manso	3	109,64 – 294,84	39,59
			294,84 – 415,07	52,31
			415,07 – 486,11	5,99
	Soja	3	92,64 – 283,20	42,71
			283,20 – 427,82	51,95
	Nabo Forrageiro	3	427,82 – 487,93	5,98
			132,71 – 324,59	51,35
			324,59 – 430,85	43,07
			430,85 – 494,61	4,76
			112,07 – 297,27	29,87
		297,27 – 332,49	13,82	
		332,49 – 433,89	47,76	
		433,89 – 496,43	9,93	

Tabela 17. Dados termogravimétricos das amostras de biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue degradadas em atmosfera de ar sintético a 150°C (continuação)

Tempo de tratamento (h)	Biodiesel	Etapas de Perda de Massa	Intervalo de Temperaturas (°C)	Perda de Massa (%)
36	Pinhão Manso	4	153,36 – 337,95	48,80
			337,95 – 353,74	11,29
			353,74 – 423,57	32,86
	Soja	5	423,57 – 508,58	7,40
			149,72 – 285,12	20,48
			285,12 – 325,81	23,96
			325,81 – 364,06	22,51
			364,06 – 408,39	11,43
	Nabo Forrageiro	3	408,39 – 520,72	21,45
			149,72 – 319,13	38,40
			319,13 – 420,53	52,13
			420,53 – 497,65	7,79
138,79 – 303,34			23,44	
48	Tungue	5	303,34 – 329,45	11,00
			329,45 – 408,99	40,12
			408,99 – 456,36	17,91
	Pinhão Manso	3	456,36 – 508,58	4,37
			167,93 – 351,92	55,34
			351,92 – 411,42	32,10
	Soja	4	411,42 – 509,18	10,85
			164,90 – 303,34	21,13
			303,34 – 366,49	33,28
366,49 – 411,42			9,25	
411,42 – 524,36			20,25	
Nabo Forrageiro	3	155,18 – 332,49	42,15	
		332,49 – 422,96	47,08	
		422,96 – 510,40	8,48	
		156,39 – 321,56	26,16	
		321,56 – 345,24	10,65	
Tungue	5	345,24 – 401,10	31,27	
		401,10 – 454,54	22,51	
		454,54 – 513,43	5,44	

O aumento do tempo de tratamento provoca mudanças no perfil termogravimétrico em todas as amostras analisadas. Após o início do tratamento térmico, observa-se um aumento no número de etapas de perda de massa, sugerindo a formação de compostos intermediários. Entretanto, no tempo de 48 horas, o número de etapas de decomposição térmica e/ou volatilização dos biodiesel de pinhão manso e soja diminui. Essa diminuição pode estar relacionada à formação de compostos que se decompõem em faixas de temperaturas próximas, resultando em etapas de decomposição únicas.

Os resultados obtidos, em geral, indicam que as amostras submetidas a tratamento termo-oxidativo são menos estáveis que os biodiesel não tratados, volatilizando-se em menores temperaturas. Porém, após 24 horas de tratamento as temperaturas iniciais de perda de massa dos biodiesel de pinhão manso, nabo forrageiro e tungue começam a aumentar, sinalizando a formação de produtos de

alto peso molecular que se decompõem em maiores temperaturas. O mesmo aumento é verificado no biodiesel de soja após 36 horas de tratamento termo-oxidativo.

Jain e Sharma (2011b) afirmam que os valores de E_a calculados por linearização de Arrhenius para as amostras degradadas são menores que no caso das amostras não submetidas à degradação termo-oxidativa, o que pode justificar o comportamento instável observado nas análises de TG para as amostras degradadas.

É possível verificar ainda a tendência à diminuição da porcentagem de perda de massa nas primeiras etapas e o aumento dessa porcentagem nas etapas subsequentes de decomposição térmica e/ou volatilização, sugerindo a deterioração dos biodiesel analisados e a formação de compostos de maior peso molecular.

Essa redução da perda de massa na etapa inicial de degradação térmica também foi relatada por Conceição et al. (2007) em estudos com biodiesel metílico de mamona submetido a aquecimento em temperaturas de 150°C e 210°C por 1, 12 e 24 horas.

Cabe ressaltar que esses estudos empregando tratamentos termo-oxidativos em temperaturas maiores que 150°C resultam na formação de sedimentos insolúveis, caracterizados como produtos de polimerização oxidativa de hidroperóxidos.

Outra observação relevante no que diz respeito à estabilidade termo-oxidativa das amostras analisadas é o escurecimento dos biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue e o aspecto mais viscoso que eles adquirem após o tratamento a 150°C.

Esse acréscimo de viscosidade, também observado por Dantas et al. (2011), está relacionado ao processo de volatilização de compostos de baixo peso molecular, à polimerização dos ésteres constituintes do biodiesel e à formação de compostos carbonílicos e compostos saturados de cadeias longas, que apresentam fortes interações intermoleculares.

Além das alterações no comportamento termo-analítico e nas propriedades fluido-dinâmicas, vários autores relatam aumentos nos índices de acidez e redução nos índices de iodo das amostras submetidas às condições anteriormente referidas. Dantas et al. (2011), por exemplo, compara os valores de índice de iodo de biodiesel de milho armazenado à temperatura ambiente e submetido a aquecimento em temperatura de 150°C. Os resultados obtidos indicam que 12 meses de armazenamento à temperatura ambiente equivalem a 1 ou 2 horas de tratamento térmico a 150°C.

5. CONCLUSÃO

Os óleos de pinhão manso e nabo forrageiro mostraram-se apropriados para a obtenção de biodiesel sem a necessidade de tratamento prévio, porém o mesmo comportamento não foi observado no caso do óleo de tungue, para o qual se evidenciou necessidade deste tratamento.

Os perfis cromatográficos dos biodiesel sintetizados indicaram a predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados, como oleato, linoleato e α -eleostearato, que conferiram ao biodiesel boas propriedades de fluxo a frio e, conseqüentemente, viabilidade comercial ao longo de todo o ano na maioria das regiões do país. Dessa forma, evidenciou-se a adequação de todos os biodiesel produzidos no presente trabalho para blendas com combustíveis contendo elevados teores de ácidos graxos saturados, que se apresentam inviáveis em regiões de clima frio.

A predominância majoritária de ésteres de ácidos graxos insaturados pode sugerir ainda a utilidade desses biocombustíveis em blendas com diesel de ultra baixo teor de enxofre. Este combustível diesel apresenta, usualmente, problemas de perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e oxigênio durante o processo de dessulfurização. O biodiesel, no entanto, possui quantidades muito baixas de enxofre e excelente lubricidade, principalmente quando constituído de ésteres insaturados, podendo atuar como aditivo para a correção de lubricidade do diesel mineral.

Entretanto, as porcentagens elevadas de oleato, linoleato e α -eleostearato resultaram em uma forte tendência à oxidação, comprovada pelas análises de Rancimat e PetroOXY. Observou-se uma correlação inversa entre estabilidade oxidativa e o teor de insaturações das amostras.

Os períodos de indução dos biodiesel de pinhão manso, soja, nabo forrageiro e tungue determinados pelo método Rancimat encontraram-se muito abaixo do limite mínimo de 6 horas estabelecido pela Resolução nº7/2008 da ANP. Para viabilizar o uso comercial desses combustíveis é indicada a adição de compostos antioxidantes após sua síntese.

No tocante à estabilidade térmica, evidenciou-se a melhor volatilidade e qualidade dos biodiesel como combustíveis em relação aos seus óleos vegetais de origem. Observou-se ainda uma relação entre a configuração das duplas ligações e a conjugação das insaturações, nos ésteres constituintes dos biodiesel, com as temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização.

Os resultados do estudo cinético da decomposição térmica dos biodiesel indicaram uma relação direta entre o parâmetro E_a e as temperaturas de início de decomposição térmica e/ou volatilização.

Ao efetuar-se a comparação entre os métodos de determinação da estabilidade termo-oxidativa das amostras de biocombustíveis analisadas neste trabalho, foi possível constatar a correspondência entre os métodos Rancimat e PetroOXY e a falta de correspondência destes com a técnica de TG, possivelmente devido às diferentes condições experimentais às quais as amostras são submetidas nas análises.

Sugere-se, para estudos futuros, a realização de experimentos de TG em atmosfera oxidante, para verificar a relação dos resultados assim obtidos com os resultados das análises de TG em atmosfera inerte, Rancimat e PetroOXY.

Propõe-se ainda um estudo envolvendo uma maior diversidade de matrizes oleaginosas a fim de se confirmar a correlação observada entre os métodos de determinação da estabilidade oxidativa, Rancimat e PetroOXY.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACD/SpecManager. Versão 6.0. Ontario: Advanced Chemistry Development Inc., 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 de setembro de 2005. Seção 1, p. 372-373.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução nº7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 de março de 2008. Seção 1, p. 37-38.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução nº15, de 17 de julho de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, 19 de julho de 2006. Seção 1, p. 66-69.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4294-08:** Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 664-09:** Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 7042-04:** Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer. West Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 97-05:** Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, 2005.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos:** teoria e prática. 3ª Ed. Viçosa: UFV, 2004. 478 p.

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

ARRUDA, F. P. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P. de; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas*, **8** (1), 789-799, 2004.

BLACK, M.; BEWLEY, J. D.; HALMER, P. **The encyclopedia of seeds:** science, technology and uses. Wallingford: CABI, 2006. 40 p.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food Chemistry.** 2ª Ed. Berlim: Springer Verlag, 1987. 774 p.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **105**, 735-741, 2003.

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

BRASI, L. A. C. S.; DENUCCI, S.; PORTAS, A. A. **Nabo**: adubo verde, forragem e bioenergia. Texto disponibilizado em 07 de abril de 2008. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2008_2/nabo/index.htm. Acessado em: 04 de novembro de 2011.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural Engineers*, **44** (6), 1429-1436, 2001.

CHARSLEY, E. L.; WARRINGTON, S. B. **Thermal analysis**: techniques and applications. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992. 296 p.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, M. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel. *Energy & Fuels*, **21**, 1522-1527, 2007.

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*, **90**, 773-778, 2011.

DUNN, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuel, Bioproducts and Biorefining*, **2** (4), 304-318, 2008.

DUNN, R. O. Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel). *Journal of American Oil Chemists' Society*, **79** (9), 915-920, 2002.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **61** (10), 1638-1643, 1984.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. **O biodiesel e sua contribuição ao desenvolvimento brasileiro**. Disponível em: <http://www.ubrabo.com.br/sites/1700/1729/00000201.pdf>. Acessado em 12 de novembro de 2011.

GRUSZYNSKI, C.; KÄMPF, A. N. Residues of *Aleurites fordii* (Euphorbiaceae) as a component for plant substrates. *Acta Horticulturae*, **644**, 171-176, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ªEd. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal**: Culturas temporárias e permanentes. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. 89 p.

IONASHIRO, M. **Giolito**: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2005. 82 p.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel. *Fuel*, **90**, 3014-3020, 2011a.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 438-448, 2011b.

KAUTZ, J. Síntese de biodiesel de tungue via diferentes fontes de óleo. In: 4º Congresso Internacional de Bioenergia, 2009, Curitiba-PR.

KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **108**, 493-500, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1059-1070, 2005a.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005. 286 p.

KNOTHE, G. **¹H NMR spectroscopy of fatty acids and their derivatives: Non-conjugated double bonds**. Texto disponibilizado em 22 de novembro de 2005b. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/nmr/1NMRintr/index.htm>. Acessado em: 04 de janeiro de 2012.

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

KOREEDA, T. **Caracterização termoanalítica e estudo de cura de compósito de resina epóxi e mica com propriedades elétricas isolantes aplicado em máquinas hidrogeradoras**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 122 p.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. dos S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão manso. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **32**, 1969-1975, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, **97**, 250-256, 2006.

MATOS, J. do R. **Análise Térmica e Fluorescência de Materiais**. Curso ministrado na Universidade Federal do Espírito Santo, realizado em Vitória, em fevereiro de 2011.

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

MORGENSTERN, M. ; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). *Energy & Fuels*, **20**, 1350-1353, 2006.

METROHM INFORMATION ISSUE. **The new 873 Biodiesel Rancimat**: Determining the oxidation stability of biodiesel according to EN 14112. 2007. Disponível em: http://www.metrohm.it/pdf_download/MetrohmInfo/M-Info_1_07_E.pdf. Acessado em 15 de novembro de 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço energético nacional 2011- Ano base 2010**. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/ Resultados_Pre_BEN_2011.pdf. Acesso em 5 de novembro de 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**. Disponível em: http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoesboletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_047_-_novembro_de_2011.pdf. Acesso em 29 de janeiro de 2012.

MOSER, B. R. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **86**, 699-706, 2009.

NEUMANN, A.; JEBENS, T.; WIERZBICKI, V. A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels. *American Laboratory*, **40** (4), 22-26, 2008.

OLIVEIRA, L. E. de. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 140 p.

OriginPro8. Versão 8.0. Northampton: OriginLab Corporation, 2007.

PAJUNEM, T. I. **Autoxidation of conjugated linoleic acid methyl ester in the presence of α -tocopherol: the hydroperoxide pathway**. Dissertação de mestrado. University of Helsinki, Helsinki, 2009, 66 p.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; WANG, Z. M.; LU, P.; PARK, S. C.; LEE, J. S. Production and Characterization of Biodiesel from Tung Oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **148**, 109-117, 2008.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo: Nobel, 1973. 284 p.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de Estatística Experimental**. 12^a Ed. Piracicaba: Livraria Nobel, 1987.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. *Journal of Brazilian Chemical Society*, **16** (6), 1313-1330, 2005.

PUIGNAU, J. P. **Dialogo XXXIV**: Producción de soja. Montevidéo: IICA, 1992. 261 p.

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

REFAAT, A. A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **6** (4), 677-694, 2009.

SANTOS, N. A. ; ROSENHAIM, R.; MARQUES, V. C. ; SOUZA, A. G. ; ARAÚJO, P. H. M. Comparação entre os antioxidantes BHT e TBHQ em diversas concentrações no biodiesel metílico de óleo de fritura residual pelas Técnicas PDSC, Rancimat e Petrooxy. In: 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte-MG.

SERRATE, J. W.; **Estudo da transesterificação de óleo de soja com álcoois de cadeia até quatro carbonos**. Monografia de Conclusão de Curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008. 49 p.

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

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 2, 542 p.

SOUZA, T. da S. de. **Estudo da transesterificação metílica do óleo da Cutieira (*Joannesia princeps* Vell.) e da Munguba (*Pachira aquática* Aubl.) em meio alcalino**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008. 92 p.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 111-133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações na catálise oleoquímica. *Química Nova*, **30** (3), 667-676, 2007.

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

TAVAREZ, M. L. de A. **Análise termo-oxidativa de biodiesel de girassol (*Helianthus annuus*)**. Tese de Doutorado. Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. 158 p.

TEIXEIRA, L. M. R.; ZAMPIEROM, S. L. M. Estudo da biologia floral e entomofauna associada ao nabo forrageiro (*Raphanus sativus*: Cruciferae): Resultados Prévios. *Revista Brasileira de Biociências*, **5** (1), 135-137, 2007.

TSUZUKI, T.; TOKUYAMA, Y.; IGARASHI, M.; NAKAGAWA, K.; OHSAKI, Y.; KOMAI, M.; MIYAZAWA, T. α -Eleostearic acid (9Z,11E,13E-18:3) is quickly converted

to conjugated linoleic acid (9z,11E-18:2) in rats. *Journal of Nutrition*, **134**, 2634–2639, 2004 apud YANG, L.; CAO, Y.; CHEN, J. N.; CHEN, Z. Y. Oxidative stability of conjugated linolenic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 4212–4217, 2009.

Universal Analysis 2000. Versão 4.4A. 2006. Windows 2000/XP.

VALLE, P. W. de P. A. do. **Produção de Biodiesel via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro.** Tese de Doutorado. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. 206 p.

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*, **85** (4), 623-632, 2004.

VIANA, V. O.; QUEIROZ, M. das G. M. N.; RIBEIRO, R. A.; NOBRE, S. A. M.; ALVES, V. L.; SILVA, D. N. da. Acidez e rendimento do óleo de grãos de pinhão manso submetidos a armazenamento controlado. In: Fórum de Ensino, Pesquisa, Extensão e Gestão da Universidade Federal de Montes Claros, 2011, Montes Claros-MG.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. *Química Nova*, **19** (4), 400-407, 1996.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, **32** (3), 757-767, 2009.

WAYNICK, J. A. **Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products.** Texas: SwRI Project, 2005. 51 p.

XIN, J.; SAKA, S. Test methods for the determination of biodiesel stability. *Biofuels*, **1**(2), 1-15, 2010.

YANG, L.; CAO, Y.; CHEN, J. N.; CHEN, Z. Y. Oxidative stability of conjugated linolenic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 4212–4217, 2009.

APÊNDICE A – Cromatogramas

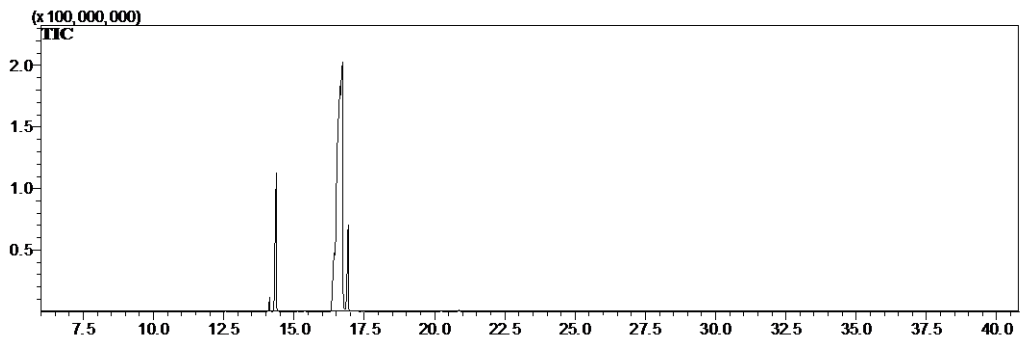


Figura A1 - Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de pinhão manso

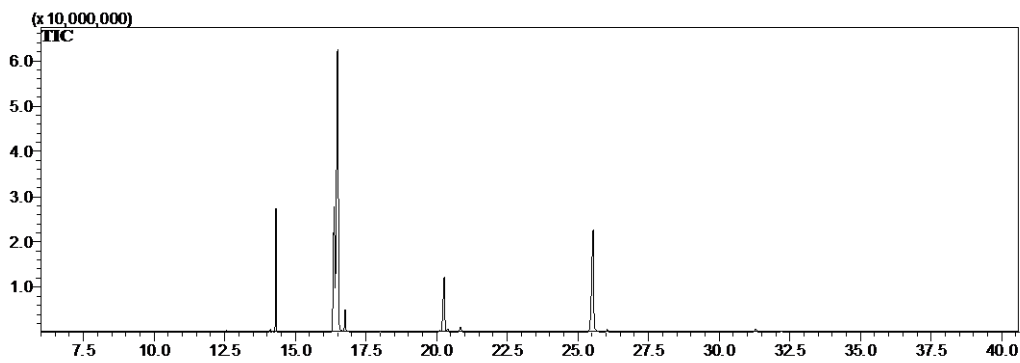


Figura A2 - Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de nabo forrageiro

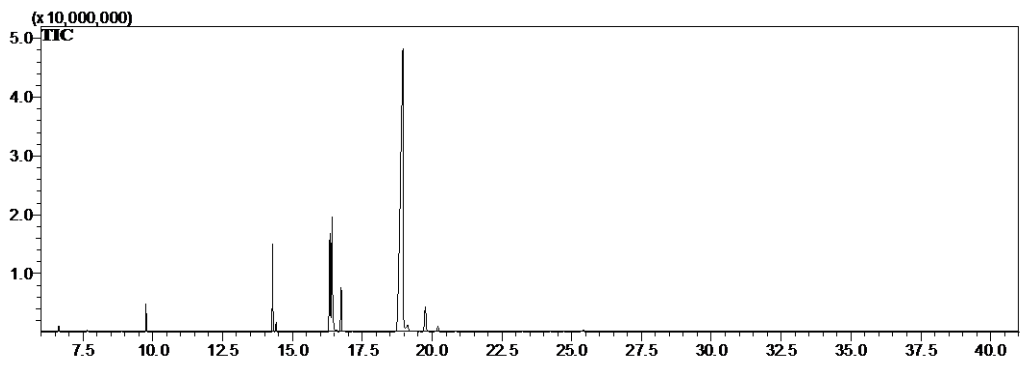


Figura A3 - Cromatograma geral obtido por CG/EM para o biodiesel de tungue
