



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA AVALIAÇÃO TÉRMICA E OXIDATIVA DO ÓLEO,
BIODIESEL E DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL DE ESPÉCIES
AMAZÔNICAS**

RELEM CATIVO DA CONCEIÇÃO

Prof. Dr. Jamal da Silva Charar
Orientador

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Co-Orientador

Manaus
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RELEM CATIVO DA CONCEIÇÃO

**ESTUDO DA AVALIAÇÃO TÉRMICA E OXIDATIVA DO ÓLEO,
BIODIESEL E DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL DE ESPÉCIES
AMAZÔNICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração: Química Analítica.

Prof. Dr. Jamal da Silva Charar
Orientador

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Co-Orientador

Manaus
2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C744e Conceicao, Relem Cativo da
Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de espécies amazônicas / Relem Cativo da Conceicao. 2017
97 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Jamal da Silva Chaar
Coorientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Biodiesel. 2. Óleos Vegetais. 3. Estabilidade Oxidativa. 4. Estabilidade Térmica. I. Chaar, Jamal da Silva II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**“ESTUDO DA AVALIAÇÃO TÉRMICA E
OXIDATIVA DO ÓLEO, BIODIESEL E DE
MISTURAS BIODIESEL/DIESEL DE ESPÉCIES
AMAZÔNICAS”**

Relem Cativo da Conceição

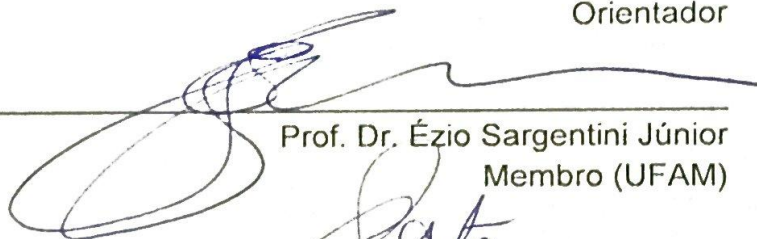
Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

04 de setembro de 2015

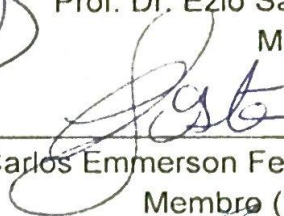
COMISSÃO EXAMINADORA



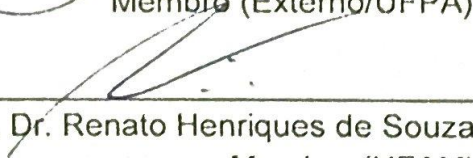
Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Ézio Sargentini Júnior
Membro (UFAM)



Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa
Membro (Externo/UFPA)



Prof. Dr. Renato Henriques de Souza
Membro (UFAM)



Prof.ª Dr.ª Ires Paula de Andrade Miranda
Membro (Externo/INPA)

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 04 de setembro de 2015.

Dedicatória

À minha mãe que sempre me apoiou e incentivou em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pelo dom da vida, por ter me dado força suficiente para concluir mais esta etapa e por todas as graças a mim concedidas.

Aos meus pais **Izabel Cativo da Conceição** e **Raimundo Carvalho da Conceição** (*in memorian*) pelos ensinamentos, pela confiança e amor, vocês sempre foram exemplo de força, coragem e honestidade, muito obrigada por tudo.

Aos meus irmãos **Rainer**, **Rander**, **Ranna** pela amizade, apoio e dedicação.

Ao meu irmão e amigo **Estélio** pela amizade, pela companhia nas longas horas no laboratório, pela força e apoio nos momentos em que fraquejei, meu muito obrigada.

Ao professor **Jamal da Silva Chaar** pela orientação.

Ao professor **Paulo Couceiro** pela valiosa co-orientação.

Aos amigos de sempre, **Thaís Matos** e **Victor Freitas** pela amizade e companheirismo em todos esses anos.

À amiga **Tânia Metzger** pela amizade, apoio e incentivo nos momentos difíceis, muito obrigada por tudo o que você fez por mim.

Ao amigo **Adalton** pela companhia nas longas horas no laboratório, pela colaboração, pela amizade e carinho.

Aos amigos da UEA, **Dione**, **Alfredo** e **Vanessa** pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do LACCOM (PUC-RIO) **Felipe**, **Carla**, **Henrique**, **Lorhana**, **Gisele**, **Dalila**, **Rosana** e **Priscila** pelo apoio, amizade, carinho.

Aos amigos que conquistei na UFAM, **Nilce**, **Cris Mota**, **Ingrity**, **João Bosco**, **George**, **Francisco**, **Wanison**, **Larissa**, **Andrey** pela amizade e incentivo.

Aos amigos do LAPEC **Joely**, **Lidiane**, **Izaque**, **Dani** pelo carinho, apoio e amizade.

À **Érika Marques** (UNICAMP), pelas análises de cromatografia gasosa e pelo apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (**CNPq**), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**), e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (**FAPEAM**) pelos auxílios financeiros concedidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Na região Amazônica o abastecimento elétrico apresenta sérios problemas, principalmente nas comunidades isoladas, pois a maior parte da energia elétrica utilizada é oriunda do óleo diesel, sendo o custo do transporte desse óleo excessivamente elevado. Muitas espécies regionais podem ser utilizadas como matéria-prima para o biodiesel, dentre elas o babaçu, o inajá e o maracujá foram escolhidos como fonte de estudo. Os óleos analisados apresentaram bons resultados em seus parâmetros físico-químicos, todos apresentaram índice de acidez relativamente baixo, permitindo o emprego de catálise alcalina, foram realizados também, ensaios de índice de peróxido, índice de saponificação, além de viscosidade e densidade. Os óleo de babaçu e inajá apresentaram alta estabilidade, 28,64 e 25,96 h, respectivamente, estes também apresentaram os menores índices de acidez. O biodiesel foi feito utilizando metóxido de potássio, depois de purificado, os ésteres foram secos e pesados para a determinação de rendimento (% m/m), e então foram determinados os parâmetros físico-químicos, seguidos de medida de estabilidade térmica e estabilidade oxidativa, através do Método Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), como método alternativo.

Palavras-chave: biodiesel, óleos vegetais, estabilidade oxidativa, estabilidade térmica

ABSTRACT

In the Amazon region, the electricity supply presents serious problems, especially in isolated communities, since most of the energy used comes from the diesel and the cost of transportation of this oil too high. Many regional species can be used as feedstock for biodiesel, among them the babassu, passion fruit and the inajá were chosen as a source of study. The oils analyzed showed good results in their physico-chemical parameters, index all showed relatively low acidity, allowing the use of alkaline catalysis, were also carried out tests of peroxide value, saponification number, and viscosity and density. The babassu oil and inajá showed high stability, 28.64 and 25.96 h, respectively, they also had the lowest acidity. The biodiesel was done using potassium methoxide, after purification esters were dried and weighed to determine yield (% m/m) was then determined followed by physico-chemical parameters for measuring thermal stability and oxidative stability by the Rancimat method and differential scanning calorimeter (DSC), as an alternative method

Keywords: biodiesel, vegetables oils, oxidative stability, thermal stability

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BMB – Biodiesel Metílico de Babaçu

BMI – Biodiesel Metílico de Inajá

BMM – Biodiesel Metílico de Maracujá

DTG – Termogravimetria Derivada

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa

IA – Índice de Acidez

IP – Índice de Peróxidos

IS – Índice de Saponificação

IV – Infravermelho

TG – Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R' - radical livre; ROO' - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido.....	25
Figura 2: Aspectos da palmeira de Babaçu. (a) amêndoa, (b) cachos, (c) palmeiras.....	26
Figura 3: Aspectos da palmeira de Inajá. (a) palmeira, (b) cachos, (c) corte, (d) amêndoas.....	27
Figura 4: Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos..	30
Figura 5: Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	32
Figura 6: Reação de transesterificação do triacilglicerol com metanol, onde R1, R2 e R3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos.....	32
Figura 7: Principais Oleaginosas cultivadas no Brasil.....	35
Figura 8: Evolução do Biodiesel no Brasil.....	36
Figura 9: Esquema do teste Rancimat.....	38
Figura 10: Gráfico de determinação do período de indução pelo Rancimat.....	39
Figura 11: Representação de uma curva termogravimétrica.....	40
Figura 12: Representação das curvas TG-DTG.....	41
Figura 13: Sistema de Extração Mecânica.....	45
Figura 14: Viscosímetro capilar e banho termostatizado.....	48
Figura 15: Reator Parr utilizado nas reações de transesterificação.....	51
Figura 16. (a) Separação de fases por decantação do biodiesel de maracujá (b) Lavagem do biodiesel.....	52
Figura 17: Analisador Térmico.....	54
Figura 18: Equipamento Rancimat.....	55
Figura 19: Calorímetro Exploratório Diferencial.....	56

Figura 20. Fluxograma do processo de produção do Biodiesel a partir das oleaginosas babaçu, maracujá e inajá.....	57
Figura 21: Índice de acidez das amostras brutas.....	59
Figura 22: Índice de Saponificação das amostras brutas.....	60
Figura 23: Índice de peróxido das amostras brutas.....	61
Figura 24: Espectro no Infravermelho do óleo de babaçu (vermelho), gordura de inajá (azul) e óleo de maracujá (preto).....	62
Figura 25: Ácidos graxos constituintes dos óleos brutos.....	64
Figura 26: Curva TG/DTG de gordura de Babaçu.....	65
Figura 27: Curva TG/DTG de óleo de Inajá.....	65
Figura 28: Curva TG/DTG de óleo de Maracujá.....	66
Figura 29: Biodiesel metílico de maracujá (BMM) e biodiesel metílico de babaçu (BMB).....	71
Figura 30: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Babaçu.....	72
Figura 31: Biodiesel metílico de maracujá (BMM) e biodiesel metílico de babaçu (BMB) e biodiesel metílico de inajá (BMI).....	72
Figura 32: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Maracujá.....	73
Figura 33: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Inajá.....	74
Figura 34: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Babaçu.....	74
Figura 35: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Babaçu.....	75
Figura 36: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Maracujá.....	76
Figura 37: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Inajá.....	76
Figura 38: Curva TG para o Biodiesel Metílico de Maracujá e suas misturas ao diesel A.....	77
Figura 39: Curva derivada para o Biodiesel Metílico de Maracujá e suas misturas ao diesel A.....	78

Figura 40: Curva TG para o Biodiesel Metílico de Inajá e suas misturas ao diesel A...	79
Figura 41: Curva derivada para o Biodiesel Metílico de Inajá e suas misturas ao diesel A.....	79
Figura 42: Curva DSC para o óleo de Maracujá.....	85
Figura 43: Curva DSC para o óleo de Babaçu.....	85
Figura 44: Curva DSC para o óleo de Inajá.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras.....	23
Tabela 2: Composição percentual em ácidos graxos do óleo de maracujá.....	29
Tabela 3: Condições reacionais de transesterificação via catálise alcalina em reator Parr.....	51
Tabela 4: Propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel e misturas.....	53
Tabela 5: Valores de densidade e viscosidade das amostras brutas.....	61
Tabela 6: Composição química das amostras brutas.....	63
Tabela 7: Tempo de indução dos óleos brutos, obtidos no equipamento Rancimat.....	67
Tabela 8: Caracterização físico-química do diesel A e dos biodieseis metílicos.....	68
Tabela 9: Parâmetros físico-químicos do Diesel A.....	69
Tabela 10: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de maracujá.....	69
Tabela 11: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de Babaçu.....	70
Tabela 12: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de inajá.....	70
Tabela 13: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de maracujá.....	76
Tabela 14: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de inajá.....	78
Tabela 15: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de Babaçu.....	80
Tabela 16: Tempo de indução dos biodieseis, obtidos no equipamento Rancimat.....	80
Tabela 17: Tempo de indução do biodiesel de maracujá e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.....	81
Tabela 18: Tempo de indução do biodiesel de babaçu e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.....	82

Tabela 19: Tempo de indução do biodiesel de inajá e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.....	83
Tabela 20: Períodos de Indução (T_0) obtido em DSC e Rancimat.....	83

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiii
CAPÍTULO 1	18
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. OBJETIVOS	21
1.1.1. Objetivo Geral.....	21
1.1.2. Objetivos Específicos.....	21
CAPÍTULO 2	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Óleos e Gorduras.....	23
2.2. Estabilidade Oxidativa de óleos e gorduras.....	24
2.3. Óleo de Babaçu.....	26
2.4. Óleo de Inajá.....	27
2.5. Óleo de Maracujá.....	28
2.6. Uso de óleos vegetais como combustível.....	29
2.7. Biodiesel.....	32
2.7.1. Misturas Biodiesel/ Diesel.....	36
2.7.2. Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....	36
2.7.2.1. Método Rancimat.....	37
2.8. Análise Térmica.....	39
2.8.1. Termogravimetria.....	40
2.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	41
CAPÍTULO 3	43

3.	MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1.	Matéria-prima.....	44
3.2.	Caracterização Físico-Química dos Óleos.....	45
3.3.	Análise por Espectroscopia no Infravermelho.....	49
3.4.	Determinação da Composição Química por Cromatografia Gasosa.....	49
3.5.	Transesterificação em Reator PARR.....	50
3.6.	Análises físico-químicas do biodiesel metílico e etílico e de suas misturas.....	53
3.7.	Análise química dos óleos, biodiesel e de suas misturas biodiesel/diesel.....	53
3.8.	Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos, biodiesel e misturas.....	54
	CAPÍTULO 4	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1.	Caracterização Físico-química dos Óleos.....	59
4.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	62
4.3.	Determinação da composição química por cromatografia gasosa.....	63
4.4.	Estabilidade Térmica e Oxidativa.....	64
4.5.	Reação de Transesterificação.....	65
4.6.	Caracterização Físico-química do biodiesel.....	67
4.6.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	71
4.6.2.	Estabilidade Térmica e Oxidativa.....	73
	CAPÍTULO 5	87
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
	CAPÍTULO 6	90
6.	REFERÊNCIAS	91

CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação ao desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (FERRARI *et al.*, 2005). A utilização dos combustíveis fósseis tem provocado, em muitas regiões onde se concentram intensa atividade industrial, grande número de veículos, provocando uma poluição ambiental acima de padrões aceitáveis, além das chuvas ácidas.

O biodiesel é uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis, pois seu uso contribui para a diminuição na emissão de CO₂, SO_x e hidrocarboneto aromático durante o processo de combustão (ABREU *et al.*, 2004). O seu uso como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste biocombustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como social, ambiental e tecnológico (SRISVASTAVA *et al.*, 2000).

O Brasil apresenta uma grande diversidade de oleaginosas capazes de fornecer matéria-prima de boa qualidade para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no Norte, onde se destacam também oleaginosas como o inajá. A soja, o girassol e o amendoim nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, e a mamona, que além de ser uma boa opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa nas demais regiões do país.

É sabido que a região amazônica é rica em espécies vegetais e, dentre as espécies existem há grande variedade de palmeiras, que podem ser fonte de matéria-prima através dos óleos obtidos das mesmas, dentre as quais se destaca o dendê, com produtividade que pode ser superior a 5.000 kg de óleo por hectare por ano. Muitas outras espécies oleaginosas nativas espalhadas pela região poderiam abastecer pequenas

unidades industriais, conferindo auto-suficiência local em energia, constituindo o que se poderia conceituar de “ilhas energéticas”.

É oportuno salientar que a maior parte da energia elétrica utilizada na região amazônica é oriunda do óleo diesel e do óleo combustível e que o custo do transporte desses óleos para localidades remotas é excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do próprio combustível (HOLANDA, 2004).

Diante da necessidade de mais informações sobre o biodiesel sintetizado a partir dos óleos de babaçu, inajá, e maracujá este trabalho visa analisar o comportamento térmico e a estabilidade oxidativa do biodiesel obtido pelas rotas metflica e etflica, e suas misturas com o óleo diesel pelo uso de técnicas de análises térmicas e oxidativas comparando os resultados obtidos com os disponíveis na literatura e os estabelecidos pela ANP.

Deste modo, este trabalho de tese mostra a sua relevância dos estudos da estabilidade térmica e oxidativa dos óleos de espécies amazônicas e do biodiesel (produto da transesterificação do óleo), além dos benefícios sociais e ambientais que esse novo combustível pode trazer e a contribuição para a inclusão social e o desenvolvimento sustentável regional, especialmente gerando empregos e renda, que devem ser os princípios orientadores básicos das ações direcionadas ao biodiesel, o que implica dizer que as pesquisas sobre a sua produção e controle de qualidade devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.2. GERAL

Avaliar o comportamento térmico e oxidativo do biodiesel metílico obtido dos óleos de babaçu (*Orbignya phalerata*), maracujá (*Passiflora edulis*) e inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude). E das misturas biodiesel/diesel de petróleo (BX) em proporções crescentes ($X = 5$ a 25 %) mediante técnicas de análise térmica e oxidativa.

1.1.3. ESPECÍFICO

- Determinar os parâmetros físico-químicos dos óleos de babaçu, maracujá e inajá;
- Caracterizar os óleos quanto sua composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-EM);
- Realizar a transesterificação dos óleos vegetais via metílica para a obtenção de biodiesel;
- Avaliar a qualidade do biodiesel metílico conforme parâmetros da ANP, indicados na Resolução N°. 07/2008;
- Realizar a caracterização química dos biodieseis obtidos e de suas misturas com óleo diesel;
- Avaliar o comportamento térmico dos óleos, do biodiesel metílico e de suas misturas com óleo diesel, B_MX em proporções crescentes ($X = 5$ a 25 %) via Termogravimetria (TG/DTA);
- Avaliar os comportamentos oxidativos dos óleos, biodiesel metílico e de suas misturas com óleo diesel via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e determinação da estabilidade oxidativa, empregando o equipamento Rancimat.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos e gorduras








Define-se óleos e gorduras como substâncias hidrofóbicas de origem animal, vegetal ou microbiana formadas predominantemente pela esterificação do glicerol com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), sendo comumente chamados de triacilglicerídeos.

Os óleos são líquidos e as gorduras são sólidas à temperatura ambiente. Esta diferença física está relacionada a proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos graxos saturados (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos (Tabela 1) 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).

Tabela1: Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras. Fonte: ZUPPA,

2001

ÁCIDOS GRAXOS	
ESTRUTURA	NOMENCLATURA (TRIVIAL/SISTEMÁTICA)
MONO-INSATURADOS	
I. 	ácido miristoleico/ (9Z)-ácido tetradecenóico
II. 	ácido palmitoleico/ (9Z)-ácido hexadecanóico
III. 	ácido oleico/ (9Z)-ácido octadecenóico
POLI-INSATURADOS	
IV. 	ácido linoleico/ (9Z,12Z)-ácido octadecadienóico
V. 	ácido α-linolênico/ (9Z,12Z,15Z)-ácido octadecatrienóico
VI. 	ácido γ-linolênico/ (6Z,9Z,12Z)-ácido octadecatrienóico
VII. 	ácido aracdônico/ (5Z,8Z,11Z,14Z)-ácido eicosatetraenóico

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 (MORAIS e SANTOS, 2007; CHU e KUNG, 1998).

2.2. Estabilidade oxidativa de óleos e gorduras

Define-se estabilidade oxidativa como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação. Este é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também reflete as condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (GARCIA et al., 1993).

As alterações mais frequentes em óleos e gorduras ocorrem principalmente por processos bioquímicos e/ou químicos. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microorganismos, e os químicos, também chamados de auto-oxidação e foto-oxidação ocorrem com a intervenção do oxigênio (SMOUSE, 1995).

Dentre os processos oxidativos, o de auto-oxidação é o mais comum, este envolve uma reação em cadeia com as etapas de iniciação, propagação e terminação, como mostrado na Figura 1 (RAMALHO, 2006).

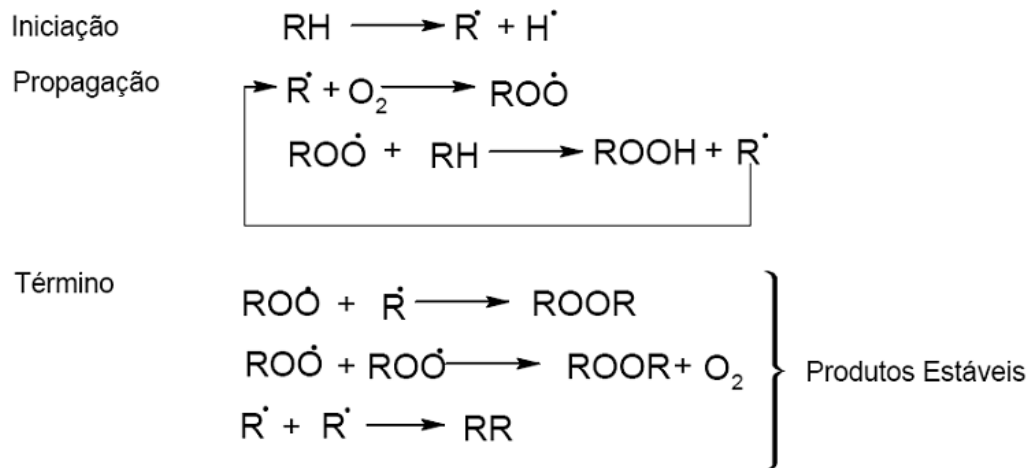


Figura 1: Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R' - radical livre; ROO· - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido.

Na iniciação ocorre a formação do radical livre carbônico do óleo ou da gordura, é estimulada pela presença de substâncias ou espécies iniciadoras, tais como luz, calor ou traços de metais. Na propagação, o radical livre carbônico reage com o oxigênio do ar desencadeando efetivamente o processo oxidativo. Nesta etapa ocorre a formação dos produtos primários, os peróxidos e os hidroperóxidos. Na última etapa, a terminação, os radicais livres originam os produtos secundários de oxidação, tais como, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis os quais são obtidos por cisão e rearranjo dos hidroperóxidos (SANTOS, 2008).

As razões para a auto-oxidação estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias carbônicas de óleos e gorduras. A rapidez do processo auto-oxidativo depende principalmente do número e da posição das ligações duplas, cadeias carbônicas poli-insaturadas como as que constituem alguns ácidos graxos de ocorrência natural tais como o linoléico (ligações duplas em C-9 e em C-12) e o linolênico (ligações duplas em

C-9, C-12 e em C-15) são mais susceptíveis a oxidação (OSTROWSKA-LIGEZA et al, 2010).

2.3. Óleo de Babaçu

O babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Atualmente, no Brasil, encontram-se vastos babaçuais espalhados ao sul da bacia amazônica. Entretanto, são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus.

O babaçu tem 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderia ser economicamente viável, contudo, seu potencial continua inexplorado, devido à falta de escala e estrutura produtiva. As atividades envolvidas com o coco de babaçu no Maranhão, por exemplo, geram cerca de 300 mil empregos, desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo dele extraído (SILVA *et al.*, 2006). Os principais produtos obtidos do babaçu são o óleo, extraído da amêndoa, e a massa residual depois da extração do óleo (Figura 2). O óleo corresponde a 4% da massa total da fruta (PARENTE, 2003). O coco de babaçu possui em média 7% de amêndoas, das quais são extraídos cerca de 65% de óleo, com composição predominantemente láurica (LIMA *et al.*, 2007).



(a)

(b)

(c)

Figura 2: Aspectos da palmeira de Babaçu. (a) amêndoa, (b) cachos, (c) palmeiras. Fonte: (FREIRE, 2012)

A viabilidade econômica para produção de energia a partir de recursos da biomassa disponíveis no Brasil vem sendo estudada (TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA e CARVALHO, 2007) e o babaçu foi identificado como uma possível fonte sustentável de biomassa para os estados do nordeste e centro-oeste, principalmente, porque apresenta uma produção de óleo de cerca 900 Kg.ha⁻¹.ano⁻¹.

2.4. Óleo de Inajá

O *inajá* pertencente à família Arecaceae (Palmae) pode ser encontrado em toda a Amazônia e países circunvizinhos; tendo sua maior incidência no estado do Pará e mais precisamente no estuário amazônico (CAVALCANTE, 1991), é uma espécie altamente resistente a inundações, queimadas, a condições de baixa fertilidade do solo e por isso considerada uma praga por muitos habitantes locais.

A semente contém de 1 a 3 amêndoas (Figura 3). Da amêndoa é extraído um óleo quase igual ao de babaçu quanto à qualidade, de cor claro-transparente. O óleo da polpa e da amêndoa possui cor, propriedade e qualidade muito diferente, ao contrário do óleo de palma e palmiste, os quais são muito parecidos. (MOTA e FRANÇA, 2008)

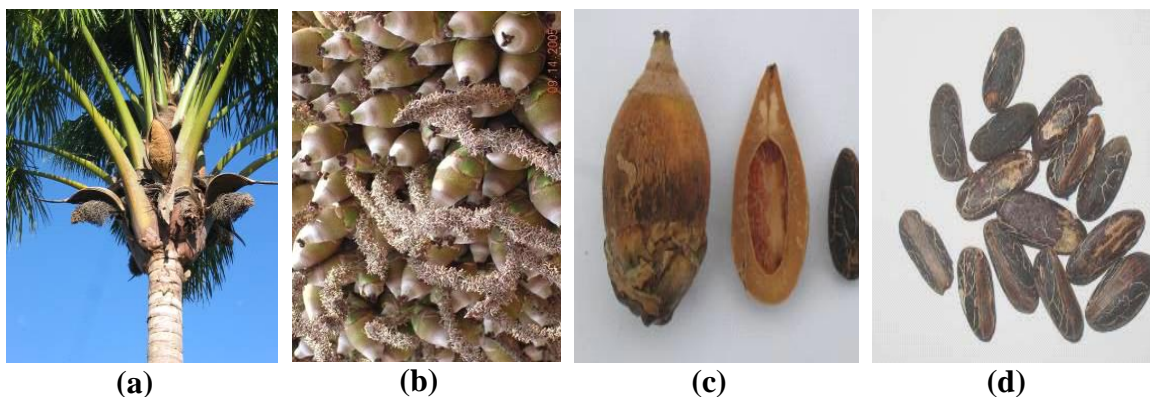


Figura 3: Aspectos da palmeira de Inajá. (a) palmeira, (b) cachos, (c) corte, (d) amêndoas (CARVALHO *et al.*, 2007).

Na análise da composição em ácidos graxos do óleo da amêndoa de inajá, verificou-se que o principal ácido graxo encontrado foi o oléico com 43 %, o segundo ácido graxo mais abundante foi o palmítico com 21 %, seguido pelo mirístico com 15 % e láurico com 11 % (DUARTE, 2008).

O fato de possuir frutos com polpa e sementes com alto teor de óleo sugere que a espécie tem grande potencial para ser usada como fonte de matéria-prima para a extração comercial de óleo para uso na síntese de biodiesel em larga escala (CARVALHO *et al.*, 2007).

2.5. Óleo de Maracujá

O maracujá (*Passiflora edulis*), originário da América Tropical, é um fruto muito cultivado e consumido no mundo para o preparo de sucos. A casca e sementes são resíduos industriais provenientes do esmagamento da fruta para a produção do suco (BRAGA, 2004)

O Brasil é o maior produtor mundial com produção de 330 mil toneladas e área de aproximadamente 33 mil hectares. A Região Norte responde por 33% da produção, a Nordeste participa com 46,9% e a Sudeste com cerca de 20% (LIMA, 1994).

A casca do maracujá amarelo constitui cerca de 40 % do peso total do fruto. Possui em sua constituição química razoáveis teores de nutrientes necessários aos seres humanos, podendo vir a ser utilizado de forma comercial com o desenvolvimento de novos produtos, solucionando o problema de acúmulo do resíduo, além de vir a ser, uma nova fonte de renda (FIGUEIREDO *et al.*, 1988).

As sementes de maracujá, resíduo agroindustrial da extração do suco, de pouco ou nenhum valor econômico, podem ser transformadas em produtos de valor econômico (FERRARI *et al.*, 2004). O óleo de maracujá, extraído a partir de suas sementes, apresenta em sua composição química alto teor de compostos insaturados (Tabela 2),

onde o ácido graxo majoritário é o linoleico, apresentando reduzida estabilidade à oxidação.

Tabela 2: Composição percentual em ácidos graxos do óleo de maracujá (adaptado de BRAGA, 2004).

Ácido Graxo	Contribuição Percentual
Ácido palmítico (C 16:0)	10,52 %
Ácido esteárico (C 18:0)	2,40 %
Ácido oléico (C18:1)	16,41 %
Ácido linoléico (C 18:2)	70,09 %
Ácido linolênico (C 18:3)	0,59 %

2.6. Uso de óleos vegetais como combustível

Em 1895, cerca de 25 anos após a descoberta do petróleo, Rudolf Diesel concebeu o motor de ignição por compressão, que mais tarde foi denominado, em sua homenagem, de motor diesel. Durante a Exposição Mundial de Paris, em 1889, um motor diesel foi apresentado ao público funcionando com óleo de amendoim. (PARENTE, 2003) Contudo, o petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais. (MA e HANNA, 1999)

O uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos é considerado inviável, tanto para motores de injeção direta quanto indireta, movidos a diesel. (MA e HANNA, 1999). Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência a ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. (KNOTHE e STEIDLEY, 2005)

As eficiências de motores que utilizam óleo vegetal quando comparados com o diesel também são relativamente díspares, mostrando que o rendimento energético para

o óleo vegetal é menor que o diesel fóssil (SANTOS, 2007). Por não ser possível sua utilização direta como combustível é necessário que o óleo vegetal passe por processos de transformação como transesterificação, esterificação e craqueamento.

As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis estão ilustradas na Figura 4.

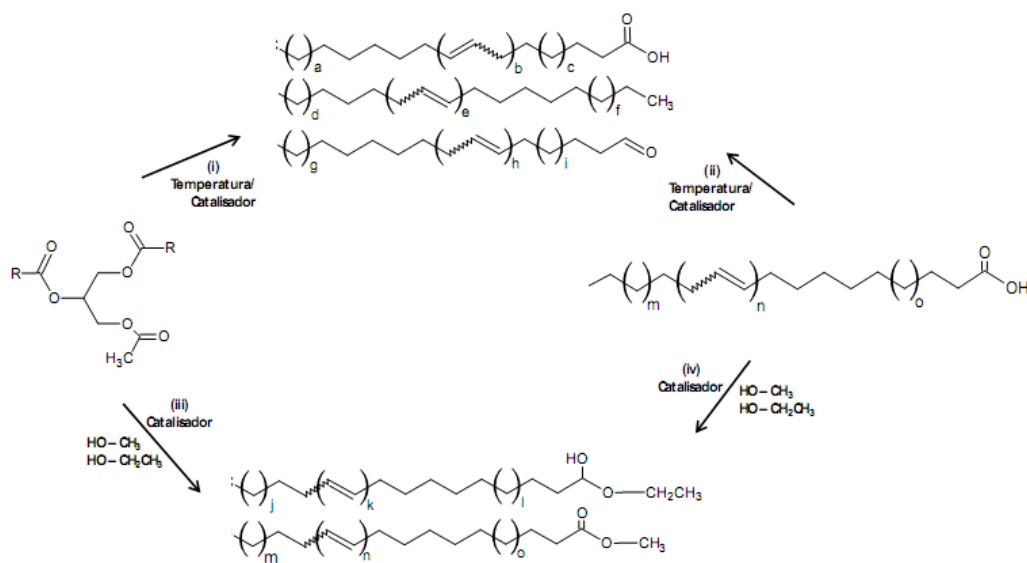


Figura 4: Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos. Fonte: MA. HANNA, 1999

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras ou ácidos graxos (Figura 4), ilustrado de forma genérica nas reações (i) e (ii), ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. A segunda rota para transformar triacilglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (iii), que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é conhecida por esterificação (reação (iv)), na qual um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2007).

2.6.2. Craqueamento de Óleos e Gorduras (Pirólise)

A reação de craqueamento, ou pirólise, de triacilglicerídeos consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas de triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (MA e HANNA, 1999), com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, mistura essa que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel (SUAREZ, 2005), (MAHER e BRESSLER, 2007).

Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisadores. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (SUAREZ et al., 2007).

2.6.3. Processo de Produção de Biodiesel (Transesterificação)

A reação de transesterificação é o processo mundialmente empregado para obtenção de biodiesel, pois apresenta maior facilidade e mais economia em relação aos outros métodos (MA e HANNA, 1999). O fluxograma abaixo (Figura 5) apresenta as etapas envolvidas neste processo.

A reação de transesterificação transforma os óleos (triacilgliceróis) para que possam obter características próximas ao óleo diesel, principalmente devido à incompatibilidade do óleo vegetal com o óleo diesel ou seu uso direto no motor, pela ocorrência de depósitos de particulados (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

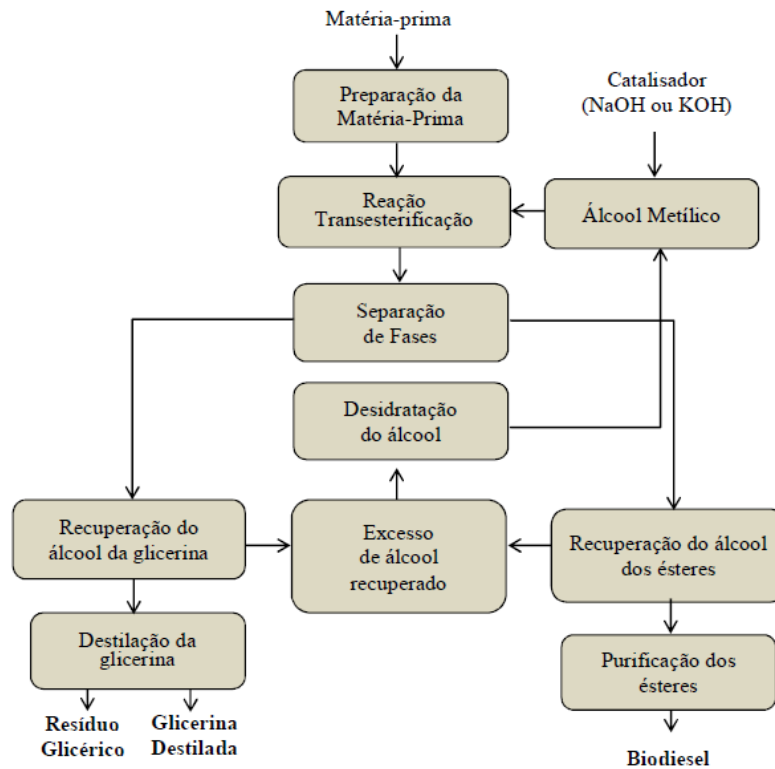


Figura 5: Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: GONZALEZ, 2008.

A reação de transesterificação é composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários, necessitando de um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento do produto (Figura 6) (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT et al.,1998).

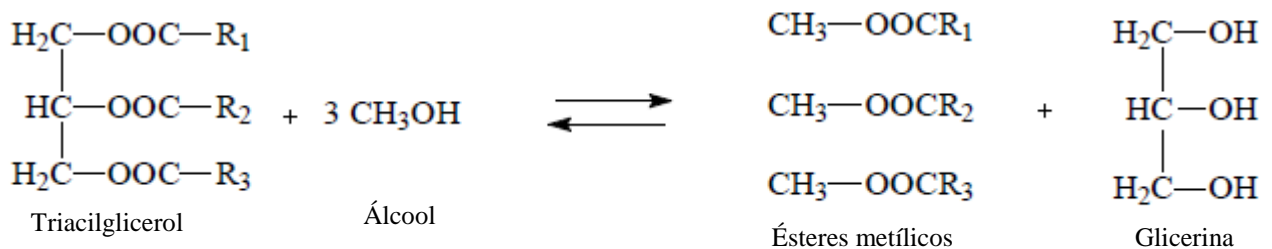


Figura 6: Reação de transesterificação do triacilglicerol com metanol, onde R1, R2 e R3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos. FONTE: VASUDEVAN, 2010.

Essa reação tem como produto uma mistura de ésteres alquílicos e glicerina como coproduto. A massa molecular desses monoésteres é próximo ao do óleo Diesel.

Os álcoois comumente utilizados na reação de transesterificação são de cadeia curta, tais como, metanol, etanol, propanol, porém o metanol é tradicionalmente empregado na indústria de biodiesel, devido ao seu baixo custo na maioria dos países e suas propriedades, tais como, polaridade, dissolução fácil com catalisador básico e rápida reação com triacilglicerol, além de facilitar a separação da glicerina do produto (ésteres metílicos). O etanol também é empregado na reação, principalmente por ser de fonte renovável, menos tóxico do que o metanol, mas ocorre dificuldade no momento da separação das fases (ésteres etílicos e glicerol) necessitando o uso de álcool anidro (MA e HANNA, 1999; LOFRANO, 2008).

2.7. Biodiesel

O Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel);

Segundo a lei nº 11.097/2005, classifica-se como biodiesel qualquer biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

A substituição do diesel de petróleo pelo biodiesel resultará numa qualidade do ar significativamente melhor, visto que a utilização do biodiesel possibilita: a) redução das

emissões de particulados; b) redução das emissões de monóxido de carbono; c) redução da quantidade de hidrocarbonetos não queimados; d) redução das emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; e) redução da quantidade de óxidos de enxofre (MDCI, 1985). A utilização de etanol na produção do biodiesel, lhe confere a característica de 100% verde, pois o etanol apresenta baixa toxicidade. No Brasil, um dos maiores produtores de etanol do mundo, estimula-se estudos de seu uso em substituição ao metanol (DANTAS et al., 2007).

Além disso o potencial do biodiesel reside nos seguintes fatos: o Brasil apresenta uma grande diversidade de matérias-primas oleaginosas (Figura 7) e as unidades industriais empregadas para o processo de transesterificação têm grande flexibilidade em termos de dimensões, com pequena ou nenhuma necessidade de modificação. Portanto, é possível que esse combustível renovável, se adapte às peculiaridades regionais do país e seja desenvolvido em programas não excludentes, sob os pontos de vista social ou regional (SANTOS, 2008).



Figura 7: Principais Oleaginosas cultivadas no Brasil. Fonte: BiodieselBR

No entanto, se discute alguns aspectos negativos da produção dessa forma de energia alternativa. Entre esses aspectos estão o risco da falta e a elevação dos preços dos alimentos. De fatos, isto pode ser um problema para países pequenos em extensão territorial e situado em regiões com condições de clima e solo adversas. No contexto mundial, o Brasil ocupa uma situação privilegiada de extensão territorial, de diversidade de plantas oleaginosas e de condições de clima e solo para a agricultura.

2.7.2. Misturas Biodiesel/ Diesel

O Biodiesel é um combustível alternativo derivado de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de fritura. Devido à sua estruturação química, é mais suscetível à oxidação ou auto-oxidação durante longo tempo de estocagem, quando comparado ao diesel mineral. Uma das principais questões técnicas relativas às misturas de biodiesel com diesel é a estabilidade oxidativa da mistura final (KARAVALAKIS *et al*, 2010).

Atualmente o diesel comercializado no Brasil possui 7% de biodiesel e 93% de diesel (B7). Este percentual está em vigor desde novembro de 2014 (Figura 8). (BIODIESELBR, 2014)



Figura 8: Evolução do Biodiesel no Brasil. Fonte: BIODIESELBR, 2014.

2.7.3. Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação, tais fatores como longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biodiesel (SANTOS, 2008).

A estabilidade oxidativa do biodiesel conforme discutido anteriormente depende notadamente das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados

presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem processos oxidativos (KNOTHE, 2005; KARAVALAKIS, *et al*, 2010).

Uma série de métodos de teste rápido de estabilidade vêm sendo utilizados, nos quais vários parâmetros experimentais são alterados para produzir resultados em um curto intervalo de tempo. Este tipo de procedimento é importante, uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos, ocorrendo freqüentemente ao longo de vários meses. Tais parâmetros podem incluir elevação da temperatura, pressão e/ou taxa de fluxo de ar (oxigênio) através da amostra, entre outros (LEONARNO; VALLE; DWECK, 2012).

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001).

2.7.3.1. Método Rancimat

O aparelho Rancimat da Metrohm é freqüentemente usado para medir o Índice de Estabilidade Oxidativa ou OSI (sigla em inglês) e os termos “Rancimat” e “OSI” são muitas vezes usados como sinônimos na literatura, referindo-se ao método de teste. A especificação européia EN 14112 estabelece que a estabilidade à oxidação do biodiesel deve ser determinada a 110°C pelo método Rancimat, com fluxo de ar de 10 L. min⁻¹ exigindo um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação (KNOTHE *et al.*, 2006).

Os produtos liberados durante o processo de oxidação são carreados em conjunto com o ar para uma célula de condutividade contendo água desmineralizada (Figura 9).

O aumento acelerado da condutividade é causado pela dissociação dos voláteis produzidos durante o processo de oxidação.

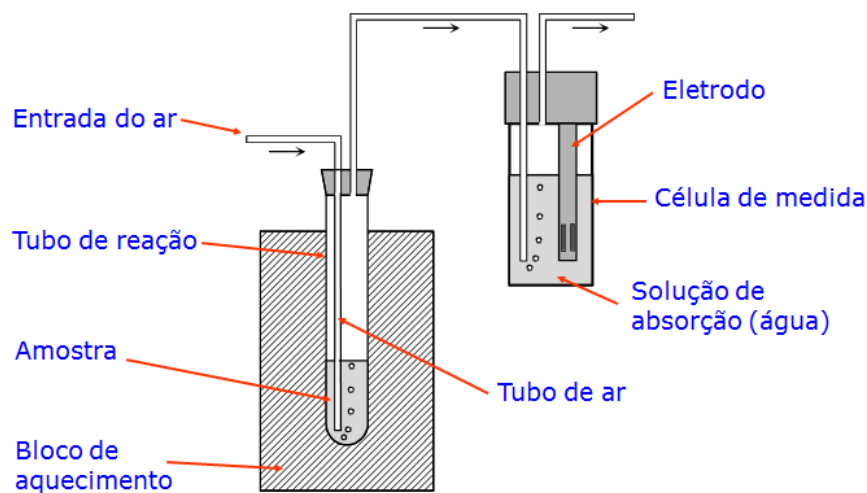


Figura 9: Esquema do teste Rancimat. Methon Pensalab, 2010.

Após ter passado pela amostra, o ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada continuamente por um condutímetro durante o teste. Os produtos de oxidação são solubilizados, e a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água. A condutividade é monitorada continuamente, e uma curva de oxidação é obtida, cujo ponto de inflexão, conhecido como o Período de Indução (PI), pode ser calculado pelo ponto de intersecção das duas tangentes como mostrado na Figura 10. Os compostos dissolvidos na água podem ser identificados por técnicas complementares, por exemplo, cromatografia gasosa.

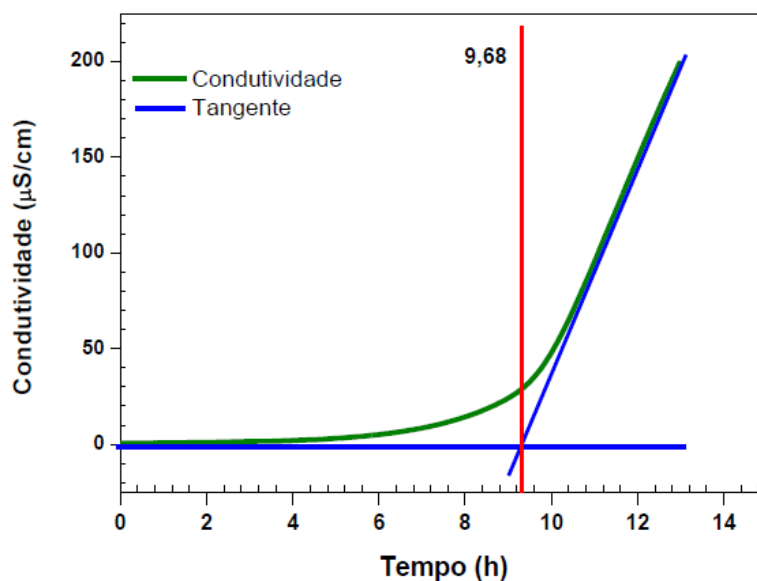


Figura 10: Gráfico de determinação do período de indução pelo Rancimat.

O teste do Rancimat é um dos métodos mais utilizados para estabelecer prognósticos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel, porém necessita de maiores quantidades de amostras, de ar e requer tempos maiores para a realização de análises que o P-DSC e petroOXY.

2.8. Análise Térmica

As técnicas de análises térmicas tais como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial têm sido utilizadas amplamente para estabelecer parâmetros de comparação em análises de oxidação de outras substâncias, tais como lubrificantes sintéticos e óleos de aviação (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

2.8.2. Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra (ganho ou perda) são monitoradas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma atmosfera especificada (MATOS e FELSNER, 1998).

A avaliação de massa de uma amostra é resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química, como a degradação, decomposição e oxidação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O registro obtido é a curva termogravimétrica ou a curva TG (Figura 11), onde T_i é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura em que a mudança de massa alcança uma magnitude que a termobalança possa detectar e T_f , a temperatura final onde a massa alcança o seu valor mínimo correspondendo a reação completa (CARVALHO FILHO, 2000; IONASHIRO, GIOLITO, 1982).

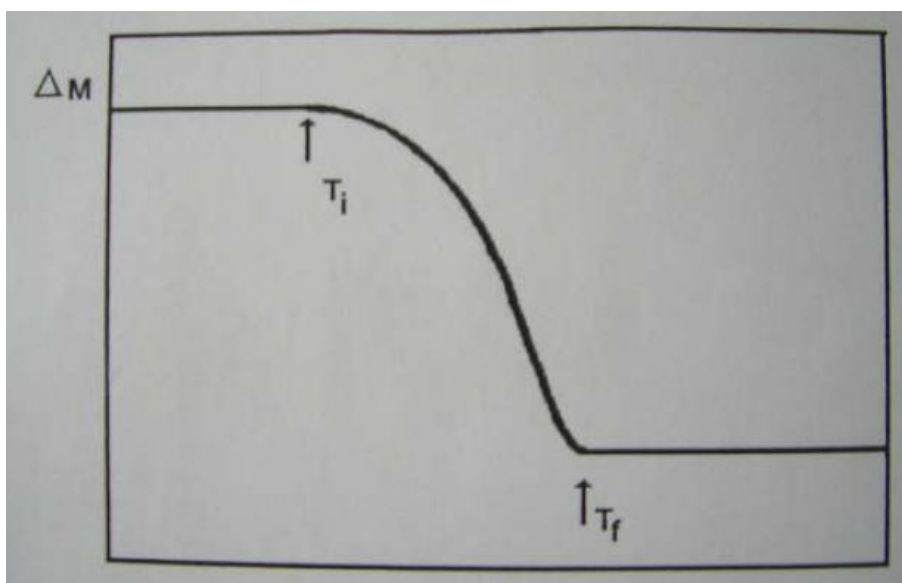


Figura 11: Representação de uma curva termogravimétrica. Fonte: CARVALHO FILHO, 2000.

A partir da curva TG pode-se obter a curva DTG que consiste na derivada da TG. A DTG mostra os dados de uma maneira mais fácil de visualizar o ponto inicial e final da decomposição (Figura 12).

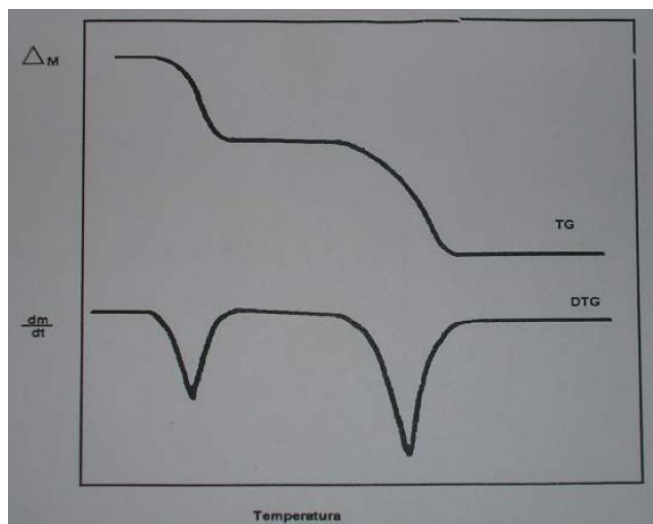


Figura 12: Representação das curvas TG-DTG. (Fonte: CARVALHO FILHO, 2000).

Como exemplos de aplicação de DTG pode-se citar cálculos de variações de massa em reações sobrepostas, distinção de eventos térmicos quando estes são comparados com as informações de DTA, análise quantitativa por medida da altura do pico e distinção de reações sobrepostas.

A termogravimetria é um método basicamente quantitativo, uma vez que a variação de massa pode ser exatamente determinada. Porém, o intervalo de temperatura onde esta variação de massa ocorre, é qualitativo, tendo em vista que este parâmetro depende de fatores instrumentais e características da amostra (LACERDA, L. G. 2006)

2.8.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de DSC mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência inerte termicamente, enquanto, a amostra e a

referência são submetidas a uma programação de temperatura. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado Calorímetro Exploratório Diferencial.

O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico.

De acordo com Carvalho Filho (2000), qualquer fenômeno físico ou químico que por ocasião de sua ocorrência provoque variações de entalpia pode ser detectado através desta técnica e à medida que a sensibilidade dos instrumentos foi sendo aumentada, a aplicabilidade do método foi também sendo consideravelmente ampliada.

As transições entálpicas endotérmicas e exotérmicas ocorrem devido às mudanças de estados físicos (fusão, ebulição, sublimação e vaporização) ou às reações químicas tais como: desidratação, dissociação, decomposição, oxidação e redução. Em geral, fusão, vaporização e redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Devido a oxidação e a decomposição térmico-oxidativa de óleos e gorduras serem reações exotérmicas, mudanças de entalpia ou por calorimetria ou por análise térmica podem ser aplicadas para determinar a estabilidade oxidativa ou a resistência à oxidação térmica de materiais gordurosos (PARDAUIL, *et al.*, 2011). As técnicas de análise mais promissoras para esta aplicação são calorimetria diferencial de varredura (DSC) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) (KOWALSKI *et al.*, 1997). Comparado com os métodos convencionais, estes métodos são mais vantajosos porque são mais precisos e sensíveis, requerem menos amostra, além de produzir resultados mais rapidamente (GARCIA *et al.*, 2007; KOWALSKI *et al.*, 1997; SANTOS, *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 3: Material e Métodos

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

3.1.2. Óleo de babaçu

Os frutos de babaçu foram coletados em comunidades localizadas no Município de Maués, o óleo obtido foi extraído a partir de suas amêndoas e, a extração mecânica foi feita na Usina da Fundação Paulo Feitoza, localizada naquele município.

3.1.3. Óleo de Maracujá

As sementes de Maracujá foram coletadas na cidade de Manaus, e o óleo foi obtido por extração mecânica destas sementes, sendo posteriormente armazenado.

3.1.4. Óleo de Inajá

Os frutos maduros foram coletados em uma área de inajazal em fase reprodutiva à margem do paraná do Caburi, situada na fazenda Santa Maria, propriedade do Sr. Beto Kimura localizada na Comunidade da Bolívia no município de Parintins – AM.

3.1.5. Extração de Óleo

Os óleos de babaçu, maracujá e inajá foram obtidos por extração mecânica em uma extratora radial tubular, modelo ER60 II (**Figura 13b**). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em um cozinhador (**Figura 13a**) a 60°C durante 20 minutos até obter consistência adequada para extração, sendo que o maracujá necessitou de 20% (m/m) de água durante o processo enquanto que o babaçu e inajá apenas de aquecimento.

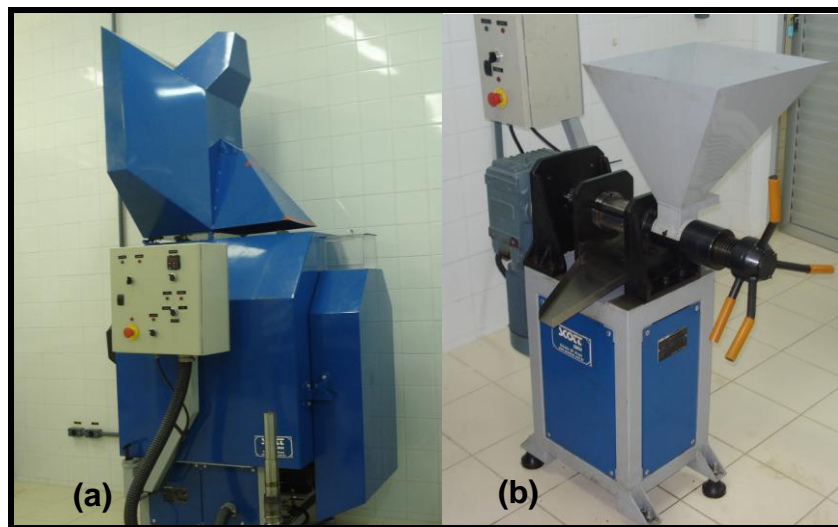


Figura 13: Sistemas de extração mecânica. (a) cozinhador (b) extratora radial tubular

3.2. Caracterização Físico-Química dos Óleos

A caracterização físico-química das amostras foi realizada seguindo as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985) e Moretto & Fett (1989), e os ensaios realizados em triplicata.

3.2.2. Índice de Acidez

O Índice de Acidez é importante na avaliação do estado de conservação do óleo ou gordura, sendo definido como o número de miligramas de hidróxido necessário para neutralizar 1 g de amostra. Foi adicionada à amostra, devidamente homogeneizada, solução de éter-álcool (2:1) neutra e fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, devidamente padronizada, até o aparecimento de coloração rósea.

Cálculo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P}$$

V = volume (em mL) de hidróxido gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido

P = massa da amostra (g)

3.2.3. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é um método aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra. A amostra deve estar líquida e livre de umidade, para que então seja adicionada a solução alcóolica de hidróxido de potássio 4%. O sistema foi acoplado a um condensador e levado à ebulição, para posterior titulação com HCl 0,5 mol.L⁻¹.

Cálculo:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{V \times f \times 28}{P}$$

V = diferença de volume (em mL) de HCl gasto nas duas titulações

f = fator da solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹

P = massa da amostra (g)

3.2.4. Índice de Peróxido

O índice de peróxido determina todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostras, que oxidam o iodeto de potássio nas condições de teste. Essas substâncias são consideradas, geralmente, como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. À amostra foi adicionado solução de ácido acético-clorofórmio (3:2), em seguida solução saturada de

KI e água, usando amido como indicador. O sistema foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol. L⁻¹, previamente padronizada.

Cálculo:

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times 1000 \times f}{P}$$

A = volume (em mL) de tiosulfato de sódio gasto na titulação

B = volume (em mL) de tiosulfato de sódio gasto no branco

f = fator da solução de tiosulfato

P = massa da amostra (g)

3.2.5. Índice de Iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação de um óleo ou gordura e é expresso em termos de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% iodo absorvido). Foi adicionado à amostra tetracloreto de carbono de Wijs. Posteriormente acrescentou-se uma solução de iodeto de potássio a 15% para titulação com tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela.

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(VA - VB) \times N \times 12,69}{P}$$

VA = volume (em mL) gasto na titulação do branco

VB = volume (em mL) gasto na titulação da amostra

N = Normalidade da solução de tiosulfato

P = massa da amostra (g)

3.2.6. Densidade

A densidade foi determinada por um densímetro automático DMA 4500, de acordo com a ASTM D 4052.

3.2.7. Viscosidade

A viscosidade foi medida utilizando-se um viscosímetro SCHOTT – GERATE GmbH AVS – 350 D 65719 Hofheim a. ts, em banho termostático a 40°C (**Figura 14**).

É um capilar de constante $k = 0,0147$.



Figura 14: Viscosímetro capilar e banho termostatizado.

O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi medido e a viscosidade foi determinada pela equação.

$$\textit{Viscosidade} = k \times t$$

Onde k = constante inerente as dimensões do capilar utilizado, t = tempo de escoamento pelo capilar, em segundos.

3.3. Análise por Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em equipamento Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, na faixa de varredura de 4.000 a 650 e resolução de 4 cm^{-1} . Obteve-se primeiro o branco da análise e posteriormente uma camada da amostra foi depositada sobre a pastilha de KBr, formando uma película de espessura inferior a 1 mm.

As pastilhas foram confeccionadas utilizando-se 600,00 mg de KBr (Sigma®, grau analítico). Em seguida, o mesmo é macerado em almofariz de ágata e é levado a um pastilhador de aço inox, que, em seguida, é colocado em prensa hidráulica e submetido a uma pressão de 8 toneladas por cerca de 10 minutos.

Todos os espectros das misturas de biodiesel foram obtidos no equipamento IRAffinity-1 da Shimadzu, com 16 varreduras, 4 cm^{-1} de resolução e formato final em absorbância. Obteve-se primeiro o branco da análise e posteriormente uma camada da amostra foi depositada sobre a pastilha de KBr, formando uma película de espessura inferior a 1 mm.

3.4. Determinação da Composição Química por Cromatografia Gasosa

Para a análise cromatográfica, todas as amostras foram submetidas à derivatização, sendo convertidos aos seus respectivos ésteres metílicos, de acordo com o método oficial AOAC (HORWITZ, 2000). Solução de hidróxido de potássio metanólico foi adicionada à amostra e levada para o banho-maria a $60\text{ °C}/10\text{ min}$, e na sequência foi acrescentado trifluoreto de boro metanólico. Os ésteres metílicos foram extraídos com

hexano e lavados com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). Após a separação das fases, a fração hexânica foi passada por uma pequena coluna de sulfato de sódio anidro e em seguida em outra coluna de alumina, para remoção de água e constituintes que não reagiram completamente. O monitoramento da conversão do óleo em ésteres metílicos foi feito mediante CCD, diluição em hexano HPLC, fase estacionária em placa de sílica, mistura de hexano, éter etílico e ácido acético (20:4:1) como eluente e revelador solução de ácido fosfomolibdico a 10 % em etanol. A presença de triacilglicerol e ésteres foram identificados com base nos fatores de retenção (R_f) das manchas obtidas.

Por fim, os ésteres metílicos resultantes da derivatização das amostras foram analisados em cromatógrafo gasoso.

3.5. Transesterificação em Reator PARR

As reações de transesterificação (via catálise básica) foram realizadas em reator PARR série 5500, compacto de bancada (PARR Instrument Co) de aço inoxidável com vaso reacional de 600 mL, equipado com controlador de temperatura – 3836 e uma unidade de agitação magnética com velocidade de 2000 rotações por minuto (rpm), e provido de aquecimento externo, Figura 15.



Figura 15: Reator Parr utilizado nas reações de transesterificação.

O óleo foi vertido no copo reacional do reator, em seguida foi acrescentado o catalisador previamente preparado. Após a mistura, foi conectada ao copo a cabeça do reator com as válvulas fechadas para garantir a vedação, os anéis de vedação, o anel de segurança e o termopar. O vaso reacional foi encaixado na manta de aquecimento à temperatura reacional. As reações foram feitas em triplicata. A tabela 3 apresenta as condições reacionais empregadas.

Tabela 3: Condições reacionais de transesterificação via catálise alcalina em reator Parr.

Variáveis	Condições de Reação
	Metanol
Temperatura de Reação (°C)	65
Razão molar óleo:álcool	1:6
Catalisador (% m/m)	1
Tempo de Reação (min)	120

3.5.2. Processo de Purificação do Biodiesel

Após a reação a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para separação dos produtos da reação (Figura 16). O glicerol, camada inferior escura, foi então removido, enquanto que a camada mais clara, o biodiesel (ésteres metílicos), presente na fase superior do funil, é então submetido a um processo de lavagem com solução de bicarbonato de sódio 5%, após esse processo o biodiesel foi seco em estufa a 105 °C por 2 h para remoção de água e resíduos de álcool.

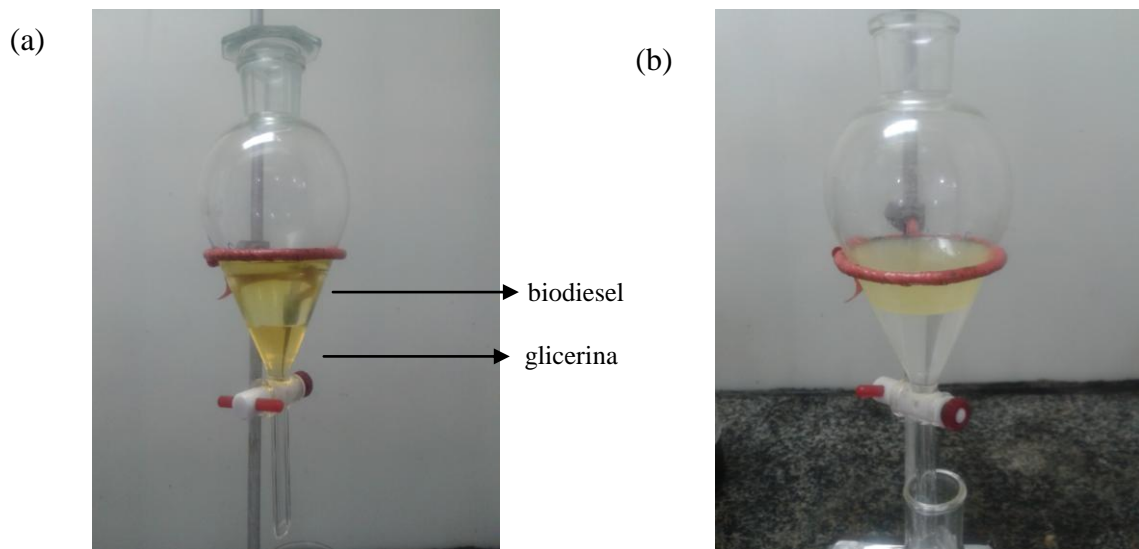


Figura 16: (a) Separação de fases por decantação do biodiesel de maracujá (b) Lavagem do biodiesel.

3.5.3. Preparação das misturas biodiesel/diesel

As misturas de biodiesel metílico/diesel (B_MX) foram preparadas em proporções volumétricas crescentes, $X = 5$ a 25 % de biodiesel. O diesel A utilizado foi fornecido pela distribuidora Equador Petróleo.

3.6. Análises físico-químicas do biodiesel metílico e etílico e de suas misturas

A caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico de babaçu, maracujá e inajá e de suas misturas com diesel, foram feitas conforme especificação da ANP, pelo Regulamento Técnico nº 3/2014, anexo a Resolução ANP 45/2014 (ANP, 2014), como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel e misturas.

Propriedades	Métodos
Viscosidade Cinemática (mm^2/s) a 40 °C	ASTM D 445
Massa Específica a 20 °C (Kg/m^3)	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D 93
Resíduo de Carbono (% massa), máx	ASTM D 4530
Corrosividade ao Cobre	ASTM D 130
Estabilidade Oxidativa	EN 14112
Teor de Ésteres (% massa), máx	ABNT NBR 15342
Álcool, Metanol ou Etanol, (% massa), máx	ABNT NBR 15343
Glicerina livre (% massa) máx	ASTM D 6584

3.7. Análise química dos óleos, biodiesel e de suas misturas biodiesel/diesel

A identificação dos perfis dos ácidos graxos dos óleos de babaçu, inajá e maracujá, dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos correspondentes aos

biodieseis metílico e etílico, respectivamente, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa, modelo GC-MS SATURN 2010, marca Varian, com coluna capilar (15 m x 0,25 mm), de fase estacionária VF-1ms (100% metilsiloxano 0,25 μm) e programação de temperatura do forno de 60° C a 260° C.

3.8. Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos, biodiesel e misturas

3.8.2. Estabilidade Térmica

As curvas de TG/DTG dinâmicas foram obtidas em um analisador térmico SHIMADZU, modelo TA-60WS (Figura 17), visando avaliar o perfil de decomposição térmica do óleo, do biodiesel e das misturas, com seguintes condições instrumentais: razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL. min⁻¹. Foi usado aproximadamente 10 mg de cada amostra.



Figura 17: Analisador Térmico

3.8.3. Estabilidade Oxidativa

3.8.3.1. Método Rancimat

Para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, foram utilizados os respectivos testes de oxidação acelerada, em equipamento Rancimat Metrohm (Figura 18), modelo 873 Biodiesel, com massa de aproximadamente 3,0 g de amostra, atmosfera de O₂ com fluxo de 10 L h⁻¹, à temperatura de 110 °C, de acordo com a norma EN 14112.



Figura 18: Equipamento Rancimat

3.8.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A estabilidade oxidativa das amostras também foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), como um método alternativo e mais rápido, em Calorímetro Exploratório Diferencial (Figura 19), modelo Shimadzu DSC-60

(Kyoto/Japan). O equipamento foi calibrado com índio puro e, a linha de base foi obtida com cadinho de alumínio aberto e vazio.

As curvas foram obtidas com $12,0 \pm 0,5$ mg de amostra e em cinco temperaturas diferentes (110, 120, 130, 140 e 150°C), em atmosfera de oxigênio, com fluxo de gás de 90 mL. min⁻¹. O período de indução (PI) corresponde ao ponto de intersecção da linha de base extrapolada e da linha tangente da isoterma.



Figura 19: Calorímetro Exploratório Diferencial

O fluxograma abaixo (Figura 20) mostra os procedimentos de produção de biodiesel, misturas biodiesel/diesel e análises de caracterização, e estudos oxidativos.

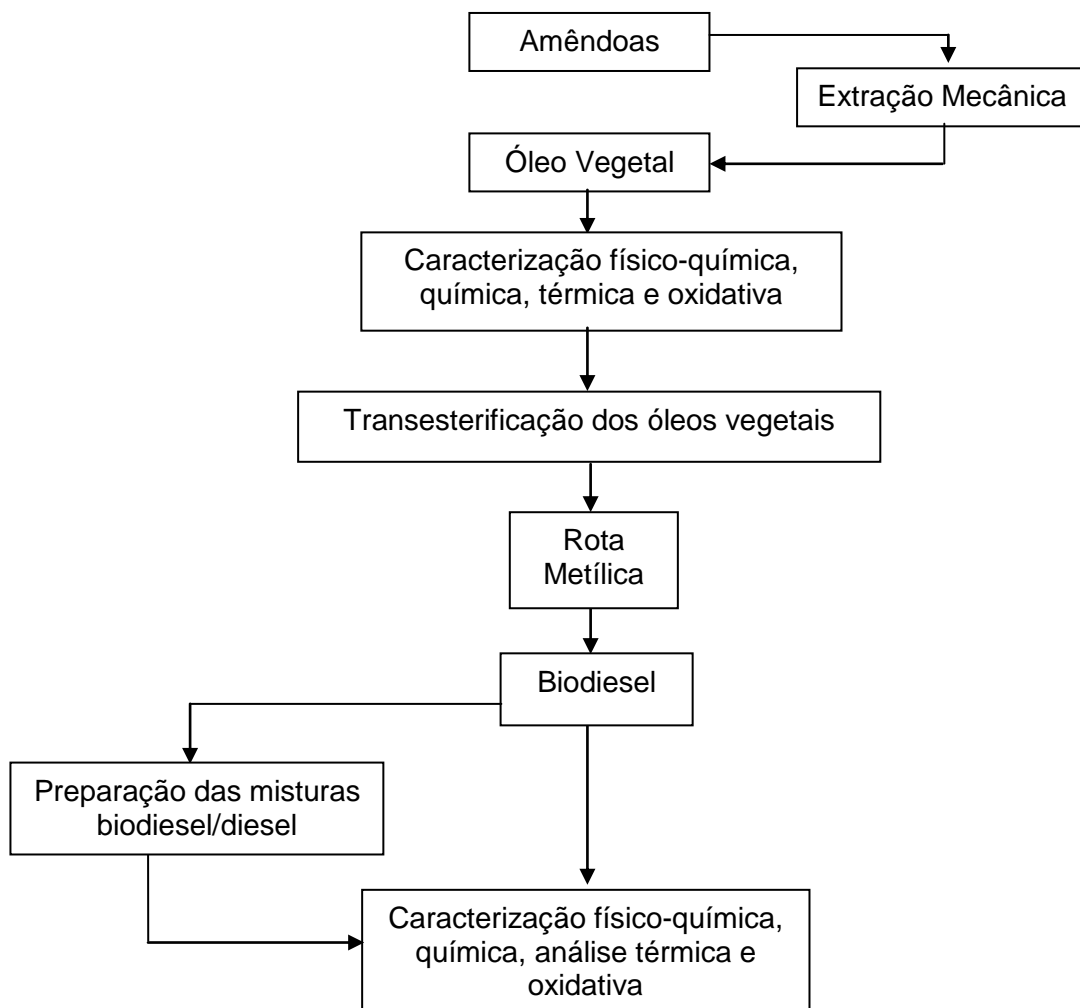


Figura 20. Fluxograma do processo de produção do Biodiesel a partir das oleaginosas babaçu, maracujá e inajá.

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Físico-química dos Óleos

5.1.1. Índice de Acidez

Os óleos utilizados apresentaram índice de acidez relativamente altos porém dentro do esperado para amostras brutas. A **Figura 21** abaixo apresenta os resultados de índice de acidez (mg KOH/g) das amostras, enfatizando que este ensaio é um indicativo do grau de degradação da matéria-prima analisada.

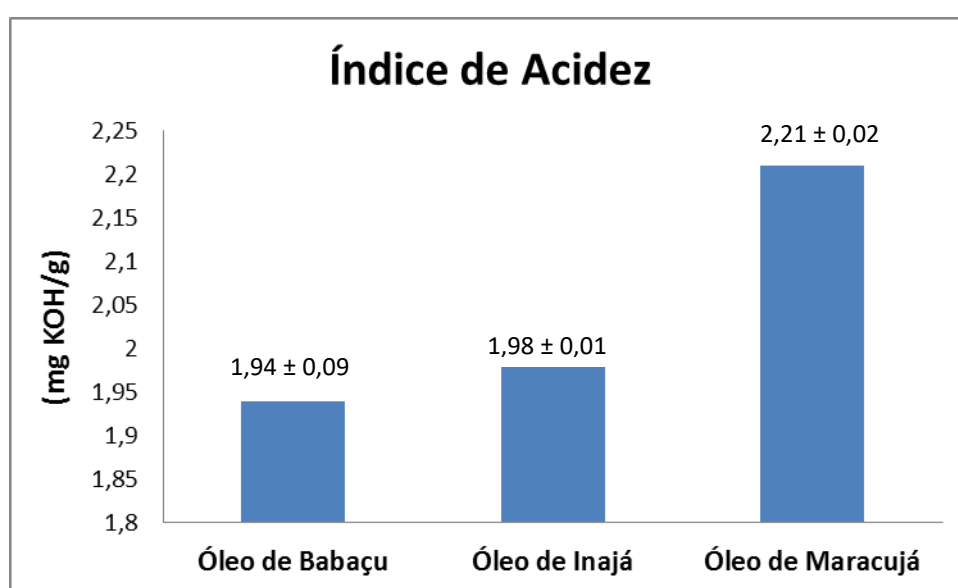


Figura 21: Índice de acidez das amostras brutas.

Os óleos de babaçu e inajá apresentaram resultados similares e o óleo de maracujá a maior acidez, o que é justificado por sua composição química, rica em compostos insaturados.

5.1.2. Índice de Saponificação

A **Figura 22** mostra o índice de saponificação encontrado para as amostras.

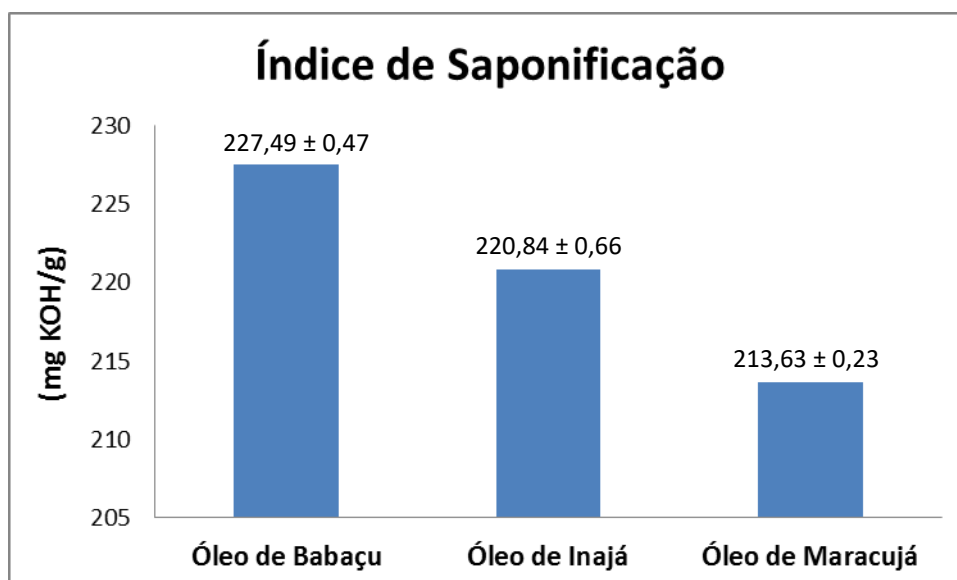


Figura 22: Índice de Saponificação das amostras brutas.

O índice de saponificação é definido como a quantidade (em mg) de KOH necessário para saponificar 1 g de amostra, mais especificamente, neutralizar os ácidos graxos livres e ácidos graxos combinados em forma de glicerídeos. Este é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes na amostra (MORETTO e FETT, 1998). Desse modo, quanto maior o índice de saponificação menor será o peso molecular de um óleo ou gordura, neste caso o óleo de Babaçu foi o que apresentou maior índice de saponificação, estes dados podem ser confirmados através das análises de CG-MS (**Tabela 6**).

5.1.3. Índice de Peróxido

A **Figura 23** mostra o índice de peróxido obtido para a matéria-prima em estudo.

O índice de peróxido determina todas as substâncias, em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições de análise.

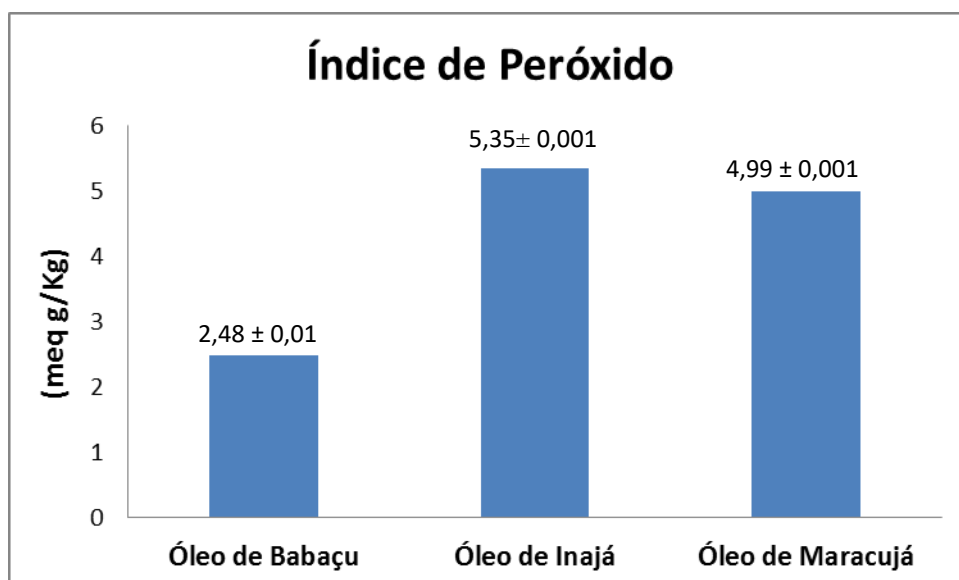


Figura 23: Índice de peróxido das amostras brutas.

Essas substâncias são consideradas, geralmente, peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Dessa forma, se a matéria-prima (óleo ou gordura) possuir um elevado teor em ácidos graxos insaturados apresentará maior sensibilidade à oxidação.

5.1.4. Densidade e Viscosidade

A **Tabela 5** apresenta os valores de densidade e viscosidade das amostras brutas.

Os valores obtidos de densidade estão dentro do esperado para óleos vegetais, assim como os valores de viscosidade.

Tabela 5: Valores de densidade e viscosidade das amostras brutas

Amostras	Densidade (g.cm ⁻³)	Viscosidade
Óleo de Babaçu	0,922 ± 0,000	27,53 ± 0,01
Óleo de Inajá	0,917 ± 0,000	25,48 ± 0,03
Óleo de Maracujá	0,920 ± 0,000	30,75 ± 0,01

5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na **Figura 24** abaixo estão apresentados os espectros de infravermelho das três amostras em estudo. As absorções compreendidas entre 3200 e 2800 cm^{-1} são relativas aos modos de estiramento da ligação C-H de olefinas e estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CH_2 .

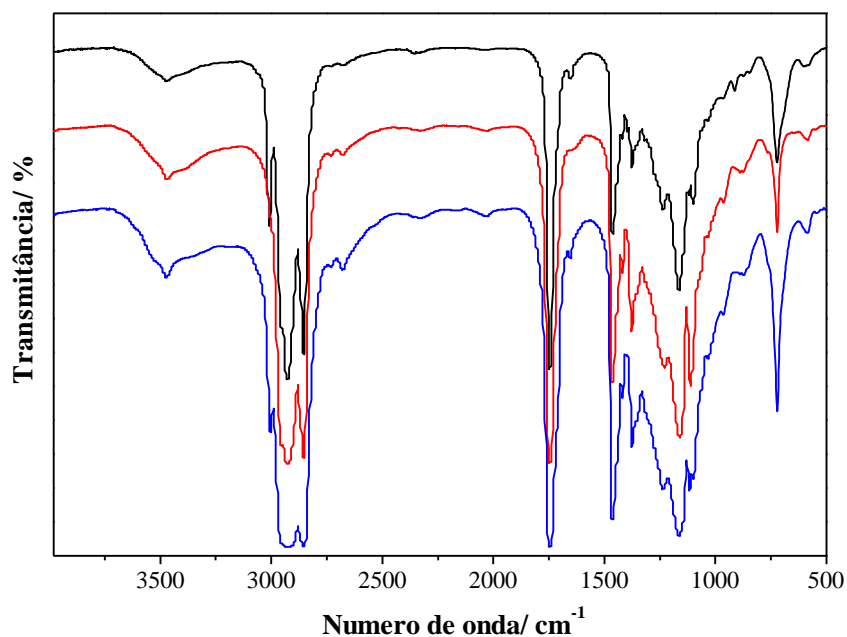


Figura 24: Espectro no Infravermelho do óleo de babaçu (vermelho), gordura de inajá (azul) e óleo de maracujá (preto).

Na região espectral próxima de 1750 cm^{-1} , a absorção de forte intensidade é atribuída à vibração de estiramento assimétrico referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), observado em todas as amostras. O sinal em 1465 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. Em 1375 cm^{-1} a absorção com intensidade fraca é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3) e aquela em 721 cm^{-1} está associada às deformações fora do plano dos grupos CH_2 .

4.1. Determinação da composição química por cromatografia gasosa

A **Tabela 6** apresenta a composição química das amostras, assim como o peso molecular médio. O óleo de babaçu apresentou em sua composição a maior quantidade de compostos saturados (92,07 %), dentre as amostras analisadas sendo que o ácido láurico apareceu como componente majoritário (50,37%), apresentando também a menor massa molar média (685,37 g/mol) dentre as amostras analisadas.

Tabela 6: Composição química das amostras brutas

Ácidos Graxos	MM (g/mol)	Composição média dos ácidos graxos constituintes de óleos vegetais (%)		
		Babaçu	Inajá	Maracujá
C8:0	144,24	5,31	3,33	-
C10:0	172,3	5,12	3,28	-
C12:0	200,36	50,37	46,32	-
C14:0	228,42	19,47	20,51	-
C16:0	256,48	7,29	8,32	11,40
C17:0	240,7	-	3,08	-
C18:0	284,54	4,51	-	4,06
C18:1	282,52	7,93	10,39	17,79
C18:2	280,5	-	4,77	66,74
Massa molar média (g/mol)		685,37	729,71	872,72

O óleo de inajá apresentou em sua composição maior quantidade de compostos saturados (84,84%) que insaturados, sendo que o ácido láurico foi o componente majoritário (46,32%). E por fim, o óleo de maracujá apresentou a maior massa molar média (872,72 g/mol) dentre as amostras analisadas e, apresentou em sua composição química grande quantidade de compostos insaturados (84,53 %), e como ácido graxo majoritário o linoleico com 66,74 %, seguido do ácido oleico com 17,79 %.

A **Figura 25** ilustra a comparação, entre os ácidos graxos constituintes dos óleos de Babaçu, Inajá e maracujá, respectivamente.

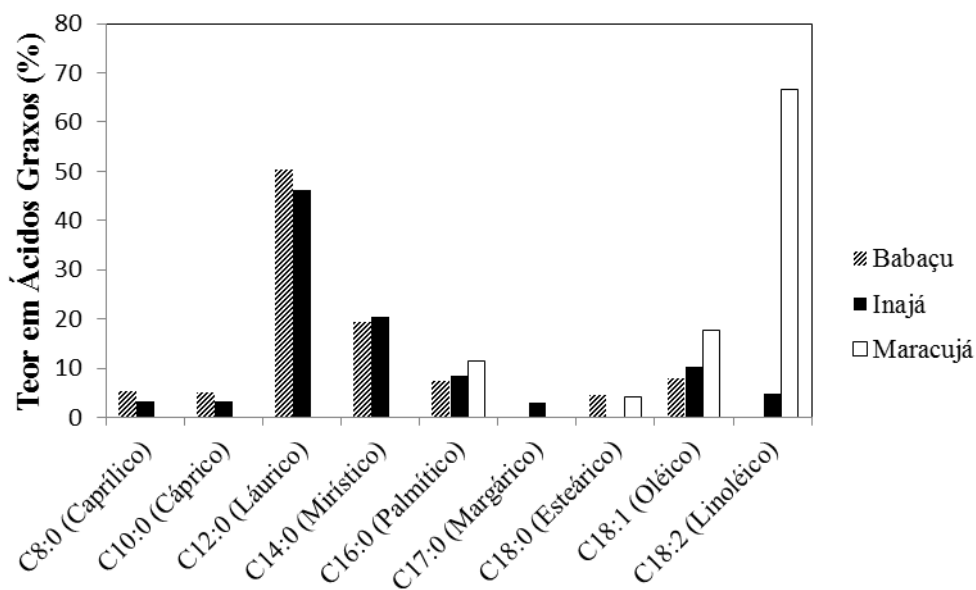


Figura 25: Ácidos graxos constituintes dos óleos brutos

5.4. Estabilidade Térmica e Oxidativa

5.4.1. Estabilidade Térmica

A **Figura 26** apresenta a decomposição do óleo de babaçu, onde é possível verificar uma perda de massa acentuada de 95,04 %, com uma temperatura “on set” de 310,42 °C que pode ser atribuída a decomposição de uma única substância ou a uma mistura, com pequenas diferenças de massas moleculares, neste caso atribuída a decomposição do ácido láurico, componente majoritário do óleo de babaçu e a segunda com perda de 4,94 % com temperatura “on set” de 396,34 °C, sendo atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triglicerídeos constituintes da amostra.

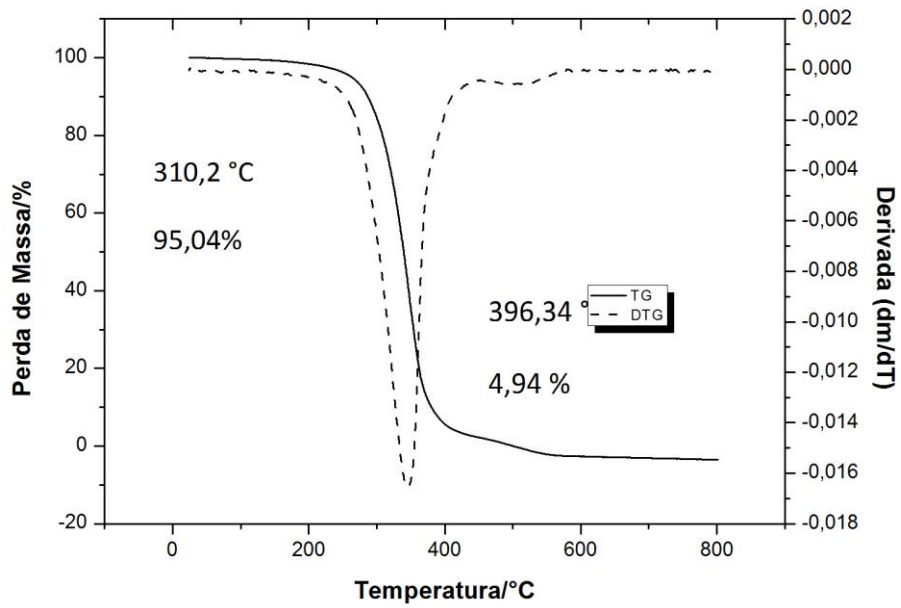


Figura 26: Curva TG/DTG de gordura de Babaçu

A **Figura 27** apresenta as etapas de decomposição de óleo de inajá onde é possível observar duas etapas de perda de massa, a primeira com perda de 94,16 % com temperatura “on set” de 331,52 °C e a segunda com perda de 5,34 % com temperatura “on set” de 446,17 °C.

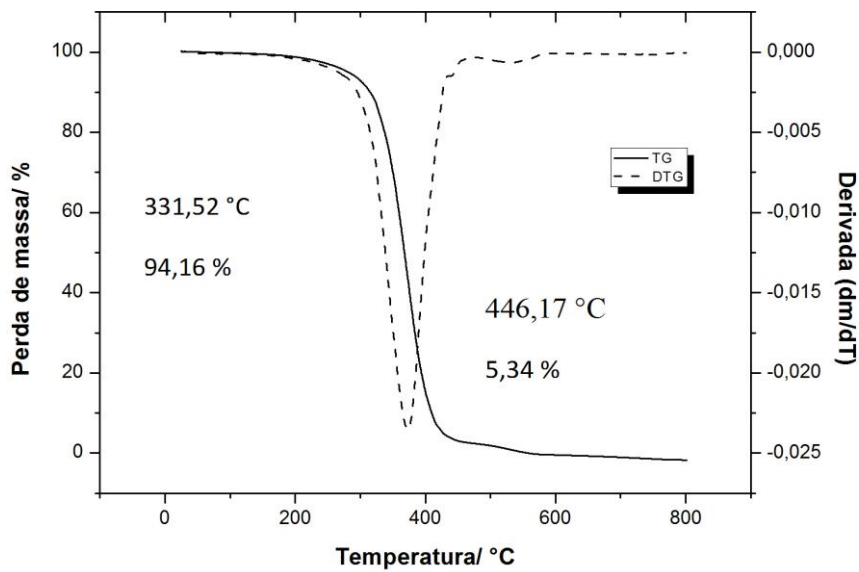


Figura 27: Curva TG/DTG para óleo de inajá

A **figura 28** apresenta as etapas de decomposição do óleo de maracujá onde é possível observar três etapas de perda de massa, a primeira com perda de 64,78 % com temperatura “on set” de 377,25 °C, a segunda com perda de 31,81 % com temperatura “on set” de 413,09 °C e a terceira com perda de 3,40 % com temperatura “on set” de 527,66 °C, sendo atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triglicerídeos constituintes da amostra.

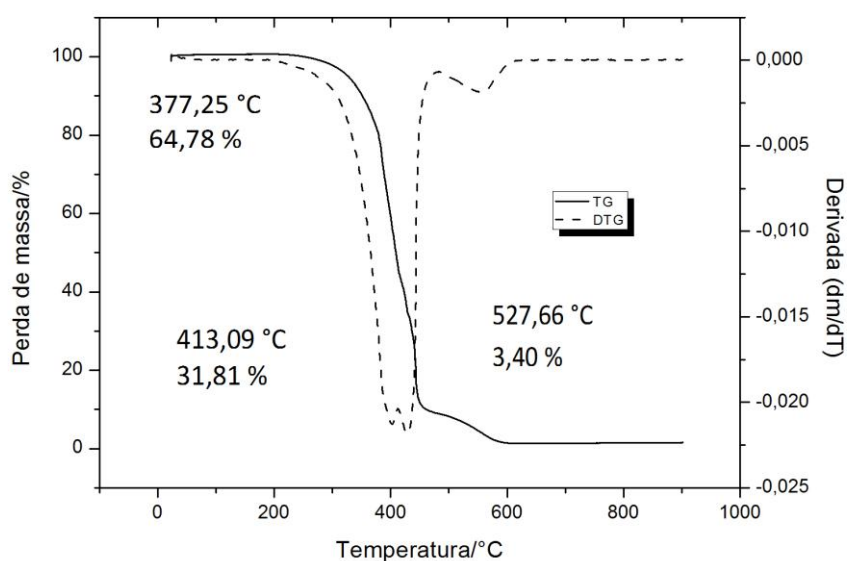


Figura 28: Curva TG/DTG para o óleo de maracujá

5.4.2. Estabilidade Oxidativa

A **Tabela 7** apresenta o tempo de indução obtido no equipamento Rancimat.

Compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que compostos saturados. O óleo de babaçu apresentou grande estabilidade à oxidação, justificada por sua composição química, onde apresenta alto teor de compostos saturados, dados estes confirmados por cromatografia gasosa.

Tabela 7: Tempo de indução dos óleos brutos, obtidos no equipamento Rancimat.

Amostra	Tempo de Indução/h
Óleo de Babaçu	28,64 ± 0,08
Óleo de Inajá	20,96 ± 0,04
Óleo de Maracujá	5,29 ± 0,08

O óleo de inajá, assim como o óleo de babaçu, apresentou grande estabilidade à oxidação, justificada por sua composição química, onde há predominância de compostos saturados, dados estes confirmados por cromatografia gasosa.

O óleo de maracujá possui em sua composição alto teor de compostos insaturados, com predominância do ácido linoléico (como observado na análise de cromatografia gasosa), o que justifica a baixa estabilidade à oxidação.

4.2. Reação de Transesterificação

4.2.2. Caracterização Físico-química do biodiesel, diesel e misturas biodiesel/diesel

Após o término da reação, separação das fases e purificação do biodiesel, o mesmo foi seco em estufa. O volume final de biodiesel obtido foi medido e o rendimento obtido por pesagem, onde o biodiesel de babaçu apresentou rendimento de 88,48 % e o de maracujá 88,03%.

Os resultados da caracterização físico-química dos biodieseis obtidos (**Tabela 8**) se mostraram bastante satisfatórios, o índice de acidez para ambas as amostras, estavam de acordo com os limites estabelecidos pela ANP.

As duas amostras apresentaram alto teor de água, o que pode promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos

(LÔBO *et al*, 2009). Desse modo, é necessário utilizar métodos mais eficientes para secagem do biodiesel.

Tabela 8: Caracterização físico-química dos biodieseis metílicos

Parâmetros	Unidades	Limites	Bio Inajá	Bio Maracujá	Bio Babaçu
Rendimento	%	96,5	98,2 %	97,8 %	98,1 %
Índice de Acidez	mg de KOH/g	0,5	0,56 ± 0,04	0,51 ± 0,04	0,52 ± 0,04
Teor de Água	mg/Kg	200	560,52 ± 0,08	501,62 ± 0,06	667,78 ± 0,08
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	850 – 900	867,32 ± 0,01	872,62 ± 0,01	865,27 ± 0,01
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,39 ± 0,02	3,84 ± 0,01	3,06 ± 0,00
Ponto de Fulgor	°C	100	152 °C	139 °C	149 °C

Os resultados de massa específica ficaram dentro dos limites estabelecidos pela ANP, além de ser um indicativo da ocorrência de conversão dos triglicerídeos (óleo vegetal) a ésteres metílicos (biodiesel) (FROEHNER *et al*, 2007), a massa específica é uma das propriedades físicas, que serve de parâmetro de qualidade do biodiesel em vários países (MEHER *et al*, 2006).

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005), considerando que os valores de viscosidade obtidos são bem inferiores a aqueles dos óleos brutos, podem ser um indicativo de conversão a ésteres metílicos, além de atenderem à especificações da ANP.

O ponto de fulgor é a temperatura mínima em que seus vapores entram em combustão, um ponto de fulgor baixo para biodiesel pode ser um indicativo de que existem resíduos remanescentes de álcool, porém se o ponto de fulgor ocorrer acima de 130 °C, a presença de álcool na amostra é descartada (ANP, 2014).

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos do Diesel A.

Parâmetros	Unidades	Limites	Diesel A
Índice de Acidez	mg de KOH/g	0,5	-
Teor de Água	mg/Kg	200	78,54
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	850 – 900	841,20
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,12
Ponto de Fulgor	°C		50

A caracterização físico-química tanto da amostra de Diesel A (Tabela 9) quanto a de suas misturas ao biodiesel encontram-se dentro das especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP - de acordo com as resoluções correspondentes.

A inclusão de biodiesel ao diesel, proporciona um aumento de viscosidade e massa específica à amostra como citado por Alptekin&Canakci (2008). Analisando os resultados da caracterização físico-química é possível verificar que as misturas de biodiesel ao diesel, apresentaram um aumento nos valores de massa específica, viscosidade e índice de acidez proporcional ao biodiesel adicionado, bem como um aumento nos valores de ponto de fulgor quando comparado ao diesel.

A Tabela 10 apresenta os valores da caracterização físico-química das misturas biodiesel/diesel utilizando o biodiesel de Maracujá. As misturas apresentaram índices de acidez dentro do limite permitido pela norma e, com valores abaixo do biodiesel puro. Os valores de massa específica, viscosidade e ponto de fulgor aumentaram de modo proporcional ao percentual de biodiesel presente, mas ainda dentro dos limites permitidos.

Tabela 10: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de maracujá

Parâmetros	Unidades	Limites	Diesel A	B5	B10	B15	B20	B25
Índice de Acidez	mg de KOH/g	0,5	-	0,14 ± 0,04	0,14 ± 0,04	0,22 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	815 a 865	841,20	843,44±0,01	845,61±0,01	848,0±0,01	849,69±0,001	852,11±0,01
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,12	3,16 ± 0,01	3,19 ± 0,00	3,33± 0,00	3,35± 0,00	3,45± 0,01
Ponto de Fulgor	°C	Min. 38°C	50	55,6	57,5	59,7	63,0	66,5

A Tabela 11 apresenta os valores da caracterização físico-química das misturas biodiesel/diesel utilizando o biodiesel de Babaçu. As misturas apresentaram índices de acidez dentro do limite permitido pela norma e, com valores abaixo do biodiesel puro. Os valores de massa específica, viscosidade e ponto de fulgor aumentaram de modo proporcional ao percentual de biodiesel presente, mas ainda dentro dos limites permitidos.

Os valores foram similares aos obtidos utilizando biodiesel de maracujá, porém apresentou valores superiores quanto ao ponto de fulgor.

Tabela 11: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de Babaçu

Parâmetros	Unidades	Limites	Diesel A	B5	B10	B15	B20	B25
Índice de Acidez	mg de KOH/g	0,5	-	0,14 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	815 a 865	841,20	843,44±0,01	845,61±0,01	848,0±0,01	849,69±0,001	852,11±0,01
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,12	3,19 ± 0,01	3,12 ± 0,00	3,07± 0,00	3,07± 0,00	3,06± 0,01
Ponto de Fulgor	°C	Min. 38°C	50	57,0	58,5	60,0	65,0	68,5

A Tabela 12 apresenta os valores da caracterização físico-química das misturas biodiesel/diesel utilizando o biodiesel de Inajá. As misturas apresentaram índices de acidez dentro do limite permitido pela norma e, com valores abaixo do biodiesel puro. Os valores de massa específica, viscosidade e ponto de fulgor aumentaram de modo proporcional ao percentual de biodiesel presente, mas ainda dentro dos limites permitidos.

Tabela 12: Caracterização físico-química do diesel A e de suas misturas com biodiesel de inajá

Parâmetros	Unidades	Limites	Diesel A	B5	B10	B15	B20	B25
Índice de Acidez	mg de KOH/g	0,5	-	0,22 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,36 ± 0,02
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	815 a 865	841,20	843,44±0,01	845,61±0,01	848,0±0,01	849,69±0,001	852,11±0,01
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,12	3,16 ± 0,01	3,19 ± 0,00	3,33± 0,00	3,35± 0,00	3,45± 0,01
Ponto de Fulgor	°C	Min. 38°C	50	57,4	57,8	59,8	65,0	67,5

Os valores de ponto de fulgor foram similares aos obtidos utilizando biodiesel de babaçu, porém apresentou alguns valores superiores quanto ao índice de acidez.

4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Analisando os dois espectros (Figura 29), observa-se que em $3474-3479\text{ cm}^{-1}$ à vibração de estiramento da ligação O-H, bandas com baixa intensidade, indicam que os ésteres metílicos possuem baixo teor de água, outras bandas típicas de éster metílico em $1243, 1196$ e 1172 cm^{-1} de estiramento de C-O-C. A banda forte em 1745 cm^{-1} observada para ambas às amostras é referente ao grupo carbonila (C=O) de ésteres.

No espectro do biodiesel aparecem bandas em $1018-876\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação carbono-oxigênio, característicos de ésteres metílicos.

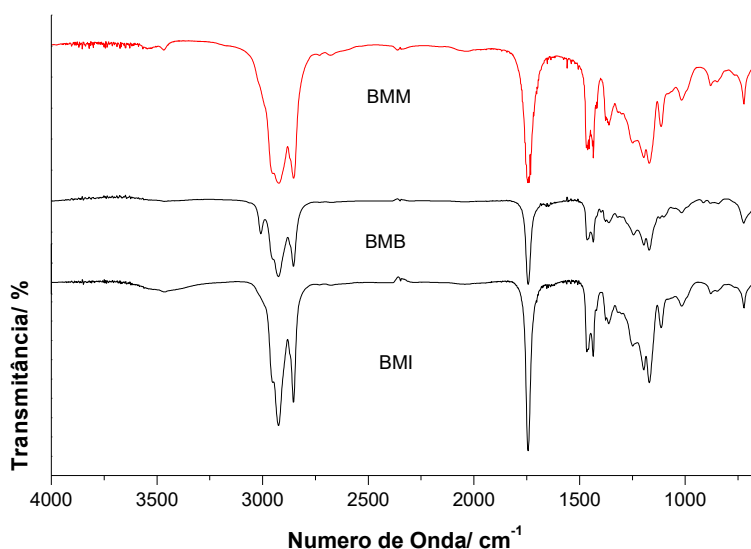


Figura 29: Biodiesel metílico de maracujá (BMM) e biodiesel metílico de babaçu (BMB) e biodiesel metílico de inajá (BMI).

Através dos resultados da espectroscopia na região do infravermelho (Figura 30) é possível observar a ausência da banda 1745 cm^{-1} referente ao estiramento C=O (carbonila) na amostra de diesel, e o aparecimento desta banda, nas amostras de sua mistura com biodiesel, verificando um aumento proporcional à adição de biodiesel à mistura.

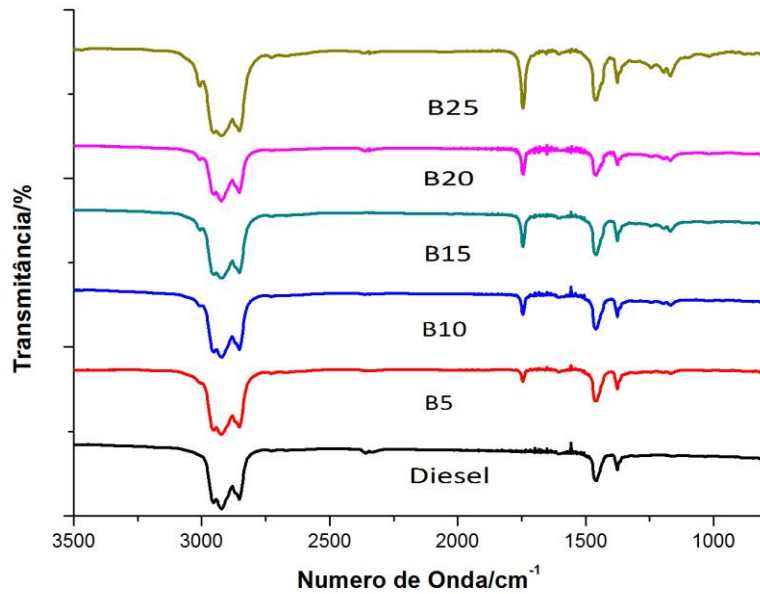


Figura 30: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Maracujá.

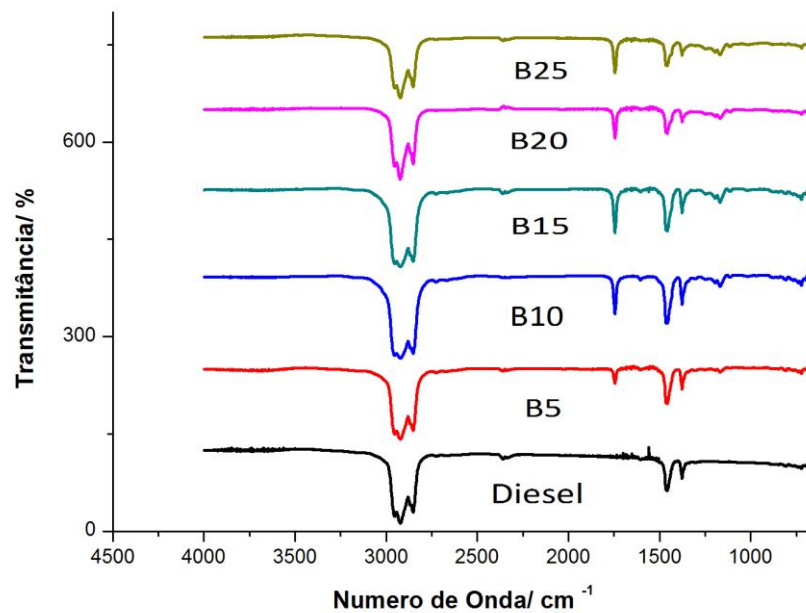


Figura 31: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Inajá.

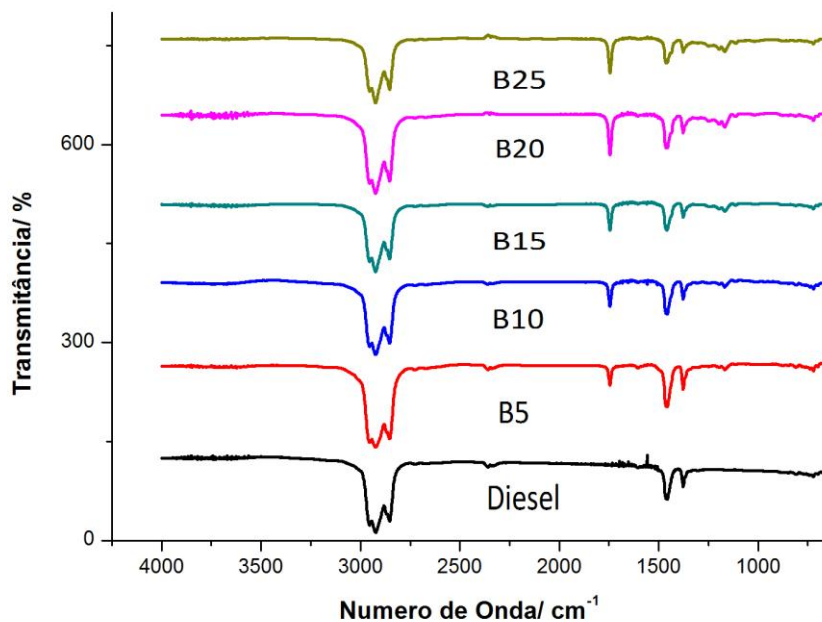


Figura 32: Espectroscopia do diesel A e suas misturas com biodiesel de Babaçu.

4.2.4. Estabilidade Térmica e Oxidativa

4.2.4.1. Estabilidade Térmica de biodiesel e misturas biodiesel/diesel

A termogravimetria (TG/DTG) realizada em atmosfera de nitrogênio permite estudar qual matéria-prima e respectivo biodiesel, possui maior estabilidade térmica.

A curva DTG do biodiesel de babaçu apresentou uma única etapa de decomposição térmica (Figura 33), no intervalo de 154,53 °C (“on set”) a 221,29 °C (“end set”), com perda de massa de 97,2 %, sendo atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

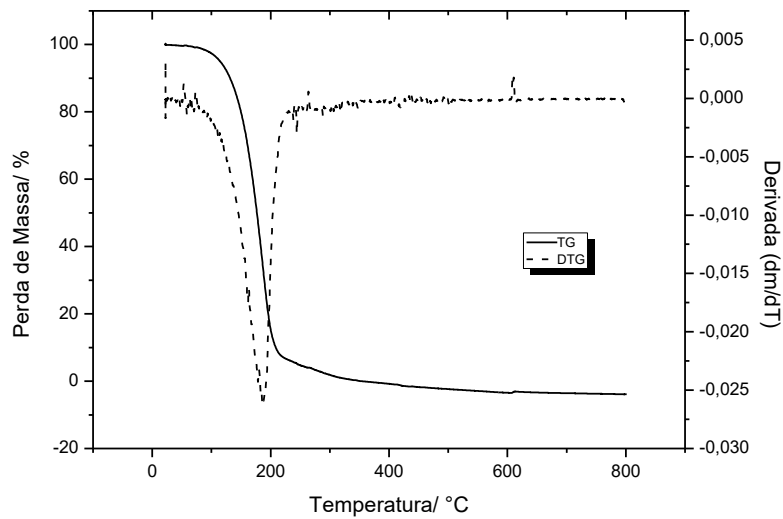


Figura 33: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Babaçu

A curva DTG do biodiesel de maracujá apresentou uma única etapa de decomposição térmica (Figura 34), no intervalo de 228,84 (“on set”) a 268,52 °C (“end set”), com perda de massa de 96,78 %, sendo atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

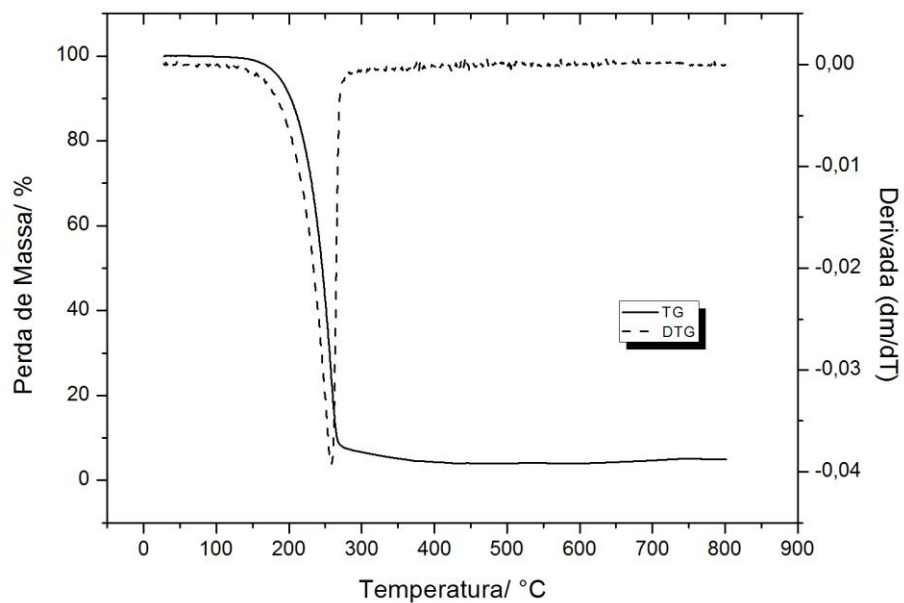


Figura 34: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Maracujá

A curva DTG do biodiesel de inajá apresentou uma única etapa de decomposição térmica (Figura 35), no intervalo de 256 a 289 °C, com perda de massa de 96,26 %, sendo atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

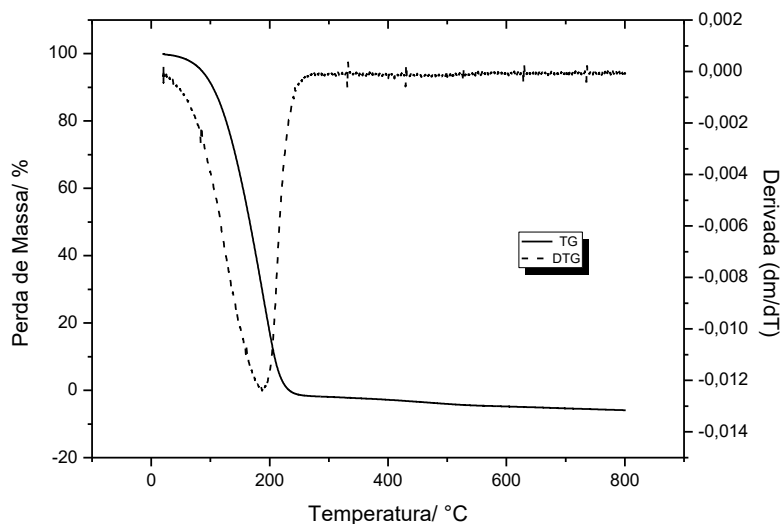


Figura 35: Curva TG/DTG para o Biodiesel Metílico de Inajá

As curvas TG (Figura 35) obtidas a partir das misturas B_MX apresentaram intervalos muito próximos, de degradação térmica. As amostras possuíam um teor de biodiesel que variou de 5 a 25 % (v/v). Mesmo possuindo um percentual baixo em biodiesel, as amostras apresentaram maior estabilidade térmica do que a amostra contendo apenas diesel A e, menos estabilidade do que aquelas contendo apenas biodiesel. Os intervalos de perda de massa foram confirmados pelas curvas derivadas.

As curvas TG (Figura 36) e DTG (Figura 37) das misturas de biodiesel de maracujá/ diesel em atmosferas de nitrogênio exibiram apenas um evento de degradação térmica, atribuídos à vaporização de hidrocarbonetos provenientes do diesel A e ésteres metílicos oriundos do biodiesel.

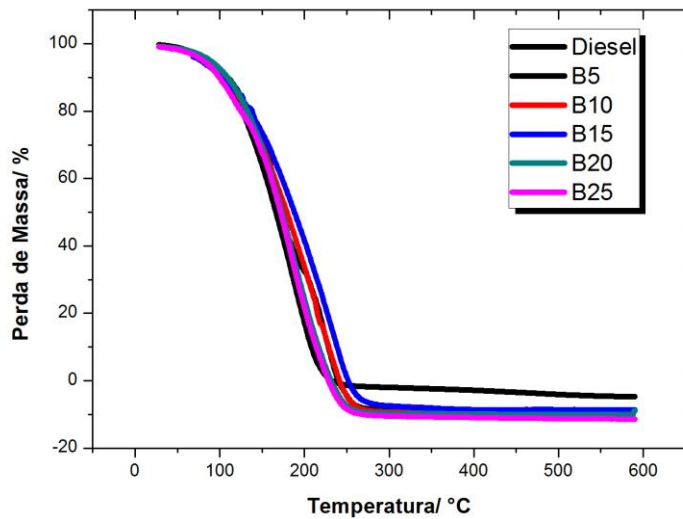


Figura 36: Curva TG para o Biodiesel Metílico de Maracujá e suas misturas ao diesel A.

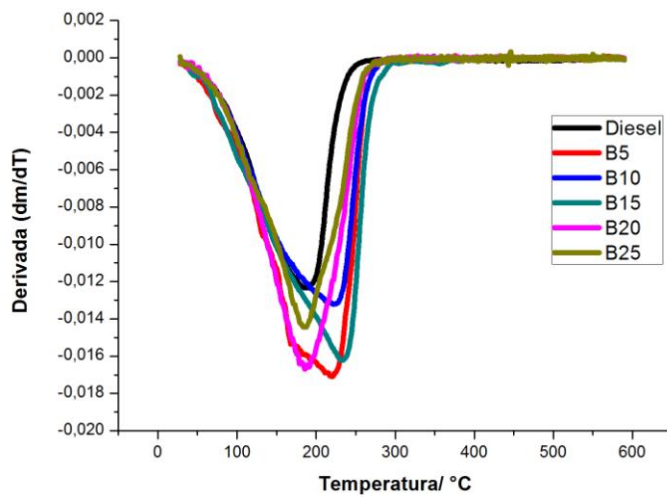


Figura 37: Curva derivada para o Biodiesel Metílico de Maracujá e suas misturas ao diesel A.

A Tabela 13 refere-se aos intervalos de decomposição térmica das misturas biodiesel/diesel de maracujá, do diesel A e de suas respectivas perdas de massa.

Tabela 13: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de maracujá.

Amostras	Etapas (°C) atmosfera de N ₂	Perda de Massa (%)
BMM 5	124,08 °C- 210,06°C	98,21
BMM 10	126,12 °C- 212,33 °C	98,71
BMM 15	129,98 °C- 216,64 °C	98,97
BMM 20	130,34 °C- 218,25 °C	99,21
BMM 25	129,54 °C- 222,77 °C	98,05
Diesel	123,97 °C- 206,64 °C	99,02

As curvas TG (Figura 38) e DTG (Figura 39) das misturas de biodiesel de inajá/diesel em atmosferas de nitrogênio exibiram apenas um evento de degradação térmica, atribuídos à vaporização de hidrocarbonetos provenientes do diesel A e à ésteres metílicos oriundos do biodiesel. As curvas mostram que, as misturas apresentam estabilidade térmica superior ao diesel mesmo possuindo quantidades pequenas de biodiesel na mistura, isso devido à alta estabilidade térmica do biodiesel de inajá.

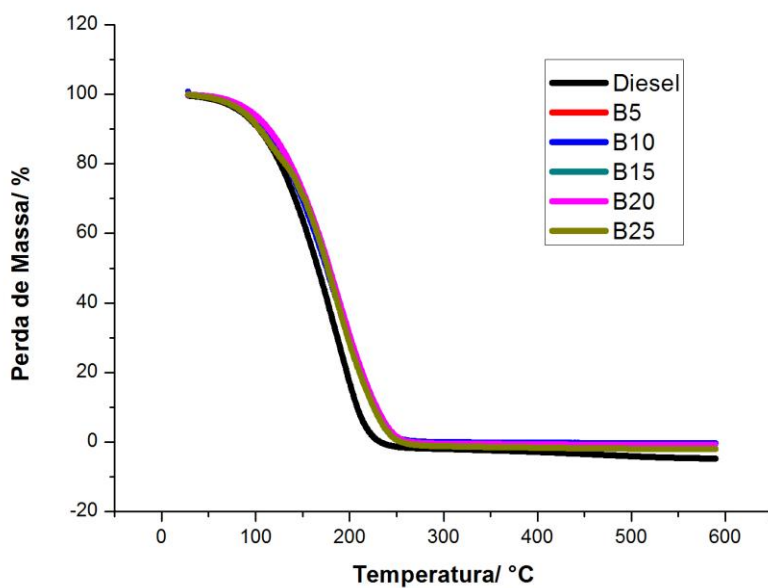


Figura 38: Curva TG para o Biodiesel Metílico de Inajá e suas misturas ao diesel A.

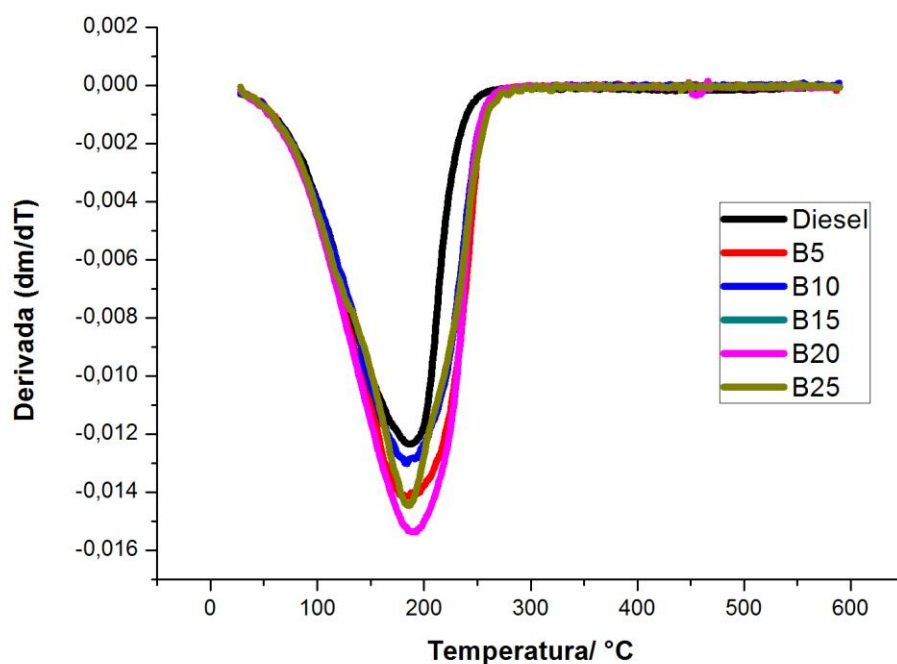


Figura 39: Curva derivada para o Biodiesel Metílico de Inajá e suas misturas ao diesel A.

A Tabela 14 refere-se aos intervalos de decomposição térmica das misturas biodiesel/diesel, do diesel A e de suas respectivas perdas de massa, utilizando biodiesel de Inajá na mistura.

Tabela 14: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de inajá.

Amostras	Etapas (°C) atmosfera de N ₂	Perda de Massa (%)
BMI 5	127,08 °C- 211,10°C	99,21
BMI 10	129,21 °C- 212,56 °C	98,87
BMI 15	130,98 °C- 216,64 °C	98,90
BMI 20	132,65 °C- 218,25 °C	99,28
BMI 25	132,04 °C- 222,98 °C	99,02
Diesel	123,97 °C- 206,64 °C	99,02

As curvas TG (Figura 40) e DTG (Figura 41) das misturas de biodiesel de babaçu/diesel em atmosferas de nitrogênio exibiram apenas um evento de degradação térmica, atribuídos à vaporização de hidrocarbonetos provenientes do diesel A e à ésteres metílicos oriundos do biodiesel de babaçu. As curvas mostram que, as misturas

contendo 5, 10 e 15% (v/v) de biodiesel (B5, B10 e B15 respectivamente) apresentam estabilidade térmica similar ao diesel A, enquanto que aquelas que possuem teores mais elevados de biodiesel (B20 e B25) possuem estabilidade térmica superior ao diesel.

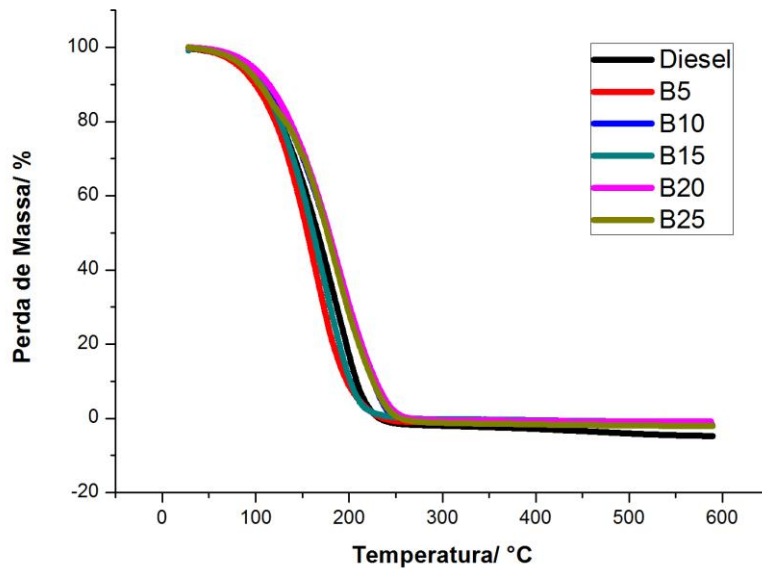


Figura 40: Curva TG para o Biodiesel Metílico de Babaçu e suas misturas ao diesel A.

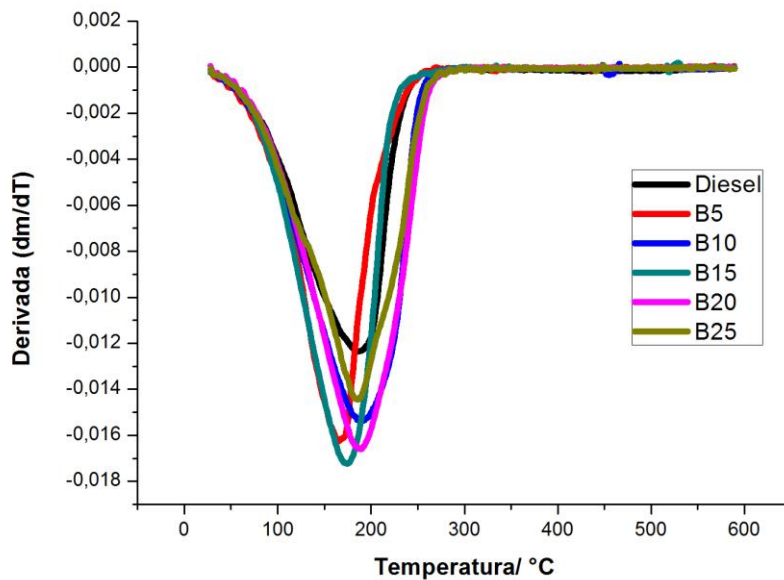


Figura 41: Curva derivada para o Biodiesel Metílico de Babaçu e suas misturas ao diesel A.

A Tabela 15 refere-se aos intervalos de decomposição térmica das misturas biodiesel/diesel utilizando biodiesel de babaçu, do diesel A e de suas respectivas perdas de massa.

Tabela 15: Etapas de decomposição térmica das misturas com biodiesel de Babaçu

Amostras	Etapas (°C) atmosfera de N₂	Perda de Massa (%)
BMB 5	124,08 °C- 210,08°C	99,35
BMB 10	125,20 °C- 212,72 °C	98,92
BMB15	136,98 °C- 214,33 °C	98,97
BMB 20	131,75 °C- 218,00 °C	99,28
BMB 25	132,22 °C- 220,98 °C	99,64
Diesel	123,97 °C- 206,64 °C	99,02

4.2.4.2. Método Rancimat

A composição inicial dos ésteres de ácidos graxos que compõe o biodiesel apresenta-se como um dos mais importantes fatores determinantes da estabilidade oxidativa do biodiesel. A tabela 16 apresenta os tempos de indução para o biodiesel metílico de babaçu, de maracujá e inajá.

Tabela 16: Tempo de indução dos biodieseis, obtidos no equipamento Rancimat.

Amostra	Tempo de Indução/h
Biodiesel Metílico de Babaçu	15,27 ± 0,01
Biodiesel Metílico de Maracujá	2,69 ± 0,02
Biodiesel Metílico de Inajá	10,58 ± 0,02

Compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que compostos saturados (McCORMICK *et al*, 2007), (OGAWA *et al*, 2008).

A estabilidade do biodiesel geralmente depende do perfil de ácidos graxos da matéria-prima original. Portanto, biodiesel com teores elevados de ácidos graxos

insaturados, tais como ácido linoleico e linolénico, são especialmente propensos a oxidação (KNOTHE, 2007).

O biodiesel de maracujá (Tabela 16) apresentou menor tempo de estabilidade oxidativa devido à sua composição química (predominantemente insaturada), apresentando valor bem inferior ao indicado pela norma EN 14112 que é de no mínimo 6 horas de indução.

O óleo de maracujá possui em sua composição alto teor de compostos insaturados, com predominância do ácido linoléico (como observado na análise de cromatografia gasosa), o que justifica a baixa estabilidade à oxidação do óleo e a subsequente baixa estabilidade do biodiesel obtido (Tabela 16) e de suas misturas (Tabela 17) porém mesmo assim, praticamente todas as misturas com biodiesel de maracujá apresentaram tempo de indução superior ao seu biodiesel puro.

Tabela 17: Tempo de indução do biodiesel de maracujá e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.

Amostra	Tempo de Indução/h
Biodiesel Metílico de Maracujá	2,69 ± 0,02
B5	35,33± 0,02
B10	10,70± 0,03
B15	7,20± 0,09
B20	5,99± 0,08
B25	2,96± 0,08

Porém, os biodieseis obtidos a partir de óleo de inajá e babaçu apresentaram valores de períodos de indução mais elevados do que os de maracujá, sendo estes de 10,58 h e 15,27 h, respectivamente, o que é justificado pela composição predominantemente saturada de seus óleos brutos, ambos possuem altos teores de ácido láurico (C12:0), como observado na composição química.

E assim, ambos atenderam aos valores previstos na norma EN 14112 que é de, no mínimo, 6 h.

O biodiesel de babaçu foi o que apresentou maior tempo de indução (maior estabilidade oxidativa) devido sua composição química, possui em sua composição grande quantidade de compostos saturados (92,07 %), sendo que possui o ácido láurico como componente majoritário (50,37%), por conseguinte possui alta estabilidade oxidativa, e conseqüentemente seu biodiesel e misturas também apresentam alta estabilidade, dessa forma os resultados obtidos estão de acordo com os limites permitidos pela norma (Tabela 18).

Tabela 18: Tempo de indução do biodiesel de babaçu e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.

Amostra	Tempo de Indução/h
Biodiesel Metílico de Babaçu	15,27 ± 0,02
B5	27,08± 0,02
B10	25,72± 0,03
B15	20,79± 0,09
B20	18,38± 0,08
B25	15,27± 0,08

O biodiesel de inajá também apresentou alta estabilidade oxidativa devido sua composição química, que apresenta maior quantidade de compostos saturados (84,84%) que insaturados, sendo que o ácido láurico foi o componente majoritário (46,32%) e, por conseguinte, apresenta alta estabilidade, assim como suas misturas ao óleo diesel (Tabela 19). Porém sua estabilidade foi inferior à do biodiesel de babaçu.

Tabela 19: Tempo de indução do biodiesel de inajá e suas misturas, obtidos no equipamento Rancimat.

Amostra	Tempo de Indução/h
Biodiesel Metílico de Inajá	10,58 ± 0,08
B5	34,97± 0,02
B10	27,85± 0,03
B15	21,06 ± 0,09
B20	16,88± 0,08
B25	11,97± 0,05

A estabilidade oxidativa das misturas B_MX indicaram alta estabilidade quando comparada ao biodiesel puro, e estabilidade inversamente proporcional ao teor de biodiesel presente, o que é justificado pela predominância de diesel à mistura.

4.2.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de óleo e biodiesel

O processo de oxidação das amostras são reações exotérmicas que ocorrem entre o óleo e a atmosfera de oxigênio. Os períodos de indução obtidos no DSC sob atmosfera de oxigênio (99,99%), com razão de fluxo de 90 mL/min e aqueles obtidos no Rancimat estão listados na tabela abaixo.

Tabela 20: Períodos de Indução (T₀) obtido em DSC e Rancimat

Amostras	DSC T₀ (min)					Rancimat (min)
	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C	110 °C
Óleo de Maracujá	58,63	52,34	46,44	18,57	11,17	317,4
Biodiesel Maracujá	25,87	20,20	18,07	8,02	6,23	161,4
Óleo de Babaçu	693,51	334,95	123,31	53,00	36,73	1718,4
Biodiesel Babaçu	297,05	167,28	98,98	48,10	25,68	1234,2
Óleo de Inajá	267,86	152,82	88,38	48,85	19,69	1257,6
Biodiesel Inajá	190,36	90,40	53,93	36,30	10,60	871,2

Analisando os resultados da tabela é possível verificar que o óleo de maracujá e seu respectivo biodiesel, possuem os menores valores de período de indução, devido à sua composição predominantemente insaturada (84,53%). Em contrapartida, o óleo de babaçu e seu biodiesel, apresentaram os maiores valores de período de indução, dentre as amostras analisadas, isso ocorre porque o babaçu possui em sua composição química, predominância de compostos saturados (92,07 %), o que confere a ele, naturalmente, maior estabilidade oxidativa. O óleo de inajá, e seu biodiesel apresentaram valores de período de indução um pouco mais baixos que os de babaçu, pois mesmo apresentando grande percentual de compostos saturados (84,84%), ainda são valores menores do que aqueles presentes no óleo de babaçu.

Comparando os resultados obtidos dentre as técnicas aplicadas é possível verificar que os períodos de indução obtidos no Rancimat são bem mais altos do que aqueles obtidos por DSC, isso se dá por alguns motivos, no Rancimat é utilizado uma vazão de 10 L. h⁻¹ de ar atmosférico (que contém apenas 21% de O₂), enquanto que no DSC é utilizado atmosfera de oxigênio ultra puro (99,99%), fazendo com que a amostra oxide mais rapidamente.

No DSC é utilizado uma quantidade muito menor de amostra (12 mg), quando comparado àquela utilizada no Rancimat (3 g), porém a superfície de contato óleo/oxigênio é muito superior, considerando que no Rancimat o que é analisado é apenas parte da amostra que se volatilizou, desse modo o DSC fornece um resultado mais rápido do que aquele obtido no Rancimat.

Nas figuras 42, 43 e 44, estão ilustradas as curvas DSC, referentes aos resultados apresentados na Tabela 20, para os óleos brutos de Maracujá, Babaçu e Inajá, respectivamente.

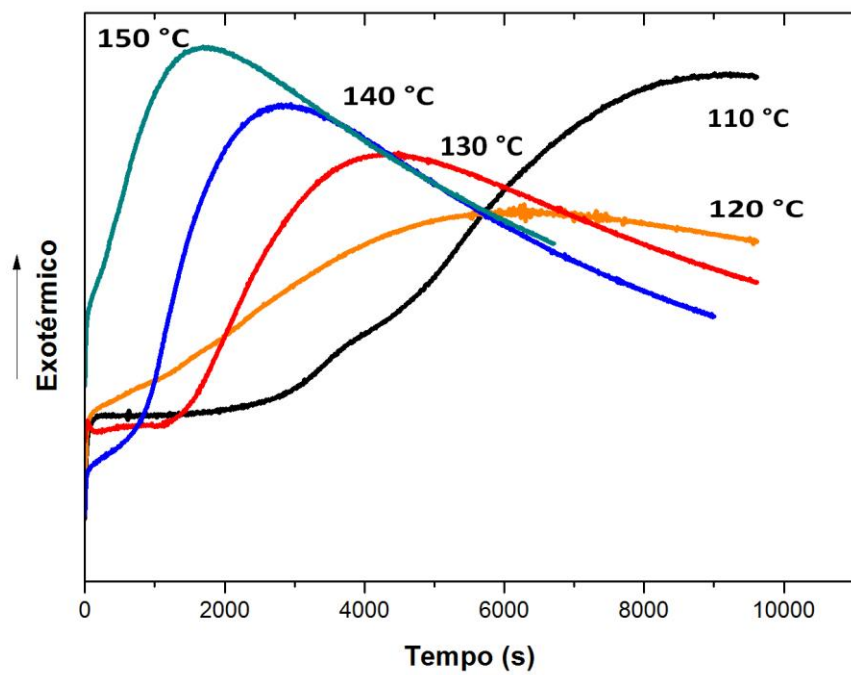


Figura 42: Curva DSC para o óleo de Maracujá

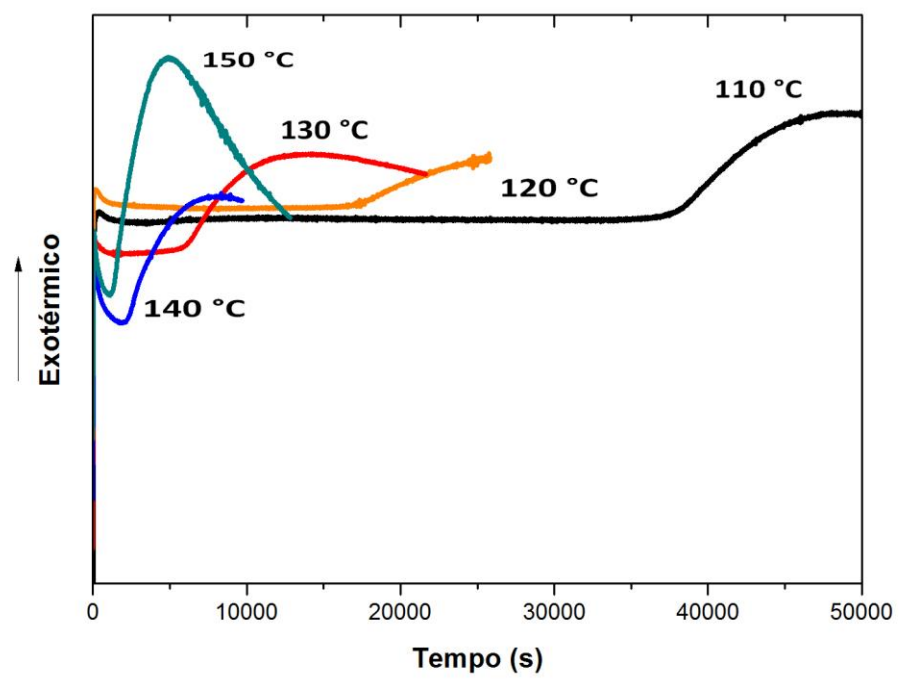


Figura 43: Curva DSC para o óleo de Babaçu

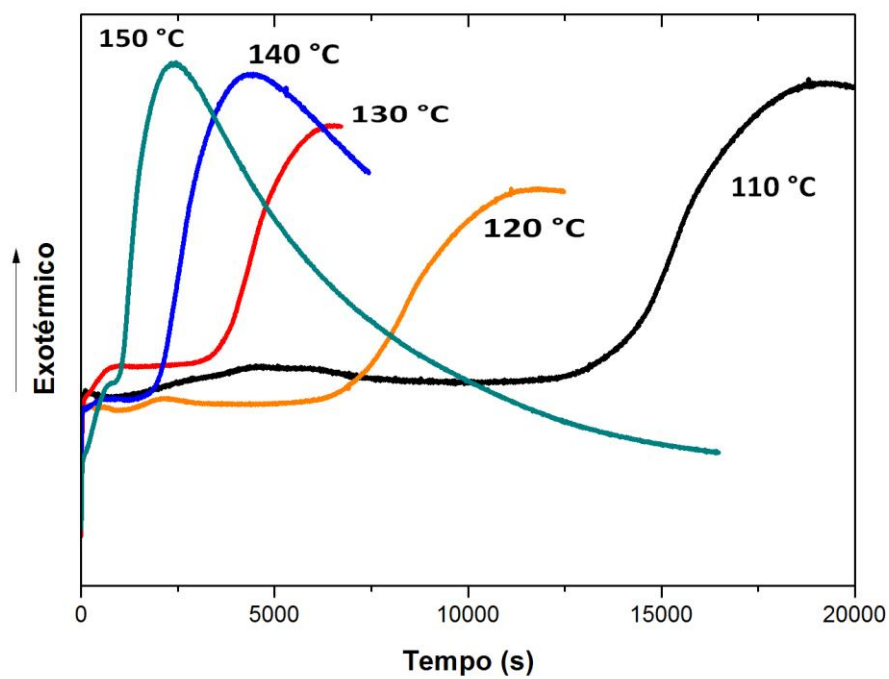


Figura 44: Curva DSC para o óleo de Inajá

O método utilizado no DSC mostra-se promissor porém necessita de mais estudos antes de uma implementação futura.

CAPÍTULO 5: Conclusões

5. CONCLUSÕES

- Os óleos e gorduras vegetais utilizados como matéria-prima apresentaram valores de índice de acidez aceitáveis, considerando que são amostras brutas, permitindo sua utilização em catálise alcalina.
- Através dos resultados de cromatografia foi possível confirmar a composição dos óleos, sendo que o inajá também apresentou maior quantidade de compostos saturados (84,84%), assim como o babaçu (92,07 %), enquanto que o maracujá é predominantemente insaturado (84,53%).
- O óleo de babaçu, juntamente com o óleo de inajá apresentou alta estabilidade à oxidação, justificada por sua composição majoritariamente saturada, o que possibilitou que o biodiesel obtido também apresentasse alta estabilidade oxidativa.
- Os ensaios de caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico indicaram que os parâmetros analisados estavam dentro dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 3/2014, anexo a Resolução ANP 45/2014 (ANP, 2014).
- Verificou-se pelas curvas de TG/DTG que em atmosfera de nitrogênio, os óleos apresentaram estabilidade térmica superior aos biodieseis, bem como suas misturas.
- Através dos resultados de cromatografia foi possível confirmar a conversão dos óleos brutos à biodiesel, estes apresentaram rendimento satisfatório (Biodiesel de maracujá: 97,8 %; Biodiesel de Babaçu: 98,1% e Biodiesel de Inajá: 98,2%) , confirmando a eficácia dos métodos empregados.
- As análises de Rancimat indicaram que as reações de oxidação dos biodieseis de babaçu e inajá parecem acontecer após 10 horas de análises, períodos superiores ao exigido pela norma que é de no mínimo 6 horas.

- A análise de DSC forneceu dados adicionais à respeito da estabilidade oxidativa das amostras, mostrando-se bastante promissor, seu tempo de resposta é mais curto, a quantidade de amostra utilizada é muito menor, e apresenta um resultado muito mais preciso, porém necessita de mais estudos antes de uma implementação futura.

CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 29, p. 209, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Regulamento Técnico ANP N° 3/2014. Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

BRAGA, M. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, 2005. 120p

CARVALHO FILHO, M. A, S. Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto (escândio), no estado sólido. 2000, 145f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, ARARAQUARA, 2000

CARVALHO, A. L. de *et al.* Aspectos da Biometria dos Cachos, Frutos e Sementes da Palmeira Najá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude) na Região Leste do Estado do Acre. *Revista Brasileira de Biociências*, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 234-236, 2007.

CAVALCANTE, P. B. Frutas comestíveis da Amazônia. 5ª. ed., Belém: Edições CEJUP, 1991: CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279p.

CHU, Y. H.; KUNG, Y. L. A Study on Vegetable Oil Blends. *Food Chemistry*. Vol. 62, No. 2 p. 191-195, 1998.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr, V. J. BEZERRA, A. F.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. Dinamic kinetic calculation of castor

oil biodiesel. *Journal of thermal Thermal analysis Analysis and Calorimetry*, v. 87, p. 865, 2007.

DABAGUE, R. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, v. 1, 2003, Londrina. Anais eletrônicos.

DANTAS, H. J.; SOUZA, A. G.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVAK, C. S. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of thermal Thermal analysis Analysis and calorimetryCalorimetry*, v. 90, p. 945, 2007.

DUARTE, O. R. Avaliação Quantitativa e Análise dos Parâmetros Biológicos, Químicos e Físico – químicos de Frutos de *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drude (Inajá) como Subsídio ao Estudo do Potencial Oleífero de Populações Promissoras para o Estado de Roraima. 2008. 151 151 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Curso de Pós-Graduação em Biologia Tropical e Recursos Naturais, Universidade Federal do Amazonas/Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

Engineering 21, 265–270.

FAO. Especies forestales productores de frutas y otros alimentos, 3. Ejemplos de América Latina. Roma: FAO, 1987. 308 p. (Estúdio FAO: Montes, 44/3). Castanha de cutia: 76-78 (English version: 97-99); Castanha de galinha: 79-81 (English version 101-103).

FARIAS, R. M. C. et al. Evaluation of the thermal stability of biodiesel blends of castor oil and passion fruit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011.

FERRARI, R. A. COLUSSI, F. AYUB R. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - aproveitamento das sementes. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

Garcia, C.C., Franco, P.I.B.M., Zuppa, T.O., Antoniosi Filho, N.R., Leles, M.I.G., 2007.

GONZÁLEZ, A.F.R.; GALLEGO, E.G.; CASTAÑEDA, H.G.T. Variables de operación em el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química. *Revista ingeniería e investigación*, v.29, p.17-22, **2009**.

HOLANDA, A.; *Cadernos de Altos Estudos* nº 1: Biodiesel e Inclusão Social, 1ª ed., Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglia - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020.

IONASHIRO, M; GIOLITO, I Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica** n.26, v.121, p. 17-24, 1980.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the Oxidation Stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel* (89). p. 2483-2489. 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

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

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

Kowalski, B., Ratusz, K., Miciula, A., Krygier, K., 1997. Monitoring of rapeseed oil autoxidation with a pressure differential scanning calorimeter. *Thermochimica Acta* 307, 117–121.

LIMA J. R. O.; SILVA R. B.; SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*Orignya* sp.) obtido por via etanólica, *Química Nova*, v. 30, p. : 600, 2007.

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

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. *Pensamento Plural: Revista Científica do UNIFAE*, São João da Boa Vista, v.2, p. 83-89, **2008**.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, **1999**.

MAHER, K.D., BRESSLER, D.C., Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 2007.

MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. Associação Brasileira. *Químicaim*. v. 47, 1998.

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

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Ed. UFSC: Florianópolis, 1989.

MOTA, R. V.; DE FRANÇA, L. F. Estudo das características da ucuuba (*virola Surinamensis*) e do inajá (*maximiliana regia*) com Vistas à produção de biodiesel. Disponível em www.ufpa.br/rcientifica/artigos_cientificos/ed_08/pdf/rafael_vitti.pdf www.ufpa.br/rcientifica/artigos_cientificos/ed_08/pdf/rafael_vitti.pdf. Acessado em 18/05/2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo, 2002.

NASCIMENTO, U. M.; BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Caracterização Físico-química e térmica do biodiesel metílico de pequi (*Caryocar Coriaceum* seed oil). Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2007.

OSTROWSKA-LIGEZA, E., BEKAS, W., KOWALSKA, D., LOBACZ, M., WRONIAK, M., KOWALSKI, B. Kinetics of commercial olive oil oxidation: Dynamic differential scanning calorimetry and Rancimat studies 112, 268-274, 2010.

Pardaul, J. J. R., Souza, L. K. C., Molfetta, F. A., Zamian, J. R., Rocha Filho, G. N., Costa, C.E.F. da. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5873–5877.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, v. 29, p. 755, 2006.

RODRIGUES e MARCHETTO. Análises Térmicas. Caracterização de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdfwww.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf. Acessado em 02/01/2010.

SANTOS, J. R. de J. BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias, 2008. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 2008.

Santos, J.C.O., Santos, I.M.G., Souza, A.G., Prasad, S., Santos, A.V., 2002. Thermal

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199-210, **1998**.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

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

SHEN, L. ALEXANDER, K. S. A Thermal analysis study of long chain fatty acids. *Thermochim. Acta*, v. 340, 1999.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5^a ed Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, IL: AOCS, 17, 1995.

Souza, A.G., Santos, J.C.O., Conceição, M.M., Silva, M.C.D., Prasad, S., 2004. A SRIVASTAVA, A. PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. v. 4, (2000), p. 111-133, 2000,

stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. *Journal of Food Science* 67, 1393–1398.

SUAREZ, P. A. Z. *et al* *Quím. Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETIL, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLT, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica, *Química Nova*, v. 30, p. 667, 2007.

Thermal stability studies of some cerrado plant oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87, 645–648.

thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical*

VASUDEVAN, P.T.; FU, B. Environmentally Sustainable Biofuels: Advances in Biodiesel Research. *Waste and Biomass Valorization*, v.1, p. 47–63, **2010**.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, v. 84, p. 943, 2005.