

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO DE
MILHO POR MEIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

ANTONIO AMÉRICO FALCONE DE ALMEIDA

JOÃO PESSOA / PB

JUNHO / 2007

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO DE
MILHO POR MEIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

ANTONIO AMÉRICO FALCONE DE ALMEIDA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CENTRO
DE CIÊNCIAS EXATAS E DA
NATUREZA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA
PARAÍBA, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO.
TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA.

ORIENTADORES: PROF. DR. ANTONIO GOUVEIA DE SOUZA
PROF. DR. VALTER JOSÉ FERNANDES JR.

JOÃO PESSOA / PB

JUNHO / 2007

**“AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO DE
MILHO POR MEIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS”**

ANTONIO AMÉRICO FALCONE DE ALMEIDA

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
1º Orientador**

**Prof. Dr. Valter José Fernandes Jr
2º Orientador**

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Examinador**

**Profa. Dra. Marta Maria da Conceição.
Examinadora**

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais, Heraldo de Almeida e Yêdda Falcone.
Aos meus filhos, Américo Filho, Caio Américo,
Diego Américo e Yanka Falcone.
A minha esposa, Rosário Falcone.**

Agradecimentos

- Agradeço a Deus pai poderoso, criador do céu e da terra;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela sua orientação, amizade, incentivo, encorajamento e suas valiosas sugestões onde expresseo o mais sincero reconhecimento pela sua orientação, amizade, pois sua contribuição foi fundamental para conclusão deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Jr., pela orientação e discussão dos resultados, os quais foram muito importantes;
- Aos colegas, funcionários e professores do LACOM, a Marcos Pequeno e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, também pela convivência e companheirismo.

SUMÁRIO

	Pág.
Lista de tabelas	i
Lista de figuras	ii
Lista de Abreviaturas	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2.0 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	6
2.1 – Óleos e gorduras vegetais	6
2.2 – Oxidação lipídica ou autoxidação	7
2.3 – Biodiesel versus Estabilidade oxidativa	10
2.3.1 – Diferenças entre diesel, biodiesel e óleo vegetal	10
2.3.2 – Estabilidade oxidativa	15
2.3.3 – Técnicas Termogravimétricas e Calorimétricas	19
3.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 – Processo geral de produção do biodiesel de milho na rota etílica	23
3.1.1 – Armazenamento do Biodiesel	24
3.1.2 – Degradação térmica do biodiesel etílico de milho	24
3.2 – Métodos de análise	25
3.2.1 – Análises físico-químicas	25
3.2.1.1 – Índice de acidez	25
3.2.1.2 – Índice de peróxido	26
3.2.1.3 – Índice de iodo	27
3.4 – Reologia	28

3.5 – Espectroscopia de absorção eletrônica (UV/Vis)	29
3.6 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	30
3.7 – Estudo termogravimétrico	31
3.8 – Estudo calorimétrico	31
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. – Análises do biodiesel etílico de milho	34
4.1.1 – Análises físico-químicas durante armazenamento prolongado	34
4.1.2 – Análises físico-químicas do biodiesel sob degradação térmica	38
4.2 – Análise por espectroscopia de absorção eletrônica (UV/Vis)	40
4.3 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	43
4.4 – Análise Térmica	44
4.4.1 – Perfil termogravimétrico	44
4.4.2 – Perfil calorimétrico	47
4.4.3 – Calorimetria exploratória diferencial à elevadas pressões (PDSC)	50
5.0 – CONCLUSÕES	53
6.0 – REFERÊNCIAS	56

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Composição em ácidos graxos do óleo de milho	9
Tabela 2.2: Espécies reativas do oxigênio	17
Tabela 4.1: Análises do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado	37
Tabela 4.2: Análises do biodiesel etílico de milho após tratamento térmico à 150 °C	40
Tabela 4.3: Dados termogravimétricos do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado	46
Tabela 4.4: Estabilidade oxidativa, determinada por TG, das amostras Estudadas	47
Tabela 4.5: Dados calorimétricos do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado em atmosfera de ar na razão de 10 °Cmin ⁻¹	49
Tabela 4.6: Temperatura de indução oxidativa	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Estruturas representativas do diesel (a), Triacilglicerídeo (b) e biodiesel ($R' = Et$ ou Met) (c)	10
Figura 2.2: Transesterificação de triacilgliceróis (triacilglicerídeo)	11
Figura 2.3: Mecanismo básico da reação de transesterificação	12
Figura 2.4: Esquema geral da autooxidação de ácidos graxos poliinsaturados [MELO e GUERRA, 2002]	16
Figura 3.1: Fluxograma geral da produção do biodiesel de milho pela rota etílica	23
Figura 3.2: Esquema do processo de degradação térmica	24
Figura 3.3: Viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVII	29
Figura 3.4: Espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu 2550	30
Figura 3.5: Espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-102	30
Figura 3.6: Termobalança TGA-50 Shimadzu	31
Figura 3.7: Analisador Térmico TA INSTRUMENTS SDT 2960	32
Figura 3.8: Calorímetro TA INSTRUMENTS MDSC 2920	32
Figura 4.1: Índice de acidez do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado	35
Figura 4.2: Índice de peróxido do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado	35
Figura 4.3: Índice de iodo do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado	36
Figura 4.4: Viscosidade do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado	37
Figura 4.5: Índice de peróxido do biodiesel etílico de milho sob degradação térmica	38
Figura 4.6: Índice de iodo do biodiesel etílico de milho sob degradação Térmica	39

Figura 4.7: Viscosidade do biodiesel etílico de milho sob degradação Térmica	39
Figura 4.8: Espectros de absorção no UV/Vis do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), durante armazenamento prolongado	41
Figura 4.9: Espectros de absorção no UV/Vis do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), após tratamento térmico à 150 °C	42
Figura 4.10: Espectros infravermelho do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado	43
Figura 4.11: Espectros infravermelho do biodiesel etílico de milho após tratamento térmico à 150 °C	44
Figura 4.12: Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (1 mês), em atmosfera de ar, na razão de aquecimento 10 °Cmin ⁻¹	45
Figura 4.13: Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (15 meses), em atmosfera de ar na razão de aquecimento 10 °Cmin ⁻¹	46
Figura 4.14: Curva DSC do biodiesel etílico de milho (1 mês), durante armazenamento prolongado	48
Figura 4.15: Curva DSC do biodiesel etílico de milho (15 meses), durante armazenamento prolongado	49
Figura 4.16: Curvas PDSC do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado	50

LISTA DE ABREVIATURAS

TG – Termogravimetria;

DTG – Termogravimetria Derivada;

DTA – Análise Térmica Diferencial;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;

IV – Infravermelho;

PI – período de indução;

PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial à Elevadas Pressões;

UV/Vis – Espectroscopia de absorção eletrônica.

TÍTULO: Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas

AUTOR: Antonio Américo Falcone de Almeida

ORIENTADORES: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof. Dr. Valter José Fernandes Jr.

RESUMO

Este trabalho apresenta parâmetros indicativos da oxidação, do biodiesel etílico de milho, sob degradação térmica e durante armazenamento prolongado. As condições de armazenamento e a composição de ácidos graxos do biodiesel determinam a sua estabilidade à oxidação. As amostras foram caracterizadas mediante análises físico-químicas, espectrofotometria UV/Vis (200 a 400 nm), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, PDSC e estudo térmico. As propriedades físico-químicas foram compatíveis com as absorbâncias em 232 e 270 nm, pois as mesmas também acompanharam a tendência de serem maiores com o aumento da absorbância. Os espectros de IV indicaram bandas fortes de deformação axial C=O do éster, para o biodiesel nos tempos (1 mês e 15 meses), assim como, o aumento na absorbância na faixa entre 2500-3300 cm^{-1} no biodiesel sob degradação térmica, indicando o processo oxidativo. Os resultados obtidos mostraram correlação entre a estabilidade oxidativa por TG com temperatura oxidativa por PDSC. As curvas DSC apresentaram maior número de etapas, sugerindo compostos intermediários de oxidação, também indicado no estudo reológico com o aumento da viscosidade. Os processos oxidativos ocorreram devido à temperaturas elevadas e a presença de ácidos graxos poliinsaturados nos ésteres do biodiesel de milho durante o armazenamento.

PALAVRAS CHAVES: Biodiesel, armazenamento, oxidação, UV-vis.

TITLE: Oxidation evaluation of the ethanol biodiesel from corn oil using spectroscopic techniques

AUTHOR: Antonio Américo Falcone de Almeida

ADVISORS: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof. Dr. Valter José Fernandes Jr.

ABSTRACT

This work present the oxidation indication parameters of ethanol biodiesel from corn oil, due to thermal and shelf life degradation. The storing conditions and the fatty acid composition determine the biodiesel oxidation stability. The samples were characterized by physico-chemical tests, UV/Vis (200 to 400 nm) spectrophotometry, infrared spectroscopy, PDSC and thermal study. The physico-chemical properties agree with the absorption at 232 and 270 nm wavelength, which increased with the oxidation time and oxidation temperature. The IR spectra showed strong peaks at the 2500-3300 cm^{-1} range, ascribed to the ester C=O axial deformation, for the biodiesel samples stored for 1 month and 15 months, pointing out the oxidation process. The results obtained showed a correlation between the oxidation stability determined by TG with the oxidation temperature obtained by PDSC. The DSC curves showed a higher number of steps, suggesting the presence of intermediary oxidation compounds, what was also indicated by the rheological study, which showed an increase of viscosity with the storing time. The oxidative processes were, thus, related to the high temperature, to the presence of polyunsaturated fatty acids in the corn biodiesel and to features related to the storing.

KEY WORDS: Biodiesel, storing, oxidation, UV-vis.

Capítulo 1
Introdução

1.0 – INTRODUÇÃO

No final da década de 90, a implantação de plantas industriais e a produção em escala comercial de biodiesel começaram a impulsionar o seu uso como combustível competitivo com o diesel de petróleo, principalmente nos Estados Unidos. O biodiesel é um combustível alternativo, que tem recebido grande atenção nos últimos anos, devido à escassez das reservas de petróleo e ao aumento da demanda energética mundial [GERPEN, 2005 e KNOTHE, 2005].

De modo geral, biodiesel é definido pela National Biodiesel Board como derivado mono-álquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Ele é produzido, normalmente, a partir da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador (geralmente, uma base forte). Este processo é conhecido como transesterificação. Portanto, o biodiesel é constituído por ésteres derivados de ácidos graxos [DANTAS *et al.*, 2006b].

O álcool utilizado na produção do biodiesel é, geralmente, o metanol, por razões econômicas e por apresentar cadeia mais curta e maior polaridade que o etanol. Por isso, a separação entre ésteres e glicerina é facilitada quando se emprega o metanol na produção de biodiesel. O etanol, entretanto, não é tóxico e é produzido a partir de fonte renovável.

No Brasil, esse álcool é o mais interessante, devido a sua grande produção. Estudos mostram que o biodiesel produzido a partir do metanol apresenta maior rendimento do que quando o etanol é usado [GERPEN, 2005 e MEHER *et al.*, 2006]. A vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool de forma disseminada em todo o território nacional, assim como, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol. O uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando esse álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode

ser produzido a partir de biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer [DANTAS, 2006a].

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja, de girassol e óleos de frituras, provenientes do processamento industrial de alimentos para refeições industriais [ROSENHAIM *et al.*, 2006]. Outros tipos de óleos vegetais também representam alternativas importantes, como o óleo de babaçu, mamona, algodão e de milho [DANTAS, 2006a; SANTOS, N. A., 2006 e PARENTE, 2003].

Alguns dos enfoques do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), são a inclusão social e o desenvolvimento regional, via geração de empregos e renda. Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, fica instituído o prazo de três (3) anos (até 2008) para a mistura de 2% de biodiesel ao diesel comercializado no país. A partir de 2013, o percentual de biodiesel acrescido ao diesel deverá ser de 5% [VASCONCELOS *et al.*, 2006].

A cadeia produtiva do biodiesel requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. Para isso são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biodiesel, para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, para se obter um produto de qualidade com alta rentabilidade.

O biodiesel pode ser usado como combustível puro, 100% biodiesel (B100), ou como uma mistura que pode variar de 5 (B5) a 20% (B20) de biodiesel, ou em baixas proporções (1 a 4%) como um aditivo, complementando assim, o diesel de petróleo. Por outro lado, alguns processos de intemperismo sofrido por óleos vegetais podem ser responsáveis pela oxidação dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel. A oxidação de óleos insaturados é um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

As alterações nos óleos e gorduras (animais e vegetais) e dos produtos que os contêm devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos,

podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento.

A estabilidade oxidativa, parâmetro para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e biodiesel, não depende apenas da composição química, mas também da qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e das condições de estocagem. No caso do biodiesel o grau de oxidação, que é originado pelas condições de armazenamento, irá influenciar na potencialidade do combustível que por sua vez não terá homogeneidade na queima que está relacionada com o atraso de ignição para os motores de ignição por compressão.

1.1 – Objetivos

1.1.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral determinar parâmetros indicativos da oxidação, avaliando processos oxidativos do biodiesel etílico de milho, sob degradação térmica e durante armazenamento prolongado.

1.1.2 – Objetivos específicos

- ❖ Determinar parâmetros indicativos da oxidação, tais como: índices de iodo, acidez, peróxido e viscosidade de biodiesel etílico de milho armazenado e amostras degradadas;
- ❖ Avaliar através das técnicas de Infravermelho e de espectroscopia UV/Vis os processos de oxidação no biodiesel armazenado e nas amostras degradadas;
- ❖ Estudar o perfil da decomposição térmica e oxidativa do biodiesel armazenado através de curvas termogravimétricas e calorimétricas.

Capítulo 2
Considerações Teóricas

2.0 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 – Óleos e gorduras vegetais

Os óleos e as gorduras são, juntamente com os carboidratos e as proteínas, nutrientes essenciais para o homem, sendo as maiores fontes de energia de nossa dieta (9 Kcal g⁻¹). Estes nutrientes solubilizam e ajudam na absorção de vitaminas lipossolúveis e são precursores dos hormônios prostaglandinas [ZUPPA, 2001].

Os óleos e as gorduras são constituídos, principalmente por triacilglicerídeo que são moléculas resultantes da condensação de três moléculas de ácidos graxos com o glicerol [ABOISSA, 2007]. Os triacilglicerídeos podem ser simples – quando são constituídos por ácidos graxos do mesmo tipo – ou mistos – quando os ácidos graxos que o constituem são diferentes [MORAIS e SANTOS, 2007].

Os triacilglicerídeos são insolúveis em água e a temperatura ambiente podem apresentar consistência líquida, sendo chamados de óleos, ou sólida, sendo chamados de gorduras. Além dos triacilglicerídeos, os óleos e gorduras apresentam outros constituintes minoritários, tais como: monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis, fosfolípidos, vitaminas lipossolúveis, álcoois graxos, cerídeos e carotenóides [MORAIS e SANTOS, 2007].

Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos apresentam cadeia carbônica entre 16 e 18 átomos. As gorduras são constituídas, principalmente, por ácidos graxos com cadeia entre 4 e 18 átomos de carbono [ZUPPA, 2001].

Os ácidos graxos podem ser saturados (sem duplas ligações) ou insaturados (com duplas ligações). Os ácidos graxos insaturados apresentam isomeria espacial e suas estruturas são conhecidas como isômeros cis e trans.

Eles podem ser: mono, di ou tri-insaturados, dependendo da quantidade de duplas ligações. O aumento do número de insaturações de um ácido graxo ocasiona a redução de seu ponto de ebulição. Quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, menor será sua estabilidade à rancificação oxidativa (oxidação) [MORAIS e SANTOS, 2007].

A oxidação de lipídios, ou autooxidação, se inicia com a formação de radicais livres e os hidroperóxidos formados podem causar alterações sensoriais indesejáveis em óleos, gorduras ou alimentos que os contêm, produzindo odor e sabor desagradáveis e, com isso, a diminuição do tempo de vida útil. Além disso, os produtos da oxidação lipídica podem desencadear a peroxidação *in vivo*, resultando em problemas de saúde que podem variar desde o envelhecimento precoce até a instalação de doenças degenerativas, como câncer, aterosclerose, artrite reumática e, também, compostos secundários como aldeídos e cetonas que podem provocar mutações.

Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa dos alimentos e minimizar os danos oxidativos nos seres vivos, uma vez que são substâncias capazes de retardar ou reduzir a velocidade da oxidação [POLAVKA *et al.*, 2005 e LOH *et al.*, 2006].

2.2 – Oxidação lipídica ou autooxidação

O principal componente do óleo é o triacilglicerídeo, que é uma substância composta de uma molécula de glicerina e três moléculas de ácidos graxos. As propriedades físicas e químicas de um óleo estão relacionadas, principalmente, com o comprimento da cadeia carbônica e o seu grau de insaturação. Os ácidos graxos poliinsaturados com duplas ligações conjugadas são oxidados mais rapidamente que aqueles com duplas ligações não conjugadas [LIN, 1991].

Existem três caminhos nos quais os óleos podem sofrer oxidação, a saber: autooxidação, termoxidação e fotoxidação. Todas estas rotas causam odores estranhos ao óleo [BERGER e HAMILTON, 1995].

Os ácidos graxos insaturados, os quais estão normalmente esterificados com glicerol formando os triacilglicerídeos, são as estruturas mais suscetíveis ao processo oxidativo, pois apresentam em sua molécula duplas ligações com elevada concentração eletrônica. Desta forma, os ácidos linoléico e linolênico, reconhecidos como essenciais, seriam os substratos mais suscetíveis.

A estabilização por ressonância, acompanhada de mudança de posição da dupla ligação, origina isômeros de hidroperóxidos. O número de isômeros formados depende do número de insaturações, sendo igual a $2n-2$. Assim, os ácidos linoléico (18:2), linolênico (18:3), araquidônico (20:4) e licopentanóico (20:5) formam respectivamente 2, 4, 6 e 8 hidroperóxidos.

A grande diferença no grau de oxidação de ácidos graxos com diferentes graus de insaturação está relacionada com seu mecanismo de oxidação. A oxidação de um óleo é uma reação em cadeia de radicais livres numa seqüência de reações: formação do radical livre, formação do hidroperóxido, decomposição do hidroperóxido e formação de produtos de oxidação [LIN, 1991].

Segundo Dantas *et al.*, (2007 d), os principais ácidos graxos presentes no óleo de milho são: linoléico (59,8%); oléico (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%) e linolênico (1,1%). As condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos do óleo de milho, o qual é considerado uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais. Alguns ácidos graxos são importantes na dieta humana, por não serem produzidos por nosso organismo, sendo, portanto, necessário que eles provenham da alimentação. Eles são chamados de ácidos graxos essenciais e participam de uma série de reações bioquímicas corporais. Os ácidos graxos essenciais são o ácido linoléico (ômega 6) e o linolênico

(ômega 3). O óleo de milho mostra-se como fonte destes ácidos graxos, conforme pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição em ácidos graxos do óleo de milho.

Ácido Graxo	Composição (%)
C<14	< 0,3
C14: 0 mirístico	< 0,1
C16: 0 Palmítico	9,0 – 14,0
C16: 1 palmitoléico	< 0,5
C18: 0 esteárico	0,5 – 4,0
C18: 1 oléico	24,0 – 42,0
C18: 2 linoléico	34,0 – 62,0
C18: 3 linolênico	< 2,0
C20: 0 araquídico	< 1,0
C20: 1 eicosenóico	< 0,5
C22: 0 behênico	< 0,5
C24: 0 lignocérico	< 0,5

FONTE: Brasil (2001)

A alta estabilidade do óleo de milho, apesar do seu alto nível de insaturações, é parcialmente atribuída à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos, onde 98% dos ácidos graxos esterificados na posição 2 dos triglicerídeos são oléico e linoléico, enquanto as posições 1 e 3 são ocupadas por todos saturados. Sendo as posições extremas dos triglicerídeos mais reativas, os ácidos graxos poliinsaturados presentes na posição 2 estão mais protegidos de reações tipo oxidação [DANTAS, 2006a].

2.3 – Biodiesel versus Estabilidade oxidativa

2.3.1 – Diferenças entre diesel, biodiesel e óleo vegetal

O óleo diesel é composto por longas cadeias, de hidrocarbonetos variando de C₁₀C₂₂ carbonos. Alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas às do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação [DANTAS, 2006a]. O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador [PARENTE, 2003].

Enquanto o diesel é composto, principalmente, de hidrocarbonetos (exemplo: dodecano), o biodiesel é representado por um éster etílico ou metílico [FUKUDA *et al.*, 2001] e o óleo de milho é um triacilglicerídeo (Figura 2.1). A grande diferença entre o diesel e o biodiesel reside no grupo éster presente neste último.

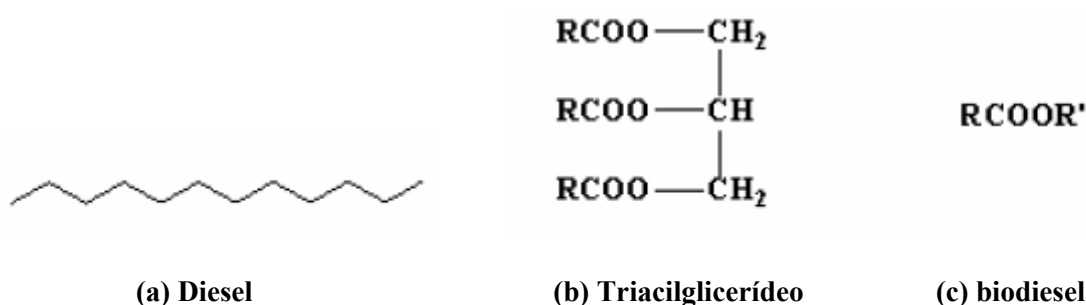


Figura 2.1 – Estruturas representativas do diesel (a), Triacilglicerídeo (b) e biodiesel (R' = Et ou Met) (c).

A Figura 2.2 representa a reação referente à transesterificação de óleos vegetais, via catálise homogênea, onde um triglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos

graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel [FERRARI *et al.*, 2005].

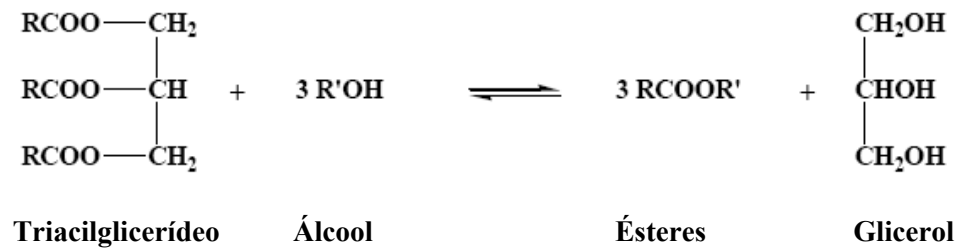


Figura 2.2 – Transesterificação de triacilgliceróis (triacilglicerídeo).

Para o mecanismo da reação catalisada por base, primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada, Figura 2.3(1). O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico, Figura 2.3(2), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado, Figura 2.3(3). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcólica no diglicerídeo, Figura 2.3(4), o qual agora está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

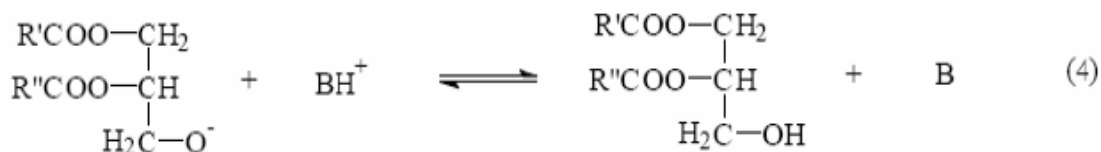
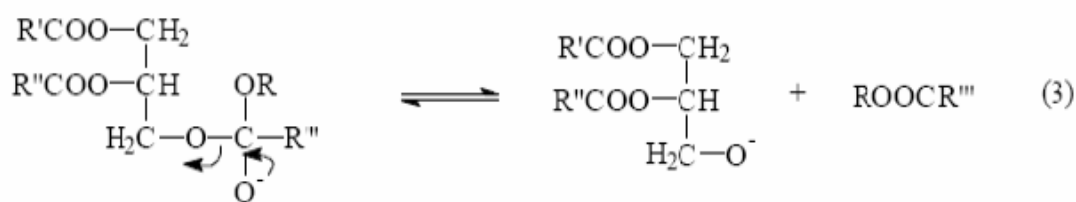
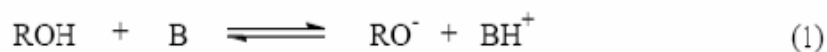


Figura 2.3 – Mecanismo básico da reação de transesterificação.

Atualmente, a catálise homogênea é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. A catálise em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, devido a sua maior rapidez, simplicidade e eficiência [DANTAS *et al.*, 2007e].

A transesterificação catalisada por ácido não é muito utilizada principalmente pelo fato da reação ser cerca de 4000 vezes mais lenta que a catalisada por base. Porém, a catálise ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima (matérias-primas com maior índice de acidez), não produz sabão durante a reação e catalisa, simultaneamente, reações de esterificação e transesterificação. Os metóxidos de sódio e de potássio são os catalisadores básicos mais utilizados na produção de biodiesel por apresentarem

maior rendimento de reação e o ácido sulfúrico o mais utilizado na catálise ácida [GERPEN, 2005].

Fica evidente, portanto, a importância da produção e utilização do biodiesel como combustível veicular no Brasil, ao se considerar a redução dos gastos com importação de diesel e os benefícios sociais que o programa proporcionará [DANTAS *et al.*, 2007e].

É fato que o biodiesel apresenta algumas vantagens ambientais sobre os combustíveis derivados de petróleo, além do fato de ser um combustível renovável. Estudos mostram que o uso do biodiesel ou de misturas diesel/biodiesel como combustíveis contribuíram na redução das emissões de monóxido de carbono, fumaça, hidrocarbonetos não queimados e partículas de carvão, quando comparados com o diesel [NABI *et al.*, 2006].

O biodiesel apresenta uma boa propriedade de lubricidade, uma vez que é derivado de óleos vegetais. Estudos reportam que o processo de dessulfurização do diesel, para reduzir as emissões de enxofre para a atmosfera, resulta em um combustível de menor lubricidade. O acréscimo de 1 a 2% de biodiesel no diesel restaura sua lubricidade [KNOTHE, 2005].

Enquanto produto, o biodiesel tem todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico [HAAS *et al.*, 2001 e DANTAS *et al.*, 2007d].

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de suas matérias-primas serem oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Sua produção é segura não causando riscos ao meio ambiente e sua utilização diminui a emissão de gases causadores do efeito estufa [DANTAS *et al.*, 2007e].

Através da produção de biodiesel pode-se gerar mais empregos no setor primário evitando, assim, o fluxo migratório para as cidades. É, também, considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado e devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis [LOUZEIRO *et al.*, 2006]. A glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros [PARENTE, 2003].

Depois de extrair o óleo das plantas oleaginosas, sobra a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido). Este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias [PARENTE, 2003].

Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos [DANTAS *et al.* 2007d e DANTAS, 2006c].

A Resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004 da ANP, estabelece as especificações do biodiesel a ser acrescido ao diesel comercializado no Brasil. Dentre os parâmetros estabelecidos por ela, estão a estabilidade oxidativa.

2.3.2 – Estabilidade oxidativa

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido a sua composição química. O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras e, portanto, está sujeito à oxidação, também chamada auto-oxidação ou rancidez oxidativa.

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação [BOBBIO e BOBBIO, 2001].

A oxidação é causada a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados dos óleos/gorduras, sendo acelerada pela presença de íons metálicos e luz e inibida por compostos antioxidantes [DUNN, 2005; FERRARI *et al.*, 2005 e LIANG *et al.*, 2006]. Assim, quanto maior o teor de insaturação de um material graxo, mais facilmente oxidável ele será.

A reação em cadeias de radicais livres da auto-oxidação pode ser dividida em três etapas, distinguíveis pelos produtos formados e pelas características sensoriais de cada uma delas. A primeira etapa é chamada iniciação ou indução e caracteriza-se pela ausência de odor e sabor de ranço e pela formação dos primeiros radicais livres. É pouco provável que o oxigênio ataque diretamente o ácido graxo nesta fase. A explicação mais aceitável é a de que o oxigênio singletto seja o responsável pelo desencadeamento das reações [BOBBIO, 2001 e OZAWA e GONÇALVES, 2006].

A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo [BOBBIO, 2001 e OZAWA e GONÇALVES, 2006].

A terceira etapa, ou terminação, caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura [BOBBIO e BOBBIO, 2001]. O processo de oxidação de um biodiesel ocorre nestas mesmas etapas.

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização. Aldeídos e outros compostos voláteis formados conferem sabor e odor desagradáveis ao alimento, afetando a qualidade do produto.

A auto-oxidação é um processo bastante complexo que envolve uma série de reações radiculares. Estas transformações resultam em aldeídos, cetonas, ácidos, álcoois, responsáveis pelas características sensoriais e físico-químicas associadas ao processo [SANTOS *et al.*, 2004b e SOUZA *et al.*, 2004].

O mecanismo da autoxidação, esquematizado na Figura 2.4, é tradicionalmente descrito como uma reação em cadeia constituída por três distintas etapas: iniciação, propagação e terminação.

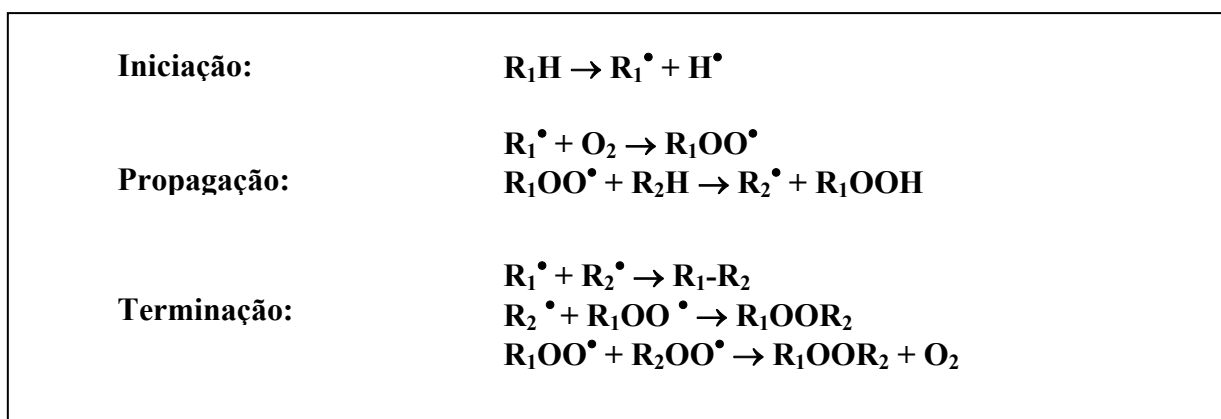


Figura 2.4 – Esquema geral da autoxidação de ácidos graxos poliinsaturados [MELO e GUERRA, 2002].

Este mecanismo é iniciado com a formação de radicais livres, espécies reativas do oxigênio estruturalmente instáveis, amplamente distribuídas na natureza, encontradas em organismos vegetais e animais (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Espécies reativas do oxigênio.

RADICAIS LIVRES	NÃO RADICAIS
Radical hidroxila (OH^\bullet)	
Radical nítrico (NO^\bullet)	Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
Radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$)	Ácido hipocloroso (HOCl)
Radical peroxil (ROO^\bullet)	Oxigênio singlete (1O_2)
Radical alcoxil (RO^\bullet)	Ozônio (O_3)

É provável que a principal via geradora de radicais livres seja a decomposição de hidroperóxidos (ROOH), formados a partir da reação da molécula lipídica com o oxigênio na presença de catalisadores (ou iniciadores), como luz visível, irradiação, radiação ultravioleta, temperaturas elevadas e metais com mais de um estado de valência. Uma outra via de formação dos hidroperóxidos é a oxidação de ácidos graxos poliinsaturados catalisada por lipoxigenase e outras oxidases.

Metais são conhecidos por serem pró-oxidantes mesmo quando há presença de traços. O calor também é um grande acelerador de oxidação, especialmente, em temperaturas acima de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a partir do qual foi estimado que, para cada acréscimo de temperatura da ordem de $15\text{ }^\circ\text{C}$, a velocidade da reação de oxidação dobra [SHERWIN, 1978].

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. Ela é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas.

Existem vários métodos para determinar a resistência de um óleo/gordura à oxidação. A determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras deve ser feita de acordo com a metodologia Cd 12b-92, segundo oficialização da American Oil Chemists' Society [AOCS, 1985]. De acordo com esta

metodologia, pode-se utilizar, na determinação da estabilidade oxidativa de óleos/gorduras, os equipamentos Rancimat ou OSI [ANTONIASSI, 2001].

Segundo a Resolução nº 42 de 24/11/2004 da ANP, a norma para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel é a EN 14112. A determinação deve ser realizada com 3,0 g de amostra, à temperatura constante de 110 °C, em atmosfera de oxigênio puro com vazão de 10 Lh⁻¹, no Rancimat.

O período de indução é encontrado quando ocorre um súbito aumento na concentração dos produtos de degradação formados, que é registrado pelo equipamento. O início do período de indução de amostras de biodiesel deve ser de pelo menos 6 horas.

A estabilidade oxidativa de uma amostra é um índice de sua qualidade, estando relacionada ao tempo e às condições de armazenamento da mesma [TAN *et al.*, 2002; VELASCO *et al.*, 2004 e LIANG *et al.*, 2006].

Vários estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de obter o período de indução (PI) de óleos/gorduras e de biodiesel por análise térmica. Estes estudos estão focados na utilização de dados de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para determinar o PI das amostras, já que a oxidação é um processo exotérmico, sendo notado como um pico súbito nas curvas DSC. A termogravimetria (TG) é muito utilizada para verificar a propensão de uma amostra à oxidação. Quanto maior o teor de insaturações de uma amostra, menor será sua estabilidade oxidativa [SIMON *et al.*, 2000; RUDNIK *et al.*, 2001 e VELASCO *et al.*, 2004].

A utilização de antioxidantes para melhorar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais e de biodiesel também está sendo estudada por Polavka *et al.*, (2005) e Loh *et al.*, (2006).

Velasco *et al.*, (2004) comparou o Rancimat e o DSC no estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, concluindo que os períodos de indução determinados a partir da análise térmica são menores que aqueles obtidos pelo Rancimat. Os autores sugeriram que estas diferenças podem ser atribuídas a uma

maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera/volume de ar empregado. A presença do antioxidante natural α -tocoferol melhorou a estabilidade oxidativa dos óleos estudados, de maneira que maiores concentrações do antioxidante obtiveram os melhores resultados.

2.3.3 – Técnicas Termogravimétricas e Calorimétricas

Os métodos termoanalíticos vêm sendo comumente utilizados para a caracterização de óleos e gorduras e para a investigação da auto-oxidação dos mesmos [RUDNIK *et al.*, 2001].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Assim, é possível acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como, transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc [IONASHIRO, 2005].

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura. A termogravimetria (TG) é uma técnica relativamente antiga, em que, os primeiros estudos envolvendo a TG datam de 1907. Esta técnica permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. A TG surgiu da necessidade de se conhecer, detalhadamente, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de poder estabelecer a faixa de temperatura em que esta começa a se decompor, bem como para seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, etc [DANTAS, 2006a; MOURA *et al.*, 2006 e FERNANDES, 1995].

A termogravimetria derivada (DTG) é um método cujas curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva TG. Na DTG, os degraus (perda de massa) são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofrida pela amostra [IONASHIRO, 2005].

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. As indústrias de alimentos e farmacêuticas contribuíram por impulsionar a análise térmica, devido à demanda por métodos analíticos precisos, sensíveis e bastante rápidos.

Existem na literatura diversos estudos sobre o ponto de fusão, a cristalização e a oxidação de óleos e gorduras vegetais comestíveis por DSC, TG, DTG, DTA e PDSC, sendo comum sua utilização no controle de qualidade destas amostras. As curvas TG costumam ser bastante utilizadas para determinar a estabilidade térmica de amostras, ou seja, a temperatura onde se inicia sua decomposição, devido ao aquecimento ou resfriamento [DANTAS, 2006a; RUDNIK *et al.*, 2001 e SOUZA *et al.*, 2004].

As curvas TG/DTG podem ser utilizadas para estimar a qualidade de óleos comestíveis através da determinação de parâmetros cinéticos e do período de indução oxidativo, como também, a técnica Calorimetria Exploratória Diferencial à Elevadas Pressões (PDSC), que determina a temperatura de indução oxidativa de óleos e gorduras, principalmente do biodiesel. Estas técnicas são mais precisas e sensíveis que as convencionais, requerem menor quantidade de massa e os resultados são obtidos com maior rapidez [FARIA *et al.*, 2002 e SOUZA *et al.*, 2004].

As curvas DSC são muito utilizadas para investigar processos exotérmicos ou endotérmicos, tais como, oxidação, desidratação, fusão etc. [VELASCO *et al.*, 2004 e DUNN, 2005].

Dentre os parâmetros físico-químicos que o biodiesel brasileiro deve apresentar, independente da matéria-prima utilizada em sua obtenção, a Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, na Resolução ANP 42 de 24/11/2004, estabelece a determinação da Estabilidade Oxidativa, tida como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas, segundo metodologia EN 14112, que para o biodiesel B100 deve ser de 6 horas a 110 °C.

Muitos pesquisadores têm procurado por técnicas mais rápidas para a determinação do período de indução de óleos, e muitos estudos têm sido feitos utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), uma vez que a oxidação é um fenômeno exotérmico. O uso de DSC na determinação da estabilidade oxidativa reduz o tempo de análise em muitas horas, há relatos de diminuição de 14 dias, utilizando método convencional, para 4 horas, por DSC [TAN *et al.*, 2002 e VELASCO *et al.*, 2004].

A determinação do período de indução por Termogravimetria (TG) ainda não foi realizada. Entretanto, estudos mostram que as curvas TG podem ser importantes para verificar tendências. Assim, óleos cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade térmica apresentariam também uma estabilidade oxidativa menor [RUDNIK *et al.*, 2001].

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Processo geral de produção do biodiesel de milho na rota etílica

O biodiesel foi obtido pela reação de transesterificação através da rota etílica na razão molar 1:6 (óleo: álcool) e catalisada por hidróxido de potássio (KOH) 1% para óleo de milho conforme [DANTAS, 2006 a, b]. O processo de produção do biodiesel pode ser representado através do fluxograma abaixo (Figura 3.1):

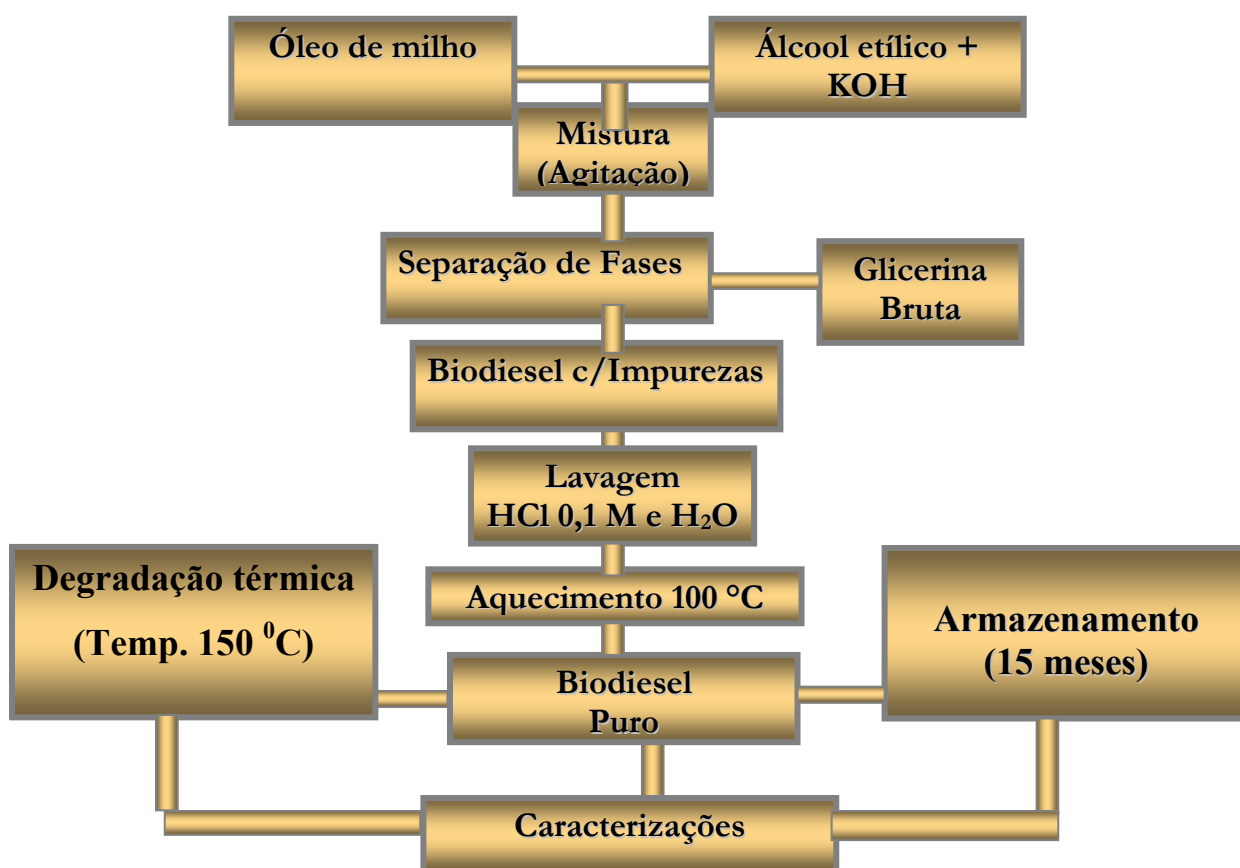


Figura 3.1 – Fluxograma geral da produção do biodiesel de milho pela rota etílica.

3.1.1 – Armazenamento do Biodiesel

O biodiesel recém preparado teve determinados os índices de acidez, peróxido, iodo, viscosidade, espectrofotometria UV/Vis (200 a 400 nm), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, PDSC e estudo térmico, 15 meses depois procederam-se as mesmas determinações com amostras desse biodiesel que foi armazenado em frascos de vidro escuro, à temperatura ambiente.

3.1.2 – Degradação térmica do biodiesel etílico de milho

A degradação térmica foi conduzida à 150 °C, utilizando atmosfera de ar com fluxo de 30 mLmin⁻¹, na temperatura de 150 °C durante 1, 2 e 6 horas. O sistema utilizado no processo de degradação térmica encontra-se ilustrado na Figura abaixo:

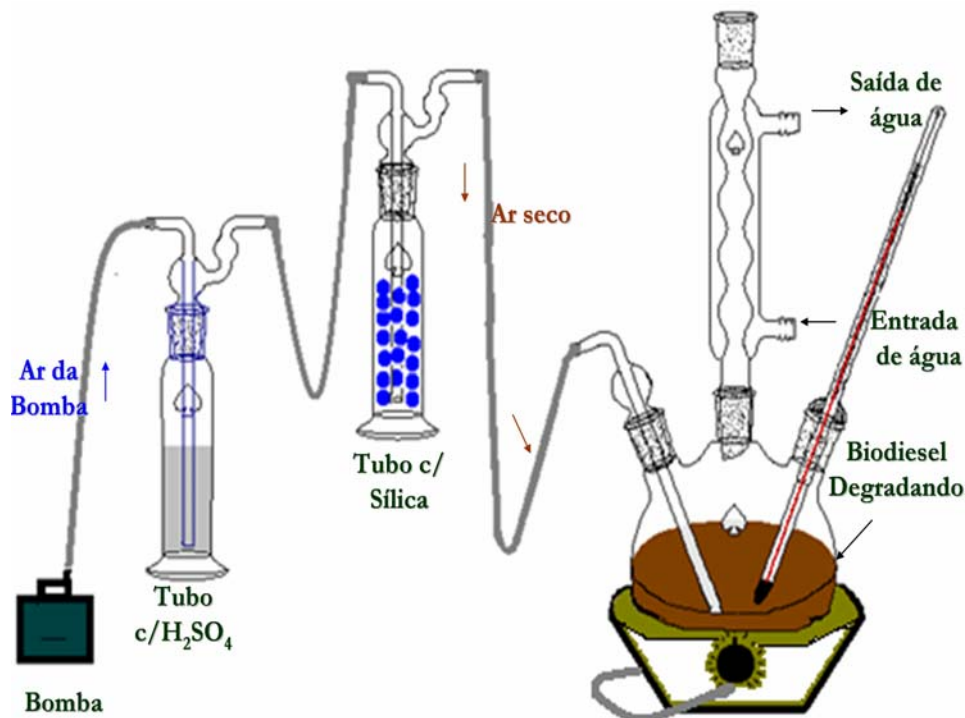


Figura 3.2 – Esquema do processo de degradação térmica.

Para cada intervalo de tempo de 1, 2 e 6 horas foram retiradas alíquotas de 30 mL de biodiesel em que foram determinados os índices de peróxido, iodo, viscosidade, espectrofotometria UV/Vis (200 a 400 nm) e espectroscopia na região do infravermelho.

3.2 – Métodos de análise

As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [DANTAS *et al.*, 2007d].

3.2.1 – Análises físico-químicas

3.2.1.1 – Índice de acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em um grama da amostra.

❖ Procedimento

Foram pesados 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionados 25 mL de solução de éter – álcool (2 : 1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, 2 gotas de indicador fenolftaleína foram adicionadas e tituladas com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

➤ Cálculos

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que: V = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na titulação solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio; m = massa (g) da amostra.

3.2.1.2 – Índice de peróxido

Pela adição de solução de iodeto de potássio saturada a amostra com solvente. Os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo I₂. O excesso de I⁻ não reage e fica em solução. Ao adicionar o amido, como indicador, este em presença de I₂ ficará azul. Ao titular-se a solução com tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrationato de sódio e o iodo é reduzido a I⁻, causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra [BACCAN *et al.*, 1985].

❖ Procedimento

Pesou-se 5 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 30 mL de ácido acético glacial e clorofórmio (3:2), adicionou-se 0,5 mL de uma solução de iodeto de potássio saturada, deixando em repouso por um minuto. Adicionou-se 30 mL de água destilada, em seguida, adicionou-se 0,5 mL de indicador da solução de amido (1%) e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, com agitação constante, até o desaparecimento da coloração azul. Uma prova em branco nas mesmas condições foi preparada.

O índice de peróxido foi calculado pela equação:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times 1000}{m} \quad (\text{Eq. 2})$$

(índice de peróxido, em miliequivalente por 1000 g da amostra)

em que: A = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio 0,01 N gasto na titulação da amostra; B = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio 0,01 N gasto na titulação do branco; N = Normalidade real da solução de tiosulfato de sódio e P = massa (g) da amostra.

3.2.1.3 – Índice de iodo

O índice de iodo indica o grau e a quantidade de insaturação em condições específicas de ensaio. O índice de iodo é determinado pela quantidade de halogênio fixado em 100 g de gordura ou óleo e depende de fatores, como: o tempo de contato, a natureza da solução portadora de iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo.

O índice de iodo foi determinado pelo método de Hübl, onde uma quantidade conhecida da amostra foi dissolvida em clorofórmio e ocorreu a reação da solução com o excesso de halogênio durante um determinado tempo à temperatura ambiente e na ausência de luz. O iodo na solução quebra as ligações insaturadas das moléculas que compõem as gorduras ou óleos, permanecendo algumas insaturações conjugadas. Após a reação, a quantidade iodo foi determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração conhecida [ADOLFO LUTZ, 1985].

O índice de iodo foi calculado pela equação:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{V_x f x 1,27}{m} \quad (\text{Eq.3})$$

em que: V = diferença no volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gastos nas titulações; f = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e P = massa (g) da amostra.

3.4 – Reologia

A viscosidade é a resistência do fluido ao escoamento contínuo e sem turbulências, inércias ou outras forças. Pode-se determinar o efeito da oxidação do óleo em estudo pela condição de viscosidade que ele apresenta no equipamento. Quando muito oxidado, ocorrem problemas como má refrigeração e lubrificação do equipamento.

As viscosidades das amostras que foram armazenadas e as amostras degradadas à 150 °C em diferentes tempos de aquecimento (1, 2 e 6 horas), foram determinadas em um equipamento Brookfield, modelo LV-DVII (Figura 3.3), na temperatura de 25 °C, usando um adaptador para amostras pequenas, acoplado a um controlador de temperatura [BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, 1994 ; SANTOS, 2004a e ROSENHAIM *et al.*, 2006].

A tensão de cisalhamento (τ) é proporcional à taxa de cisalhamento ($d\gamma/dt$):

$$\tau = \eta d\gamma/dt \quad (\text{Eq.4})$$

A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade.



Figura 3.3 – Viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVII.

3.5 – Espectroscopia de absorção eletrônica (UV/Vis)

A oxidação de ácidos graxos poliinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absorvidade na faixa do espectro ultravioleta. Durante a oxidação, lipídeos contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição de suas duplas ligações, resultando da isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação. Estes dienos e trienos conjugados apresentam intensa absorção em 234 e 268 nm, respectivamente [ROVELLINI et al., 1997].

Os espectros de absorção do biodiesel foram obtidos em espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu 2550 (Figura 3.4) com varredura de 200 a 400 nm na diluição de 1:1000 (v/v) em diclorometano.



Figura 3.4 – Espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu 2550

3.6 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-102 (Figura 3.5), usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000].



Figura 3.5 – Espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-102

3.7 – Estudo termogravimétrico

As curvas termogravimétricas foram obtidas em Termobalança TGA-50 Shimadzu (Figura 3.6), em cadinho de platina, intervalo de temperatura de 25 – 700 °C, na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, sob atmosfera de ar e fluxo de 50 mLmin⁻¹.



Figura 3.6 – Termobalança TGA-50 Shimadzu

3.8 – Estudo calorimétrico

As curvas calorimétricas foram obtidas em Analisador Térmico TA INSTRUMENTS SDT 2960 (Figura 3.7) na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, atmosfera de ar e intervalo de temperatura de 25 – 600 °C, visando verificar o perfil da decomposição térmica [CARRASCO, 1996].



Figura 3.7 – Analisador Térmico TA INSTRUMENTS SDT 2960

As análises calorimétricas à elevadas pressões foram realizadas em Calorímetro TA INSTRUMENTS MDSC – 2920 acoplado com célula de pressão (Figura 3.8), na razão de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de oxigênio e pressão inicial de 200 psi em volume constante e intervalo de temperatura de 25–150 $^{\circ}\text{C}$, visando verificar o comportamento oxidativo da amostra.



Figura 3.8 – Calorímetro TA INSTRUMENTS MDSC-2920

Capítulo 4
Resultados e Discussão

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos do biodiesel etílico de milho obtido pela rota etílica, durante armazenamento prolongado, assim como, da degradação térmica, determinando parâmetros indicativos da oxidação, tais como: índices de acidez, iodo, peróxido e avaliando as amostras através das técnicas de Infravermelho, reologia, PDSC, TG e da variação da absorvância por Espectrofotometria UV/Vis (232 e 270 nm), processos de oxidação no biodiesel armazenado e nas amostras degradadas.

4.1. – Análises do biodiesel etílico de milho

4.1.1 – Análises físico-químicas durante armazenamento prolongado

A reação de transesterificação foi conduzida por rota etílica na razão molar 1:6 (óleo : álcool) e catalisada por hidróxido de potássio (KOH) 1% para óleo de milho com rendimento da reação de 88%.

A Figura 4.1 mostra que após um longo período de armazenamento de 15 meses, há um aumento no índice de acidez, devido ao elevado aumento dos peróxidos (Figura 4.2). Isso ocorre porque os ésteres foram oxidados, primeiramente, para dar a formação aos peróxidos que por sua vez, submetem os aldeídos a reações que os oxidam em ácidos. Isso em consequência provavelmente, da hidrólise dos ésteres de ácidos graxos, pois a origem dos ácidos pode também ser dada quando os traços da água causam hidrólises dos mesmos.

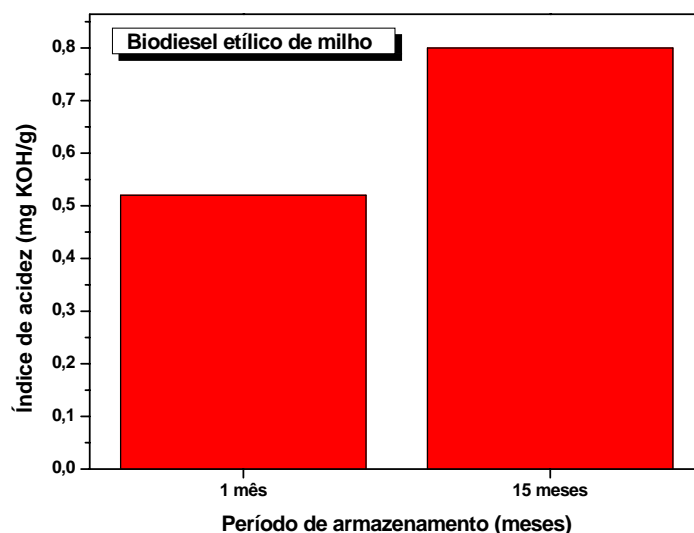


Figura 4.1 – Índice de acidez do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

Segundo Dunn *et al.*, (2005), embora o índice de peróxido não esteja especificado nos padrões atuais do combustível do biodiesel, este parâmetro é bastante fundamental nas análises referentes à qualidade do biodiesel.

Observa-se na Figura 4.2 um aumento no índice de peróxido com o tempo de armazenamento. Este resultado pode ser devido à condição de armazenamento desta amostra apresentar maior contato com o ar.

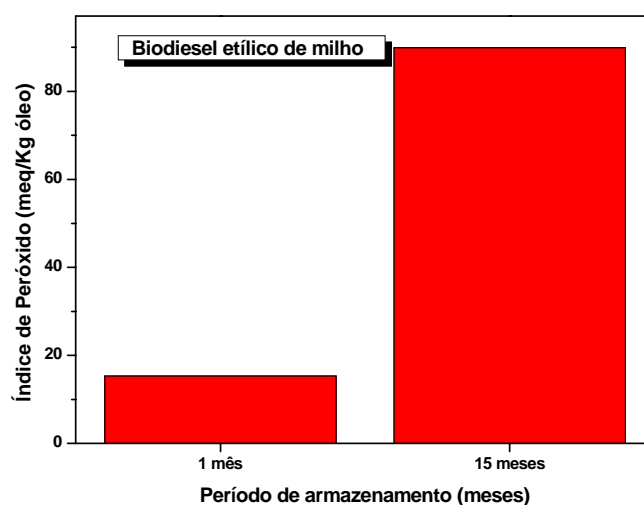


Figura 4.2 – Índice de peróxido do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

O perfil dos ácidos graxos de uma gordura pode ser indiretamente demonstrado pela metodologia descrita como índice de iodo [BARBI e LÚCIO, 2003 e PALMQUIST, 2002] a utilização desse processo é uma medida rápida e simples para medir a quantidade de insaturação de uma gordura. Na Figura 4.3, observa-se que houve uma diminuição no índice de iodo ao longo do período de armazenamento devido à diminuição das insaturações. Por outro lado, a oxidação consiste em uma série complexa de reações químicas caracterizadas por uma diminuição no índice de insaturação total do biodiesel, isso devido à eliminação do hidrogênio adjacente de uma dupla ligação e à formação dos radicais livres [NAZ *et al.*, 2004].

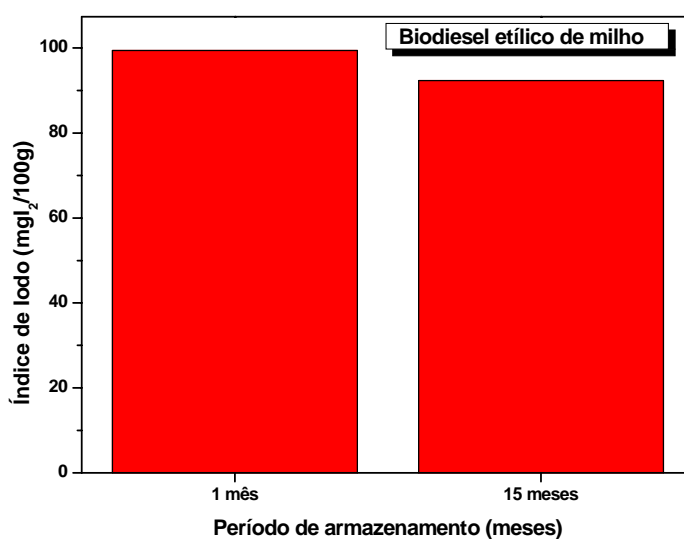


Figura 4.3 – Índice de iodo do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

Sabe-se que a oxidação dos ésteres etílicos começa com a formação dos peróxidos, com isso a viscosidade começa a aumentar somente após os peróxidos alcançarem um determinado valor. Na Figura 4.4, observa-se o comportamento da viscosidade do biodiesel ao longo do período de armazenamento.

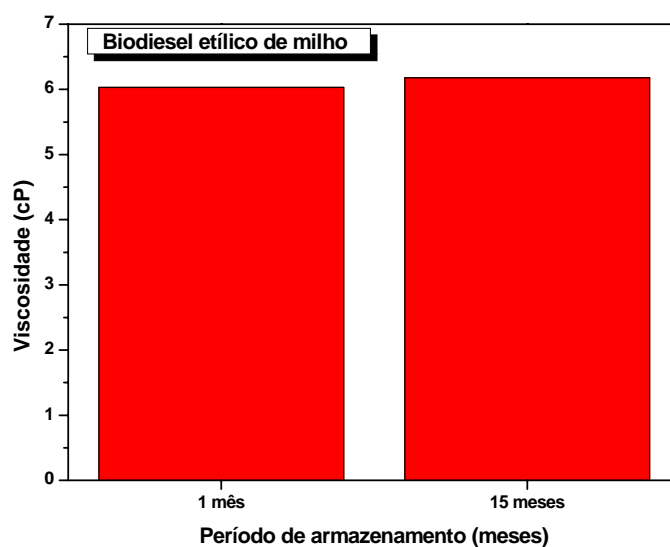


Figura 4.4 – Viscosidade do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

A Tabela 4.1 mostra que houve variações nos parâmetros físico-químicos do biodiesel com o tempo de armazenamento. O índice de acidez variou de 0,52 para 0,80 mg de KOH/g, o índice de iodo variou de 99,41 para 92,35 mgI₂/100 g, a viscosidade variou de 6,03 para 6,18 cP. O índice de peróxido variou de 15,3 para 89,92 meq/Kg, após 15 meses de armazenamento. Esses resultados demonstram a ocorrência do processo oxidativo de auto-oxidação. Isto devido às condições de armazenamento.

Tabela 4.1 – Análises do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado

Caracterizações	Biodiesel Etílico (1 MÊS)	Biodiesel etílico (15 MESES)	Limite ANP (Res.42)
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,52	0,80	0,80
Índice de Peróxido (meq/Kg óleo)	15,30	89,92	Anotar
Viscosidade (cP)	6,03	6,18	Anotar
Índice de Iodo (mgI₂/100g)	99,41	92,35	Anotar

4.1.2 – Análises físico-químicas do biodiesel sob degradação térmica

A oxidação térmica ou fotoquímica de óleos insaturados representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

Berset e Cuvelier (1996) mostraram que a taxa de peróxidos produzida é resultante da formação e decomposição de peróxidos, porém as duas reações têm velocidade diferente de acordo com a temperatura, em que a formação de peróxidos ocorre de 60 a 70 °C e a decomposição se torna mais rápida acima desses valores.

Observa-se, na Figura 4.5, um aumento significativo no valor de índice de peróxido no estágio inicial de aquecimento do biodiesel (1 hora) ou seja, o índice de peróxido passa por um valor máximo até uma hora de degradação, mas a partir deste, apresenta valores decrescentes de índice de peróxidos, devido à instabilidade dos hidroperóxidos a altas temperaturas. e também, à auto-oxidação do biodiesel, via radical livre, sendo favorecida pelas condições de temperatura da amostra e pelo número de ligações duplas nos ésteres de ácidos graxos. Portanto, o aumento do tempo de degradação, diminui o índice de insaturação total no biodiesel, assim como, o índice de iodo (Figura 4.6).

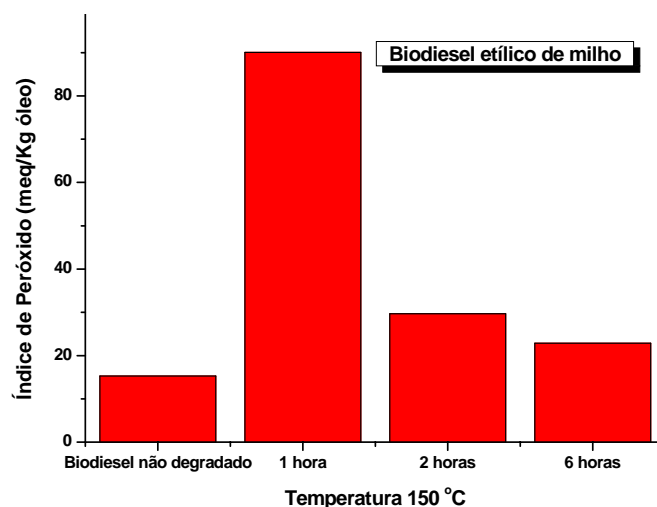


Figura 4.5 – Índice de peróxido do biodiesel etílico de milho sob degradação térmica.

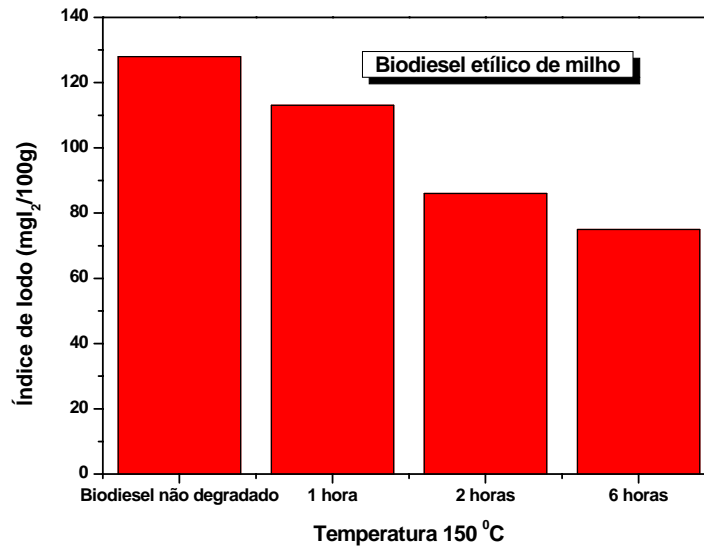


Figura 4.6 - Índice de iodo do biodiesel etílico de milho sob degradação térmica

De acordo com a Figura 4.7, verifica-se o aumento da viscosidade à medida que se aumenta o tempo de degradação na temperatura de 150 °C, devido, provavelmente, à formação dos compostos poliméricos que podem conduzir à formação de gomas e sedimentos que, por sua vez, obstruem os filtros.

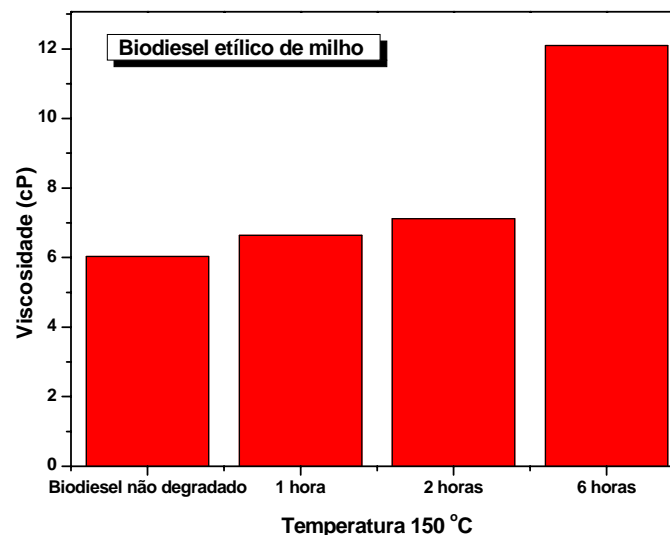


Figura 4.7 – Viscosidade do biodiesel etílico de milho sob degradação térmica

De acordo com a Tabela 4.2, observa-se que no decorrer de 0, 1, 2 e 6 horas a viscosidade aumentou, com o tempo de degradação, 6,03; 6,64;

7,12 e 12,10 cP, respectivamente, enquanto que o índice de iodo sofreu uma diminuição com o tempo de degradação, 128,00, 113,00, 86,00 e 75,00 mgI₂/100g de amostra, respectivamente. O índice de peróxido apresentou valores de 15,30; 90,05; 29,65 e 22,83 meq/Kg, respectivamente.

Tabela 4 2 – Análises do biodiesel etílico de milho após tratamento térmico à 150 °C

Análises Físico-Químicas	B100 NÃO DEGRADADO	B100 T = 150 °C 1 HORA	B100 T = 150 °C 2 HORAS	B100 T = 150 °C 6 HORAS
Índice de Peróxido (meq/Kg óleo)	15,30	90,05	29,65	22,83
Viscosidade (cP)	6,03	6,64	7,12	12,10
Índice de Iodo (mgI₂/100g)	128,00	113,00	86,00	75,00

4.2 – Análise por espectroscopia de absorção eletrônica (UV/Vis)

A resistência à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel, uma vez, que os óleos vegetais contendo ésteres de ácidos graxos insaturados (linoléico e linolênico) são sensíveis à oxidação. Esses ésteres sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, induzem o biodiesel ao processo oxidativo (formação de radicais livres, combinação com oxigênio,

formação e clivagem de peróxidos nas insaturações, liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos e polímeros). Esses produtos causam corrosão no motor e obstrução nos filtros e sistema de injeção, portanto o biodiesel durante o armazenamento fica susceptível a degradação de alguns dos seus constituintes comprometendo a sua qualidade.

Os resultados demonstraram a ocorrência do processo oxidativo de auto-oxidação gerando produtos que aumentaram a absorbância do biocombustível, devido à formação e conjugação de insaturações responsáveis pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

Assim como os índices de acidez, peróxido e viscosidade, as absorbâncias em 232 nm também aumentaram de 0,573 para 1,904, no decorrer do tempo de armazenamento. Foi detectada absorbância maior no biodiesel quando submetido ao armazenamento ao longo prazo (auto-oxidação). O mecanismo de auto-oxidação do biodiesel, ocorrendo basicamente, via radical livre foi favorecido pelas condições de temperatura na amostra e pelo número de ligações duplas nos ésteres de ácidos graxos (Figura 4.8).

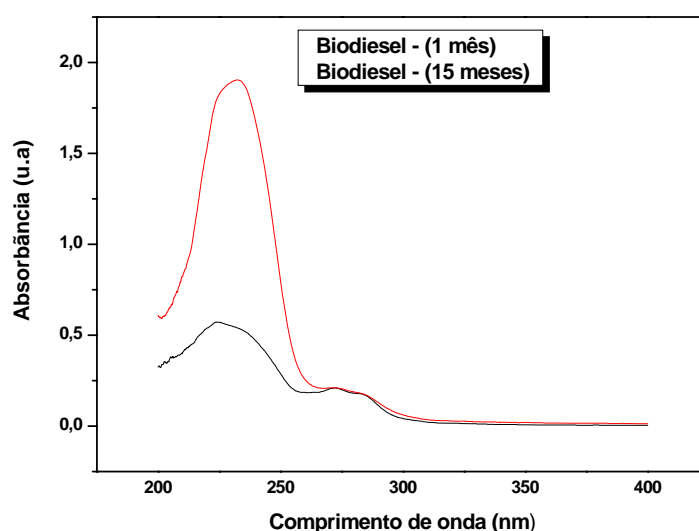


Figura 4.8 – Espectros de absorção no UV/Vis do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), durante armazenamento prolongado.

Segundo Moretto e Fett (1989), a reatividade do oxigênio atmosférico com duplas ligações dos ésteres aumenta com o número de insaturações na cadeia. Assim, o biodiesel de milho sendo constituído por ésteres de cadeia insaturada é bastante susceptível à oxidação.

Durante a degradação térmica, houve um aumento na absorbância do biodiesel para os tempos de 0, 1, 2 e 6 horas (Figura 4.9).

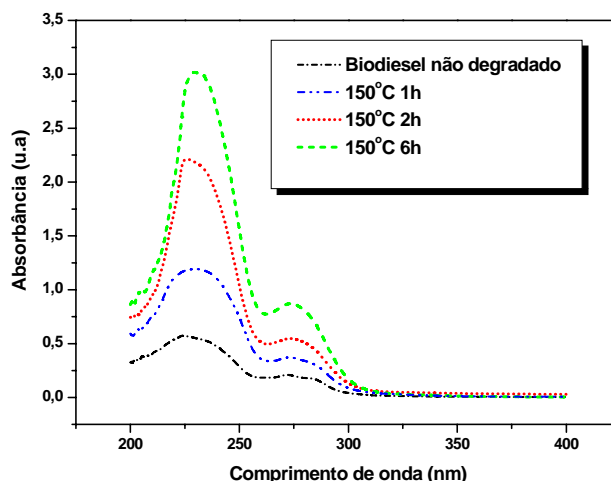


Figura 4.9 – Espectros de absorção no UV/Vis do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), após tratamento térmico à 150 °C.

Segundo Sherwin (1978), metais são conhecidos por serem pró-oxidantes, mesmo quando há presença de traços, e o calor também é um grande acelerador de oxidação, especialmente em temperaturas acima de 60 °C a partir do qual foi estimado que, para cada acréscimo de temperatura da ordem de 15 °C, a velocidade da reação de oxidação dobra.

O processo de oxidação na presença de ar é iniciado por uma quebra de hidroperóxidos que, por sua vez, são regenerados durante um processo em série, de modo que seja auto catalisado e indicado como auto-oxidação [GUEDES, 1998 e FIDEL, 2005].

As absorbâncias registradas em 232 e 270 nm tiveram aumentos diretamente proporcional ao tempo de degradação. Os resultados obtidos mostraram ser coerentes com o processo oxidativo (auto-oxidação de

ácidos graxos insaturados e seus derivados, como é o caso do biodiesel) cujo mecanismo via radicais livres é favorecido por temperatura elevada e, conseqüente, formação e conjugação de insaturações responsáveis pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ refletindo no aumento da absorbância do biocombustível.

A oxidação de ésteres de ácidos graxos poliinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absorvidade na faixa do ultravioleta. Durante a oxidação, os ésteres de ácidos graxos contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição de suas duplas ligações, resultado da isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação. Esses trienos e dienos conjugados apresentam intensa absorção em 234 e 268 nm, respectivamente, [ROVELLINE *et al.*, 1997].

4.3 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo de oxidação.

Observa-se na Figura 4.10 a deformação axial C=O, referente ao éster em $1735,8 \text{ cm}^{-1}$, assim como, duas bandas médias referentes à deformação axial C-O do éster em $1180,3$ e 1200 cm^{-1} . Em $725,18 \text{ cm}^{-1}$, observa-se a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$.

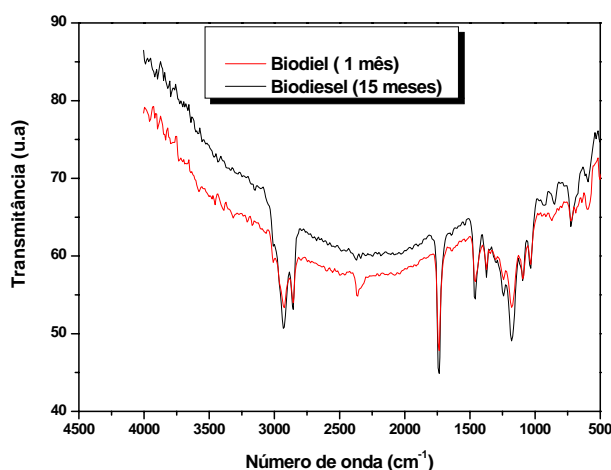


Figura 4.10— Espectros infravermelho do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado.

Durante o processo de degradação térmica (Figura 4.11), os constituintes dos ésteres reagem com o oxigênio presente na atmosfera, produzindo inúmeros compostos que são responsáveis pela deterioração destes produtos, provocando desempenho ruim no seu uso.

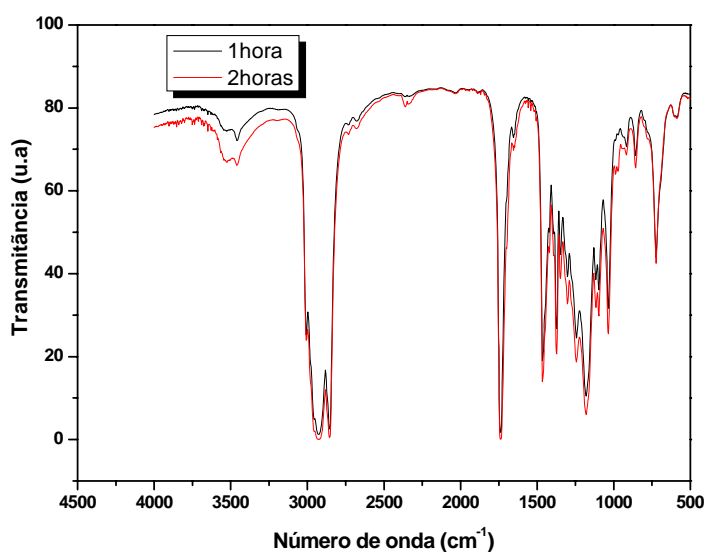


Figura 4.11— Espectros infravermelho do biodiesel etílico de milho após tratamento térmico à 150 °C.

A partir da (Figura 4.11), verifica-se que os biodieseis analisados apresentaram significativas mudanças nas regiões espectrais dos grupos O–H, C=O e C–O, isto pode ser atribuído ao aumento da ação do oxigênio durante o período de aquecimento para as amostras degradadas [BARMAN, 2002]. Observa-se, também, um aumento da banda larga na faixa de 2500-3300 cm^{-1} .

4.4 – Análise Térmica

4.4.1 – Perfil termogravimétrico

As curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (1 mês), em atmosfera de ar (Figura 4.12), apresentaram três etapas de perda de massa, a primeira no intervalo de 127,21-311,46 °C, com perda de massa de 94,609%, a segunda etapa no intervalo de 314,20-395,78 °C, com perda de massa 2,524% e a terceira etapa no intervalo de 401,70-651,89 °C, com perda de massa 1,813%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e decomposição dos ésteres etílicos, principalmente oleato e linoleato de etila.

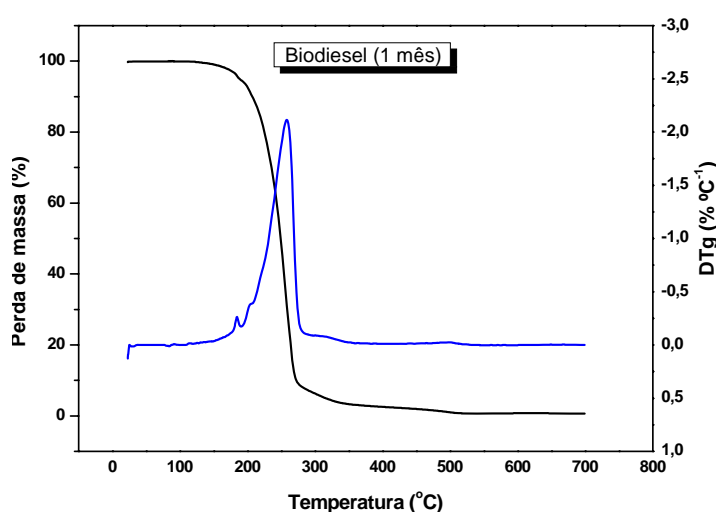


Figura 4.12 – Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (1 mês), em atmosfera de ar, na razão de aquecimento 10 °Cmin⁻¹

As curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (15 meses), em atmosfera de ar (Figura 4.13), apresentaram três etapas de perda de massa, a primeira no intervalo de 122,22-293,89 °C, com perda de massa de 92,690%, a segunda etapa no intervalo de 293,89-363,45 °C, com perda de massa 4,843% e a terceira etapa no intervalo de 364,12-543,85 °C, com perda de massa 1,882%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de volatilização e decomposição dos ésteres.

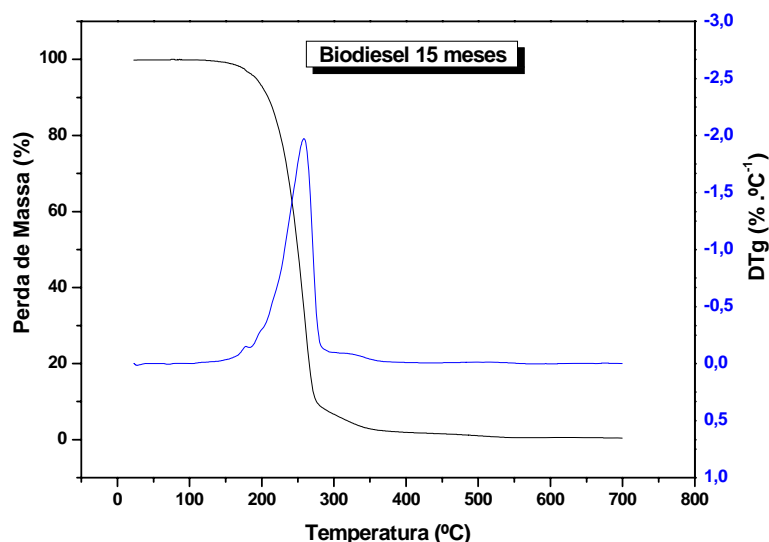


Figura 4.13 – Curvas TG/DTG do biodiesel etílico de milho (15 meses), em atmosfera de ar na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

A Tabela 4.3 mostra os dados referentes às curvas termogravimétricas (TG).

Tabela 4.3 – Dados termogravimétricos do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado.

Amostra	Etapas	Intervalo de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Δ_{Massa} (%)
Biodiesel etílico (1 mês)	1	127,21-311,46	94,609
	2	314,20-395,78	2,524
	3	401,70-651,89	1,813
Biodiesel etílico (15 meses)	1	122,22-293,89	92,690
	2	293,89-363,45	4,843
	3	364,12-543,85	1,882

A partir das curvas TG, determinou-se as estabilidades oxidativas das amostras, definidas como sendo as temperaturas em que se iniciam as decomposições das mesmas. A Tabela 4.4 apresenta a estabilidade oxidativa, determinada por TG das amostras estudadas.

Tabela 4.4 – Estabilidade oxidativa, determinada por TG, das amostras estudadas.

Amostra	Estabilidade oxidativa (°C)
Biodiesel etílico de milho (1 mês)	127,21
Biodiesel etílico de milho (15 meses)	122,22

A estabilidade oxidativa do biodiesel de milho etílico (1 mês) é um pouco maior que a do biodiesel de milho etílico (15 meses). Isso devido, as condições de armazenamento do combustível, pois nessas condições de armazenamento, as amostras são mais susceptíveis ao processo de oxidação.

4.4.2 – Perfil calorimétrico

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada com o objetivo de verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica do biodiesel ao longo do armazenamento.

Para a obtenção das curvas DSC, foi usada a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em atmosfera de ar.

Analisando a curva DSC do biodiesel etílico de milho (1 mês), em atmosfera de ar (Figura 4.14), observam-se quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de $71,40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $2,95\text{ J/g}$, a segunda com temperatura de pico $289,32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $25,25\text{ J/g}$, a terceira com temperatura de pico de $343,36\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $65,49\text{ J/g}$ e a quarta com temperatura de pico de $516,83\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entalpia de $346,50\text{ J/g}$. Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e decomposição dos ésteres etílicos, principalmente oleato e linoleato de etila.

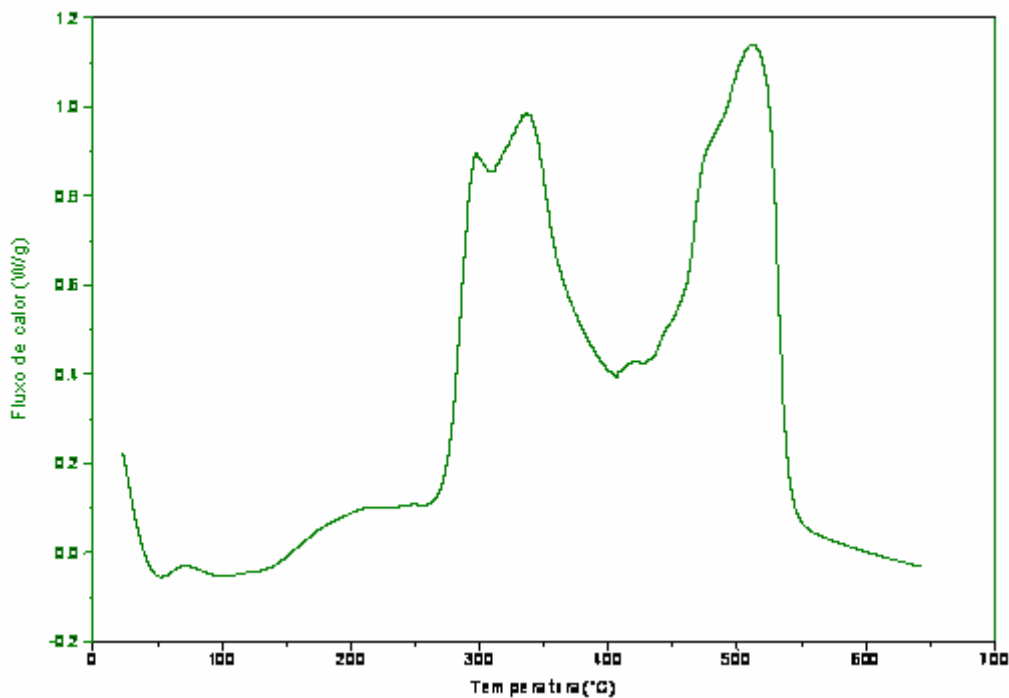


Figura 4.14 – Curva DSC do biodiesel etílico de milho (1 mês), durante armazenamento prolongado.

Analisando a curva DSC do biodiesel etílico de milho (15 meses), em atmosfera de ar (Figura 4.15), observam-se seis transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 44,63 °C e entalpia de 1,34 J/g, a segunda com temperatura de pico 183,91 °C e entalpia de 68,62J/g, a terceira com temperatura de pico de 261,49 °C e entalpia de 109,20 J/g, a quarta com temperatura de pico de 342,97 °C e entalpia de 16,29 J/g, a quinta com temperatura de pico de 446,67 °C e entalpia de 0,30 J/g e a sexta com temperatura de pico de 513,23 °C e entalpia de 114,70 J/g. Essas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e decomposição dos ésteres etílicos e/ou degradação dos polímeros que se formaram durante o processo de oxidação.

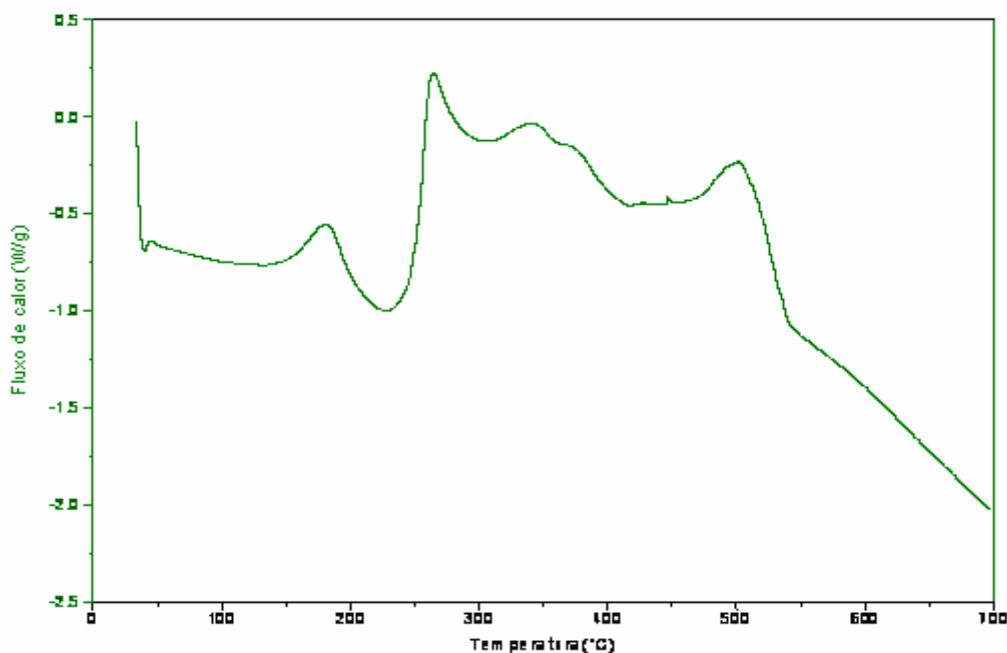


Figura 4.15 – Curva DSC do biodiesel etílico de milho (15 meses), durante armazenamento prolongado.

A Tabela 4.5 mostra os dados referentes às curvas calorimétricas (DSC).

Tabela 4.5 – Dados calorimétricos do biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado em atmosfera de ar na razão de 10 °Cmin⁻¹.

Amostras	Transições	T _{Inicial} (°C)	T _{Pico} (°C)	Entalpia J/g
Biodiesel (1 mês)	1(exo)	57,60	71,40	2,95
	2(exo)	277,03	289,32	25,25
	3(exo)	311,42	343,36	65,49
	4(exo)	454,92	516,83	346,50
Biodiesel (15 meses)	1(exo)	40,88	44,63	1,34
	2(exo)	151,51	183,91	68,62
	3(exo)	249,76	261,49	109,20
	4(exo)	314,91	342,97	16,29
	5(exo)	446,23	446,67	0,30
	6(exo)	472,00	513,23	114,70

* **exo** – exotérmico.

Comparando o perfil calorimétrico do biodiesel etílico de milho período (1 mês) com o biodiesel etílico de milho no período (15 meses), verifica-se um maior número de transições, sugerindo a formação de

intermediários, que são os produtos provenientes da oxidação. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos por PDSC, devido as condições de armazenamento do combustível, pois o mesmo irá influenciar na potencialidade do combustível que, por sua vez, não terá homogeneidade na queima que está relacionada com o atraso de ignição para os motores de ignição por compressão.

4.4.3 – Calorimetria exploratória diferencial à elevadas pressões (PDSC)

As curvas calorimétricas à elevadas pressões (PDSC) foram obtidas em um Calorímetro TA Instruments MDSC – 2920, na razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de oxigênio e pressão inicial de 200 psi em volume constante e intervalo de temperatura de 25 – 150 °C, visando verificar o comportamento oxidativo da amostra. A Figura 4.16 ilustra as curvas PDSC do biodiesel etílico de milho em (1 mês) e em (15 meses).

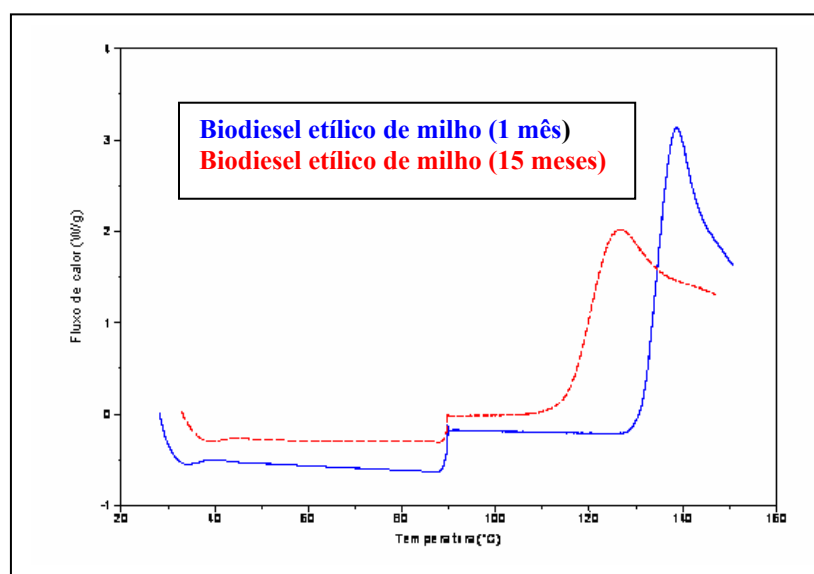


Figura 4.16 – Curvas PDSC do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

Observa-se que a temperatura de indução oxidativa do biodiesel etílico de milho no (1 mês) é maior do que do biodiesel etílico de milho (15 meses), este fato é atribuído aos produtos provenientes da oxidação, pois a estabilidade oxidativa de uma amostra é um índice de sua qualidade, estando relacionada ao tempo e às condições de armazenamento da mesma.

A Tabela 4.6 mostra os dados referentes às curvas calorimétricas à elevadas pressões (PDSC) do biodiesel etílico de milho, durante armazenamento prolongado.

Tabela 4.6 – Temperatura de indução oxidativa

Amostras	Temperatura de indução oxidativa onset (°C)
Biodiesel de milho (1 mês)	131,26
Biodiesel de milho (15 meses)	115,45

Capítulo 5
Conclusões

5.0 – CONCLUSÕES

- O mecanismo de auto-oxidação do biodiesel foi favorecido pelas condições de temperatura e pelo número de ligações duplas nos ésteres de ácidos graxos. O processo foi responsável pelo surgimento de produtos oxidados que aumentaram a absorvância do biocombustível.
- Os resultados de índice de acidez, peróxido, iodo e viscosidade foram compatíveis com as absorbâncias em 232 e 270 nm, pois as mesmas também acompanharam a tendência de serem maiores com o aumento da absorbância.
- Os espectros de IV indicaram bandas fortes de deformação axial C=O do éster, para o biodiesel nos tempos (1 mês e 15 meses), assim como, o aumento da banda larga 2500-3300 cm^{-1} no biodiesel sob degradação térmica, indicando o processo oxidativo.
- O acompanhamento da absorbância nos comprimentos de 232 e 270 nm mostrou ser um recurso eficaz para a avaliação do efeito térmico na estabilidade do biodiesel, uma vez que, desta forma a formação de dienos conjugados é monitorada, que são produtos da oxidação ocorrida.

- Os resultados obtidos por termogravimetria e pelo PDSC foram compatíveis. As amostras de menor estabilidade oxidativa, por TG, apresentaram também a menor temperatura oxidativa, pelo PDSC.

- As curvas DSC apresentaram maior número de etapas, sugerindo compostos intermediários de oxidação, também sugerido no estudo reológico pelo aumento da viscosidade.

- As condições de armazenamento e a composição de ácidos graxos do biodiesel determinam a sua estabilidade à oxidação, sendo necessária a adição de antioxidantes no biodiesel para retardar sua oxidação.

Referências

6.0 – REFERÊNCIAS

ABOISSA – As gorduras vegetais – A composição e a importância das gorduras vegetais na produção de sorvetes. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/gordura/index1.htm>. Acesso: 07 de fevereiro de 2007.

ADOLFO LUTZ; Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3^a ed., São Paulo, 1985.

ANP. GOV. BR/PETRO/LEGIS - qualidade, acesso: 25 de agosto de 2006.

ANTONIASSI, R.; Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), Curitiba, jul./dez 2001, v. 19, n. 2, p. 353-380.

A.O.C.S; American Oil Chemists Society: Official and Tentative Methods 3^a ed., Chicago, Vol. 1: 1985.

BARMAN, B.N. Behavioral Differences Between group I and group II Base Oils During Thermo-Oxidative Degradation. Tribology International, 35, 2002, 15–26.

BARBI, J.H.; LÚCIO, C.G. Qualidade e digestibilidade de gorduras e óleos na alimentação de aves. In: CONGRESO NACIONAL DE LA AMENA, 11., 2003, Cancún, México, Memórias... Cancún, México: Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. p. 159-177, 2003.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. et al. Práticas de laboratório. In: BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. et al. química analítica qualitativa elementar. Campinas: Ed. Unicamp, 1985. Cap. 8, p. 154-212.

BERGER, K.G.; HAMILTON, R. J.; Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice? In: HAMILTON, R. J. developments in oils and fats. London: Chapman e Hall, 1995. cap. 7, p. 192-204.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E.; Méthodes d' evaluation du degré d' oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant. Science des Aliments, v.16, p. 219-245, 1996.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução Número 04/88. In: *ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO*. Compêndio da legislação de alimentos. São Paulo: ABIA, v.1: 326, 2001.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. More Solutions to Sticky Problems. [S.I.], 1994.

CARRASCO, F.; *Thermochimica Acta*, 287: 115, 1996.

DANTAS, M. B.; *Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado. (a)

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Avaliação da estabilidade térmica e reologia do biodiesel etílico e metílico obtido através da transesterificação do óleo de milho. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., Brasília, 2006. Livro de Resumos. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, v. 1, p. 163-168. (b)

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etílicos e Caracterização Físico-Química. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, v. 1, p. 236-240. (c)

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; MARQUES, A. L. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.87 (3), p. 835–839, 2007. (d)

DANTAS, M. B.; ALMEIDA, A.A.F.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F.C.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A. G.; Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87 (3), p. 847–851, 2007. (e)

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

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA, *Eclética química*, v. 27, p. 111-119, 2002.

FERNANDES, V. J.; Curso de Análise Térmica (TG, DSC, DTA e TMA), UFRN, Natal, 1995.

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

FIDEL - *Food Internet-based Distance European Learning. Topics in food chemistry*. Disponível em: <<http://alfa.ist.utl.pt/~fidel/creac/sec41b1.html>>. Acesso em: 13 jan. 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; *J. Biosci. Bioeng.* 2001, 92, 405.

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

GUEDES, C. L. B.; Intemperismo Fotoquímico de Petróleo Sobre Água do Mar: Estudo do Processo Natural e Efeito da Adição de Tetrafenilporfina. Tese de Doutorado, IQUFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1998.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L. & MCCORMICK, R. L.; *Energy Fuels*, 15 (5): 1207, 2001.

IONASHIRO, M. G.; Fundamentos da termogravimetria, Análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial. São Paulo, Giz Editorial, p. 80, 2005

KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

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

LIN, S. S. Fats and oils oxidation. In: WAN, P. J. (Ed.). Introduction to fats and oils technology. Champaign: AOCS, 1991. cap.12, p. 211-231.

LOH, S. K.; CHEW S. M.; CHOO Y. M. Oxidative stability and storage behaviour of fatty acid methyl esters derived from used palm oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 83, n. 11, p. 947-952, 2006.

LOUZEIRO, H. C.; MOUZINHO, A. M. C.; NASCIMENTO, A. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C.; Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v 1, p. 286-290.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and sustainable energy review. v. 10, p. 248-268, 2006.

MELO, E. A.; GUERRA, N. B.; Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. Boletim da SBCTA, Campinas, vol. 36(1): p. 1-11, 2002.

MORAIS e SANTOS, T. Lipídios. Disponível em: <http://br.geocities.com/anutricao/lipidios.htm>. Acesso: 15 de maio de 2007.

MOURA, K. R. M.; BRANDÃO, K. S. R.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G.; Estabilidade Térmica do sebo bovino e do Biodiesel Metílico e Caracterização Físico-Química. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, v. 1, p. 207-212, 2006.

MORETTO, E. e FETT, R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Rio de Janeiro, Varela, 1989.

NABI, M. N.; AKHTER M. S.; ZAGLUL SHAHADAT, M. M. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. Bioresource Technology. v. 97, p. 372-378, 2006.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S.A.; Food Chem., vol. 88, p. 253, 2004.

OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidação lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. Aceites e grasas. v. 2, p. 330-338, 2006.

PALMQUIST, D. L. An appraisal of fats and fatty acids. In: McNAB, J.M.; BOORMAN, K.N. Poultry feedstuffs, supply, composition and nutritive value. New York: CABI Publishing, p. 87-97, 2002.

PARENTE, E. J. S.; *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*, 1^a, Tecbio, Fortaleza, 2003.

POLAVKA, J.; PALIGOVÀ, J.; CVENGROŠ, J.; ŠIMON, P. Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and Rancimat. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 82, n. 7, p. 519-524, 2005.

ROSENHAIM, R.; TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; LIMA, A. E. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Estudo por termogravimetria do biodiesel de origem de óleos vegetais usados, misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e diesel mineral. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., Brasília, 2006. Livro de Resumos. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v. 1, p. 181-185

ROVELLINE, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E.; Ossidazioni dei lipid. Nota 1. La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, v. 74, n. 5, p. 181 – 189, 1997.

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil, Thermochemic Acta, v. 370, p. 135-140, 2001.

SANTOS, J. C. O.; *Estudo termoanálitico e cinético da degradação térmica de óleos e lubrificantes automotivos*. João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, 2004. Tese de Doutorado. (a)

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A.S. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v. 75, p. 419-428, 2004. (b)

SANTOS, N. A. Estudo Termoanalítico de Biodiesel Derivado Do Óleo De Babaçu, Relatório Técnico-Científico Final PIBIC/CNPq/UFPB, 2005.

SHERWIN, E.R.; Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal American Oil Chemists' Society*, v.55, p. 809-814, Nov. 1978.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. & VARGAS, M.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9: 190, 1998.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMON, P.; KOLMAN, L'; NIKLOVÁ, I.; SCHMIDT, Š. Analysis of the induction period of oxidation of edible oils by differential scanning calorimetry, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 6, p. 639 – 642, 2000.

SOUZA, A. G.; OLIVEIRA SANTOS, J. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS SILVA, M. C.; PRASSAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 265-273, 2004.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, v. 76, p. 385-389, 2002.

VASCONCELOS, A. F. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; DANTAS, M. B.; SANTOS, I. M.G.; SILVA, F. C.; Compatibilidade de misturas de biodiesel de diferentes oleaginosas. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v. 1, p. 186-191.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, v. 85, p. 623-632, 2004.

ZUPPA, Tatiana de Oliveira. Avaliação das potencialidades de plantas nativas e introduzidas no Cerrado na obtenção de óleos e gorduras vegetais. Goiânia, 2001. 116p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.

