

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL POR MEIO DE
TÉCNICAS CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS

WELLINGTON DA COSTA SILVA

UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Dezembro de 2015

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS

WELLINGTON DA COSTA SILVA

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais”.

Orientadora: Prof^a. Dr(a) Maria Priscila Pessanha de Castro

Co-orientador: Prof. Dr. Victor Haber Perez

UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Dezembro de 2015

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS

WELLINGTON DA COSTA SILVA

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais”.

Aprovada em 14 de dezembro de 2015.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Diogo Viola de Nadai – IFF/campus Guarus

Prof. Dr. Helion Vargas – UENF

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel – UENF

Prof. Dr. Victor Haber Perez - UENF (Co-orientador)

Prof. Dr. (a) Maria Priscila Pessanha de Castro – UENF (Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me amparar em todos os momentos e me dar força para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Darci da Silva Santos e Regina Lúcia da Costa Silva, por me ensinarem princípios de ética e de cidadania que me direcionaram até esse momento.

A minha esposa, Gisele Silva Ramos da Costa, pelo apoio incondicional, e minha filha, Yasmin Silva Ramos da Costa, que mesmo tão pequena, me anima com seu sorriso inocente.

À professora Dr^a. Maria Priscila Pessanha de Castro (orientadora) e ao professor Dr. Victor Haber Perez (co-orientador) por acreditarem em mim, por me mostrarem o caminho da ciência, por serem exemplos de profissionais e que sempre farão parte da minha vida.

A todos os meus amigos e familiares pela boa convivência e por sempre me incentivarem.

Aos colegas de Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) e da Engenharia de Alimentos, que não me arriscarei em citar nomes, pois poderia ser injusto, caso me esquecesse de alguém, porém serei eternamente grato a todos por todas as vezes em que me ajudaram.

Aos órgãos que financiaram esta dissertação: Capes, Cnpq e Faperj.

ÍNDICE

RESUMO.....	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	4
1.2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE O BIODIESEL E A ESTABILIDADE OXIDATIVA	12
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	21
4.1. TÉCNICAS CONVENCIONAIS E NÃO CONVENCIONAIS.....	21
4.2. MEDIDA DA DENSIDADE E VISCOSIDADE.....	21
4.3. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).....	23
4.4. MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	27
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV/VIS)	27
4.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA (FA).....	29
4.7. ESPECTROSCOPIA DE RMN ¹ H	30
4.8. TÉCNICA ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA-TG E CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL-DSC).....	32
4.9. TÉCNICA FOTOPIROELÉTRICA	34
4.10. TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA (LT).....	36
4.10.1 MODELO MATEMÁTICO ABERRANTE DA TÉCNICA LT NO MODO DESCASADO.....	38
CAPÍTULO 5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43

5.1. MATERIAIS	43
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DE BIODIESEL	43
5.3. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO BIODIESEL.....	44
5.4. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
5.4.1. MEDIDA DA DENSIDADE, VISCOSIDADE	46
5.4.2. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA (CG/MS).....	47
5.4.3. CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO	47
5.4.4. MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	48
5.4.5. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV/VIS)	48
5.4.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA (FA).....	48
5.4.7. ESPECTROSCOPIA DE RMN ¹ H.....	49
5.4.8. TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	49
5.4.9. CONFIGURAÇÃO DA TÉCNICA FOTOPIROELÉTRICA	49
5.4.10. CONFIGURAÇÃO DA TÉCNICA LENTE TÉRMICA (LT)	50
CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL.....	54
6.1. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO BIODIESEL.....	54
6.1.2. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA – (CG/MS).....	56
6.1.3. CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO	59
6.1.4. MEDIDAS DA ESPECTROSCOPIA DE RMN ¹ H.....	61
6.1.5. MEDIDAS DE VISCOSIDADE.....	69
6.1.6. MEDIDA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	72
6.1.7. MEDIDAS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	74

6.1.8. MEDIDAS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA E UV-VISÍVEL.....	77
6.1.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	84
CAPÍTULO 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA ESTABILIDADE DA DIFUSÃO DO CALOR VARIANDO A TEMPERATURA.....	92
7.1. MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	92
CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES	103
APÊNDICE A. RESOLUÇÃO DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008	106
APÊNDICES B. MODELO MATEMÁTICO ABERRANTE DA TÉCNICA LT NO MODO DESCASADO.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Transesterificação de triglicerídeo com álcool.	13
Figura 3.2. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no brasil. ...	14
Figura 3.3. Estrutura das posições alílicas e bis-alílicas.	16
Figura 3.4. Mecanismo de oxidação do biodiesel.....	17
Figura 3.5. Mecanismo de auto-oxidação no linoleato de alquila.	18
Figura 3.6. Mecanismo geral da ação dos antioxidantes.	20
Figura 4.1. Tipos de viscosímetros rotacionais e tubulares.....	22
Figura 4.2. Separação e detecção dos componentes de uma mistura em cromatografia	24
Figura 4.3. Sistema cromatográfico para cromatografia gasosa:	25
Figura 4.4. Tipos de colunas capilares.	26
Figura 4.5. Desenho esquemático do espectrofotômetro de duplo feixe separados no tempo.....	28
Figura 4.6. Desenho esquemático de um corte transversal em seção reta da célula fotoacústica aberta.....	30
Figura 4.7. Esquema representativo dos elementos básicos do espectrômetro de ressonância magnética nuclear básico.	31
Figura 4.8. Esquema representativo de um analisador térmico.	33
Figura 4.9. Geometria da configuração standard da PPE ou SPPE.....	34
Figura 4.10. Geometria da configuração inversa da PPE.	35
Figura 4.11. Formação da lente térmica na amostra.Fonte.....	36
Figura 4.12. Variação do índice de refração em função da temperatura.....	37
Figura 4.13. Esquema da configuração de feixe duplo de modo descasado. ...	37
Figura 4.14. Curva típica do sinal de LT divergente.	42
Figura 4.15. Curva típica do sinal de LT convergente.....	42
Figura 5.1. Esquema do estudo da estabilidade oxidativa.	45
Figura 5.2. Esquema do estudo da difusividade térmica em um controle de temperatura.....	46
Figura 5.3. Esquema experimental da técnica de LT.	50
Figura 5.4. Sinal de lente térmica do biodiesel de soja na $P = 7,6$ mW, e a intensidade do sinal de LT em função da potência.	51
Figura 5.5. Desenho esquemático das distâncias focais.....	52

Figura 6.1. Cromatograma dos ácidos graxos do biodiesel de soja: (1) 16:0; (2) 18:2; (3) 18:1; (4) 18:3; (5) 18:0.	56
Figura 6.2. Cromatograma dos ácidos graxos do biodiesel de soja em 0 e 7 semanas de exposição à radiação UV:	59
Figura 6.3. Espectro de RMN ¹ H para o biodiesel de soja.	63
Figura 6.4. Estrutura do éster linoleico em função dos picos detectados no espectro de RMN ¹ H.....	64
Figura 6.5. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ¹ H do BS-CNTP.	65
Figura 6.6. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ¹ H do BS-150 °C.	65
Figura 6.7. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ¹ H do BS-UV.	66
Figura 6.8. Compostos formados no BS-CNTP.....	67
Figura 6.9. Compostos formados no BS-150°C.	68
Figura 6.10. Compostos formados no BS-UV	68
Figura 6.11. Espectro de absorção do biodiesel de soja.....	77
Figura 6.12. Espectro de absorção UV/Vis do BS-150 °C.....	79
Figura 6.13. Espectro de absorção fotoacústico do BS-150 °C (a) e BS-UV (b).	80
Figura 6.14. Espectro de absorção UV/Vis do BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV.	82
Figura 6.15. Curvas de TG e DTG do biodiesel de soja.....	85
Figura 6.16. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-CNTP.	88
Figura 6.17. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-150 °C.	89
Figura 6.18. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-UV.	90
Figura 6.19. Valores das difusividades térmicas para o BS-CNTP (a), BS-150 °C (b) e BS-UV (c).....	91
Figura 7.1. Cubeta de quartzo com fluxo em torno do compartimento da amostra.	93

Figura 7.2. Índice de refração em função da temperatura do biodiesel.....	97
Figura 7.3. Difusividade térmica em função do índice de iodo.	100
Figura 7.4. Difusividades térmicas com os aumentos das temperaturas para diversos tipos de biodieseis.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Trabalhos científicos sobre a degradação oxidativa do biodiesel....	6
Tabela 6.1. Resultados da análise de densidade e viscosidade cinemática para o BS-150 °C, BS- CNTP e BS-UV.....	55
Tabela 6.2. Resultados da Composição percentual (%) do BS-150 °C, BS-CNTP e BS-UV.	55
Tabela 6.3. Composição percentual (%) do BS-CNTP em função do tempo de degradação	57
Tabela 6.4. Composição percentual (%) do BS-150 °C em função do tempo de degradação.	57
Tabela 6.5. Composição percentual (%) do BS-UV em função do tempo de degradação	58
Tabela 6.6. Valores do índice de iodo do BS-CNTP.	60
Tabela 6.7. Valores do índice de iodo do BS-150 °C	60
Tabela 6.8. Valores do índice de iodo do BS-UV.	61
Tabela 6.9. Valor da intensidade relativa de cada tipo de hidrogênio em função do tempo de exposição à radiação UV.....	67
Tabela 6.10. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-CNTP.	70
Tabela 6.11. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-150 °C.	70
Tabela 6.12. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-UV. .	71
Tabela 6.13. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-CNTP.	72
Tabela 6.14. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-150 °C.	73
Tabela 6.15. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-UV.	73
Tabela 6.16. Valores das difusividades térmicas para o BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV.	74
Tabela 6.17. Valores das medidas de efusividade e condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica do BS-150 °C.	76

Tabela 6.18. Valores das áreas do espectro de Absorção Fotoacústico do BS-150 °C.	81
Tabela 6.19. Valores das medidas de difusividade térmica e a intensidade máxima da banda de absorção em 235 nm do BS-UV.	83
Tabela 6.20. Valores das temperaturas dos picos da curva DSC do biodiesel de soja antes de degradar.....	87
Tabela 7.1. Resultados das análises da densidade e viscosidade cinemática para os biodieseis.....	93
Tabela 7.2. O sinal de θ/P em função da temperatura.	96
Tabela 7.3. Resultados das análises da transmitância para os biodieseis.	98
Tabela 7.4. Resultados das medidas de difusividade térmica dos biodieseis.	98
Tabela 7.5. Medidas de densidade dos biodieseis medidos através do método picnométrico.....	99

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível renovável, biodegradável e alternativo ao óleo diesel. No entanto, este é mais suscetível à oxidação quando submetido à presença de ar, devido às insaturações presentes nas cadeias de ácidos graxos, sendo intensificado na exposição de calor, radiação UV, umidade e metais. Dessa forma, para garantir um combustível alternativo de qualidade, faz-se necessário estudos que possam contribuir para compreensão do processo oxidativo do biodiesel e as influências em suas propriedades.

Realizamos um estudo da degradação oxidativa submetendo o biodiesel de soja em condições normais de temperatura e pressão (BS-CNTP), temperatura de 150° C (BS-150 °C) e à radiação ultravioleta (BS-UV).

A cromatografia gasosa identificou reduções nos compostos insaturados C18 e o aumento do C16 presentes no biodiesel. Resultados do espectro de RMN ¹H apresentam reduções nas intensidades 2,8 ppm (bis-alílica), 2,1 ppm (alílicas) e 5,3 ppm (olefínicas). O sinal 2,8 ppm confirma a perda do hidrogênio, o que contribui para o rearranjo da estrutura para formar os dienos e trienos conjugados que estão relacionados com as alterações das bandas de absorções em aproximadamente 235 e 275 nm atribuídas aos dienos conjugados e trienos conjugados, respectivamente, e analisados pela espectroscopia UV/Vis, a banda 275 nm também foi observada na espectroscopia fotoacústica. Essas alterações nos biodieseis têm relação com a redução no valor do índice de iodo, variações nas propriedades térmicas e o aumento da viscosidade e do índice de refração para todas as condições.

As curvas da análise termogravimétrica apresentaram aumento nas etapas de degradação para todas as condições, quando comparado com o biodiesel não degradado.

As medidas das difusividades térmicas, usando a técnica de lente térmica, foram sensíveis nas detecções das alterações nas composições dos biodieseis degradados e submetidos ao aumento da temperatura.

PALAVRAS CHAVES: Biodiesel, Viscosidade, índice de refração, cromatografia gasosa, Lente térmica, fotopirolétrica, TG, DSC, RMN, espectroscopia de absorção FA e UV/Vis.

Abstract

Biodiesel is renewable, biodegradable and alternative fuel than diesel oil. However is more sensitive to oxidation when submitted the presence of air, due unsaturation present in the fatty acid chains it is intensified in heat, UV radiation, moisture and metals exposure. For this reason, further studies are necessary to understand of oxidative biodiesel process and influences their properties.

We conducted a study of oxidative degradation submitted soybean biodiesel at temperature and pressure normal, Temperature at 150 °C and ultraviolet radiation conditions.

Gas chromatography has identified a reduction C18 and increase C16 unsaturated compounds of biodiesel. RMN ¹H spectrum results showed a reduction bis-allylic (2.8 ppm), allylic (2.1 ppm) and olefinic (5.3 ppm) positions. The signal 2.8 ppm confirmed loss of hydrogen, which contribute to structure rearrangement of dienes and trienes conjugated that are related with changes in absorption bands at 235 and 275 nm respectively, observed by UV/Vis and photoacoustic spectroscopy. These changes in biodieseis have relation with reduction in amount of iodine value, increased viscosity and refractive index and variations in thermal properties for all conditions.

The thermogravimetric analysis curves showed an increase in degradation steps for all conditions when compared with the non-degraded biodiesel. The measurements thermal diffusivity using thermal lens technique were sensitive detection and compositions changes of degraded biodiesel and submitted to increased temperature.

Keywords: Biodiesel, viscosity, refractive index, gas chromatography, thermal lens, photo pyroelectric, TG, DSC, RMN ¹H, FA and UV/Vis absorption spectroscopy

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais associados ao aquecimento global, devido à intensificação das emissões dos gases poluentes na atmosfera terrestre, são considerados como um dos maiores desafios a serem superados pela sociedade humana atualmente. (ASHRAFUL et al., 2014a; ESHTON; KATIMA; KITUYI, 2013; HOSSEINI; WAHID; AGHILI, 2013; KHOR; LALCHAND, 2014; KNOTHE, 2010; SEO; KIM, 2013; VALENTE et al., 2012). Dentre as diversas causas dessas emissões, destaca-se o uso dos combustíveis fósseis pelo setor de transporte que contribui para o aumento das emissões dos gases que intensificam o efeito estufa (ESHTON; KATIMA; KITUYI, 2013; SEO; KIM, 2013; TÜCCAR et al., 2014).

Uma alternativa para minimizar a atividade antropogênica seria a substituição do combustível fóssil por um combustível renovável (LEŠNIK et al., 2013; ROCHA et al., 2014). Neste contexto, os biocombustíveis se apresentam como alternativa muito atrativa. Nesta perspectiva, o biodiesel tem se destacado, uma vez que, pode ser utilizado no motor diesel e apresenta vantagens significativas para substituir o óleo diesel, principalmente por apresentar uma redução nas emissões dos gases de exaustão como: dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos (HC) e enxofre (AZHAR KHAN et al., 2014; KUMAR; MISHRA, 2012; ÖZENER et al., 2014), e alguns trabalhos relataram a redução no NO_x (MCCORMICK; ROSS; GRABOSKI, 1997), além de apresentar excelente lubrificidade (ÖZENER et al., 2014; RAJASEKAR; SELVI, 2014; TÜCCAR et al., 2014).

Por outro lado, uma das preocupações atuais em relação ao biodiesel é garantir o fornecimento de um produto de qualidade no mercado, uma vez que, no caso do Brasil, o transporte rodoviário é a principal via de escoamento de mercadorias. Por essa razão, todo biodiesel, de origem nacional ou importado, a ser comercializado em território brasileiro ou que seja adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel, deve atender as especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível). Essas particularizações serão empregadas mediante as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais, como a

americana ASTM (American Society for Testing and Materials), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização - CEN (Comité Européen de Normalisation) (LÔBO et al., 2009).

A importância de tais normas se deve ao fato de que essas especificações estabelecem os parâmetros de qualidade do biodiesel de acordo com as faixas de valores das propriedades, por exemplo, de densidade, viscosidade, estabilidade oxidativa, entre outras propriedades (CONCEIC et al., 2007), além de determinar os valores aceitáveis de impurezas que podem estar presentes no biodiesel (KNOTHE, 2010)(KNOTHE et al., 2006). Dessa forma, tanto as impurezas como as propriedades, fora dos limites permitidos pela ANP, podem induzir mudanças das propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, na qualidade do biodiesel causando erosão ou mesmo falhas dos componentes de injeção de combustível no motor diesel (PNPB, 2009).

Embora tenhamos a existência desses métodos de especificação do biodiesel, tem-se o interesse no desenvolvimento de técnicas novas ou o aperfeiçoamento das já existentes e que tenham a capacidade de certificar a qualidade do biodiesel (B100) ou de suas misturas com o óleo diesel (BXX). Dentre esses aspectos, podemos destacar as técnicas fototérmicas que têm revelado informações importantes sobre as características físico-químicas dos materiais, podendo ser usadas para determinar, por exemplo, as propriedades térmicas de: difusividade térmica (α); efusividade térmica (ϵ), condutividade térmica (k), a capacidade térmica por unidade de volume (ρc) e grupos funcionais das moléculas (CASTRO et al., 2005; GUIMARÃES et al., 2011; MACHADO et al., 2012; RAMÍREZ VERDUZCO, 2013; VENTURA et al., 2013). Dessa forma, certamente poderão se tornar uma via adicional para caracterizar o biodiesel.

Neste trabalho, avaliaremos o grau de degradação do biodiesel através de técnicas convencionais e não convencionais, com a finalidade de estabelecer correlações com a composição química do biodiesel submetido a diversas situações. Portanto, no capítulo 2, apresentaremos uma revisão bibliográfica sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel. No capítulo 3, serão descritos fundamentos teóricos sobre o biodiesel e a estabilidade oxidativa. No capítulo 4, apresentaremos as técnicas e aparelhos utilizados. No capítulo 5, são descritos os procedimentos experimentais adotados para a produção e caracterização do

biodiesel. No capítulo 6, serão apresentados os resultados da estabilidade oxidativa. No capítulo 7, serão apresentados discussões e resultados sobre a estabilidade térmica e, finalmente, no capítulo 8, será apresentada a conclusão.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Analisar a estabilidade do biodiesel através das técnicas convencionais e não convencionais.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar as propriedades térmicas de difusividade e efusividade através da técnica de lente térmica e fotopiroelétrica, respectivamente;
- Determinar densidade, viscosidade e o índice de refração;
- Avaliar os grupos funcionais das moléculas do biodiesel usando a espectroscopia de absorção fotoacústica e a espectroscopia de absorção ultravioleta e visível;
- Determinar os ácidos graxos presentes no biodiesel utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa (CG);
- Avaliar a perda de massa em função da temperatura por meio das análises de termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Determinar os hidrogênios nos grupos metílicos do biodiesel usando a Ressonância Magnética Nuclear ^1H .

2. Revisão Bibliográfica

A degradação oxidativa é uma propriedade fundamental para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que, o biodiesel é mais suscetível à oxidação quando comparado ao óleo diesel na presença de ar, devido às insaturações presentes nas cadeias de ácidos graxos, essa oxidação pode ser intensificada quando submetida ao calor, radiação UV, umidade e metais (KIVEVELE; HUAN, 2015)(CANDEIA et al., 2009).

Dessa forma, tem-se direcionado estudos que possam compreender e melhorar a estabilidade do biodiesel, já que são fundamentais para determinar: Estabilidade ao armazenamento, que está relacionada diretamente com a temperatura e o período de estocagem; Estabilidade Oxidativa, onde os biodieseis permanecem estocados por curtos períodos e em temperaturas maiores que a de armazenamento; e a Estabilidade Térmica, que se refere às condições de temperaturas superiores a 100 °C, por exemplo, nos motores dos automóveis (DANTAS et al., 2007, 2011; YAAKOB et al., 2014).

Na Tabela 2.1, destacamos alguns trabalhos recentes que têm sido empregados com a finalidade de minimizar o problema da degradação oxidativa do biodiesel.

A estabilidade ao armazenamento em baixas temperaturas tem demonstrado que o biodiesel se deteriora e, conseqüentemente, induz alterações nas suas propriedades físico-químicas. A degradação oxidativa do biodiesel na temperatura de 15 °C em presença de ar e luz provoca o aumento nos valores de peróxido, índice de acidez e viscosidade, além da redução do valor do período de indução e ainda provocar alterações nos compostos de ácidos graxos (BERRIOS et al., 2012; PINTO et al., 2014). Esse comportamento é reproduzido quando se eleva a temperatura de armazenamento para 25 °C (ambiente) e 40 °C, no entanto, as variações das propriedades são mais acentuadas (KOVÁCS et al., 2015; YANG et al., 2015).

Tabela 2.1. Trabalhos científicos sobre a degradação oxidativa do biodiesel

Tipo de amostra	Tipo de degradação	Técnicas e propriedades	Observação	Referência
Biodiesel soja e canola e suas blends B20	Temperatura de 15 e 40 °C, exposto ao ar e luz durante 12 meses.	Período de indução, índice de acidez e a composição de ácidos graxos.	Adição de impurezas de água, cobre e água+cobre.	(YANG et al., 2014)
Biodiesel de amendoim	Temperatura ambiente, em recipientes fechado e abertos.	Cromatografia gasosa (CG-MS), Calorímetro Diferencial de Varredura (P-DSC) e o rancimat.	Extratos de etanol de chá verde (EEGT), e os antioxidantes comerciais, α -tocoferol e TBHQ.	(PINTO et al., 2014)
Biodiesel de soja	Armazenado em frasco de vidro escuro de 100 mL, na temperatura de 25 °C durante 180 dias.	Período de indução; índice de iodo, peróxido, acidez e viscosidade.	Antioxidantes naturais (curcumina e beta-caroteno).	(DE SOUSA et al., 2014)
Biodiesel de cróton e moringa	Temperatura de 25 °C durante 6 meses, em garrafas de plásticos abertas e fechadas.	Rancimat.	Antioxidantes (PY e PG) e metais (Fe, Ni, Mn, Co e Cu).	(KIVEVELE; HUAN, 2015)
Biodiesel de girassol, colza, palma amendoim, gergelim, uva, milho, soja, pinhão manso, oliva, óleo de fritura e gordura bovina e suína	Temperatura de 40 °C durante 100 dias, em frascos fechados e colocados em lugares escuros.	Rancimat, APE, BAPE e OX.	Adição do antioxidante (TBHQ) no biodiesel de palma, oliva, soja e pinhão manso.	(PULLEN et al., 2015)
Biodiesel comercial	Armazenamento em aço de carbono e em temperatura ambiente.	Índice de acidez, teor de água, composição de ácidos graxos e análise microbiológico.	-----	(KOVÁCS et al., 2015)
Biodiesel de palma, pinhão manso e coco, e o B40 da palma e pinhão manso	Temperatura de 25 °C durante 12 semanas, em recipientes fechados de vidro.	Densidade, viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez.	-----	(ASHRAFUL et al., 2014b)
Biodiesel palma, pinhão manso, coco e suas blends B20	Temperatura ambiente, em aproximadamente 26 °C.	Período de indução.	-----	(SHAHABUDDIN et al., 2012)
Biodiesel de girassol e fritura	Temperatura de 15 e 45 °C, durante 6 meses.	Viscosidade, índice de acidez, peróxido e	Armazenadas em vidro e aço inoxidável.	(BERRIOS et al., 2012)

		composição dos ácidos graxos.		
Biodiesel soja	Temperatura de 80, 100 e 120 °C durante 24 h	Termogravimétrica (TGA), viscosidade cinemática, espectroscopia UV e ressonância magnética nuclear.	Variando à área de exposição ao ar, cujos diâmetros foram de 50, 90 e 140 mm.	(VEGA-LIZAMA et al., 2015)
Biodiesel de moringa e suas blendas (B5, B10, B20, B40, B60 e B80)	Rampa de temperatura até 600 °C.	Termogravimétrica (TGA) e Rancimat.		(SALAHDELDEEN et al., 2015)
Biodiesel de pinhão-manso	Temperatura 110 °C.	Rancimat.	Antioxidante (PY, TBHQ, GP eBHT)	(SULISTYO; ALMEIDA; DIAS, 2015)
Biodiesel de Karanja, Neem e Pinhão-manso	Temperatura a 110 °C.	Rancimat.	Antioxidantes (BHT, BHA, TBHQ E PG).	(AGARWAL; KHURANA; DHAR, 2015)
Biodiesel de canola e gordura suína	Temperatura 110 °C.	Rancimat.	Estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e cromatografia gasosa.	(HONG; LEE; LEE, 2015)
Biodiesel comercial		Rancimat e espectroscopia dielétrica.		(ESKINER et al., 2015)
Biodiesel de Colza	Temperatura 110 °C.	Rancimat e CG.	—	(FLITSCH et al., 2014)
Biodiesel soja, milho, girassol, colza e comercial	Temperatura de 140 a 180°C.	Rancimat e a espectroscopia de infravermelho.		(VIEIRA; PASQUINI, 2014)
<p>BHT=2,6-di-terc-butil-fenol-4-metil BHA= 2-terc-butil-4-metoxifenol TBHQ= 2-terc-butil-hidroquinona PY= 1,2,3 benzeno tri-hidroxi PG= 3,4,5-tri hidroxi ácido benzoico APE = posição alílica (Allylic Position Equivalent) BAPE= posição bis-alílica(Bis-allylic Position Equivalent) OX= oxidabilidade</p>				

Embora as condições de estocagens possam influenciar diretamente na estabilidade do biodiesel, a adição de antioxidantes desempenha um papel importante na estabilidade a longo prazo.

Kivevele et al. (KIVEVELE; HUAN, 2015) analisaram o biodiesel de cróton e moringa na temperatura entre 20 e 25 °C, em garrafas plásticas translúcidas abertas e fechadas, e observaram que a estabilidade de armazenamento pode ser melhorada com a adição de antioxidantes PY (1,2,3 benzeno tri-hidroxi) e PG (3,4,5-tri hidroxi ácido benzóico), que induz uma redução na variação da viscosidade. A estabilidade ao armazenamento em 25 °C, quando adicionados antioxidantes naturais (curcumina e beta-caroteno), possibilitou que as permanências dos valores do índice de iodo, peróxido, viscosidade, índice de acidez e o período de indução estivessem dentro do aceitável ao longo dos 180 dias de armazenamento (DE SOUSA et al., 2014). Uma outra alternativa para aumentar o tempo de estocagem do biodiesel é a adição de blends com óleo diesel, pois menores concentrações de ésteres ou a presença dos antioxidantes presentes no óleo contribuem para uma maior estabilidade (ASHRAFUL et al., 2014b).

A estabilidade oxidativa e térmica do biodiesel de soja a 80, 100 e 120 °C evidenciou que a oxidação é bem mais agressiva para temperaturas maiores. O resultado termogravimétrico (TGA) apresentou um aumento da massa residual, devido a presença dos compostos de maiores pesos moleculares (peróxido e hidroperóxidos e polímeros) formados durante a degradação, que foram confirmados pelas alterações das ligações nas posições alílicas e bis-alílicas dos ácidos graxos através da espectroscopia de ressonância nuclear e de absorção ultravioleta (VEGA-LIZAMA et al., 2015). Resultados semelhantes foram obtidos para a estabilidade térmica dos biodieseis de soja, milho, girassol, colza e comercial na temperatura de 140 a 180 °C analisados pela espectroscopia infravermelho próximo, que investigaram a formação do hidroperóxido durante a degradação (VIEIRA; PASQUINI, 2014).

As formações desses compostos estão relacionados, principalmente, às composições dos ésteres poli-insaturados, que são mais suscetíveis às oxidações do que os ésteres saturados e monoinsaturados (KHOR; LALCHAND, 2014). Flitsch et al. (FLITSCH et al., 2014) observaram que durante a estabilida

térmica a 110 °C, o biodiesel sofre grandes alterações na cadeia de ácidos graxos insaturados com 18 carbonos determinados pela cromatografia gasosa. Essas variações iniciavam-se na primeira meia hora, porém, depois de 18 h o C18:3, e de 24 h o C18:2 não eram identificados. Ao longo do tempo de degradação do biodiesel, observaram o surgimento de dois epóxidos que são formados pelo processo de decomposição.

Embora possamos avaliar a degradação oxidativa em diversas temperaturas, a mais empregada é a 110 °C, por ser a temperatura determinada por norma para avaliar a estabilidade oxidativa através do período de indução pelo método rancimat (HONG; LEE; LEE, 2015). Esse estudo tem comprovado que, dependendo da matéria-prima utilizada para produção do biodiesel, esta apresentará uma baixa estabilidade térmica 110 °C (PULLEN et al., 2015). No entanto, como mencionado acima, esse problema pode ser minimizado ou resolvido pela adição de antioxidantes ou blendas (AGARWAL; KHURANA; DHAR, 2015; SULISTYO; ALMEIDA; DIAS, 2015). Entretanto, o método rancimat não é capaz de avaliar toda a complexidade da degradação oxidativa do biodiesel, por exemplo, e não é sensível à detecção de água (degradação oxidativa por hidrólise) (YANG et al., 2014).

Desse modo, têm sido empregadas outras técnicas para a caracterização da estabilidade de armazenamento, oxidativa e térmica do biodiesel, por exemplo, espectroscopia dielétrica, calorimetria diferencial de varredura, cromatografia gasosa, espectroscopia ultravioleta, entre outras (ESKINER et al., 2015; PINTO et al., 2014).

Portanto, faz-se necessário a utilização de outras técnicas que possam contribuir para a avaliação das propriedades do biodiesel durante a degradação oxidativa. Nesse contexto, podemos empregar as técnicas fototérmicas, que têm se demonstrado sensíveis na caracterização de amostras com baixo coeficiente de absorção, por exemplo, materiais transparentes. As técnicas convencionais têm apresentado discrepância nas suas medidas, devido à ausência de sensibilidade para medidas com coeficiente de absorção menores que 10^{-4}cm^{-1} , uma vez que, geralmente são limitadas pela reflexão e espalhamento da luz. No entanto, as técnicas fototérmicas são independentes do espalhamento e reflexão de luz, já que, dependem apenas do efeito causado pela energia absorvida e sua

transformação em calor. Um exemplo é a técnica fototérmica de Lente Térmica que apresenta uma sensibilidade para medidas de amostras líquidas com coeficiente de absorção de aproximadamente 10^{-8}cm^{-1} (Cruz et al., 2008). Dessa forma, as técnicas fototérmicas se apresentam como alternativas que podem ser utilizadas para a caracterização do biodiesel, revelando informações importantes sobre os processos físico-químicos dos biodieseis (CASTRO et al., 2005).

A técnica fototérmica da fotopiroelétrica (PPE) em diferentes configurações tem sido empregada para caracterizar o biodiesel. Machado et al. (MACHADO et al., 2012) utilizaram a configuração padrão e a inversa na determinação da difusividade e efusividade térmica, respectivamente, do biodiesel e das oleaginosas que as originam, permitindo observar que os óleos possuem valores um pouco mais elevados da difusividade e efusividade térmica do que o biodiesel. Esse grupo também apresentou um trabalho na determinação da difusividade e efusividade térmica em misturas de diesel/biodiesel, onde observaram um aumento no valor da difusividade térmica com a adição do biodiesel no diesel (GUIMARÃES et al., 2012).

A espectroscopia de absorção UV/Vis que, segundo Dantas et al. (DANTAS et al., 2011), é uma ferramenta importante para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que, acontecem absorções nas bandas 232 e 272 nm; eles atribuíram essas bandas as ligações duplas e grupos carbonila. Chuck et al. (CHUCK et al., 2012) observaram que as bandas de absorção eram intensificadas nos picos em 245 e 275 nm à medida em que eram degradados; eles atribuíram isso aos dienos conjugados e cetonas, também afirmaram que o espectro de UV/Vis parece ser útil se for usado como um sistema de alerta precoce para a degradação.

A espectroscopia de lente térmica (LT) tem sido empregada na caracterização do biodiesel e misturas de biodiesel/diesel na medição das propriedades térmicas de difusividade térmica. Castro et al. (CASTRO et al., 2005) obtiveram bons resultados na caracterização de diversas fontes de biodiesel de soja, mamona, girassol e nabo produzidos na rota etílica e metílica, sugerindo que este estudo abre uma interessante área na análise do comportamento térmico do biodiesel. Ventura et al. (VENTURA et al., 2012a) observaram que os valores de difusividades térmicas obtidos por meio da técnica

de lente para o óleo diesel é aproximadamente 31% maior do que para o biodiesel. Silva, et al. (2014) observaram que os biodieseis provenientes de gordura animal apresentam difusividades térmicas maiores do que das oleaginosas. Esta tendência pode estar relacionada ao fato de que os biodieseis de gordura animal possuem cadeias de carbono maiores do que os biodieseis derivados de plantas e, também, devido ao número de ligações duplas na cadeia. Ele ressaltaram que a difusividade térmica obtidas através de diferentes fontes seguem uma dependência inversamente proporcional com o índice de iodo, além de determinar o número de Prandtl de diversas oleaginosas e seus respectivos biodieseis (SILVA et al., 2014).

Diante do exposto, torna-se de extrema relevância o desenvolvimento e a utilização de técnicas sensíveis, capazes de caracterizar o biodiesel para avaliar suas propriedades. Desta forma, neste trabalho avaliaremos a estabilidade do biodiesel por meio de técnicas convencionais e não convencionais.

3- Fundamentos teóricos sobre o biodiesel e a estabilidade oxidativa

O biodiesel pode ser definido como sendo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, podendo ser produzido a partir da reação com um álcool, geralmente, de cadeia curta como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador de base forte como hidróxido de sódio ou potássio; este método de produção é conhecido como transesterificação (MANRÍQUEZ-RAMÍREZ et al., 2013; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013; RAMEZANI; ROWSHANZAMIR; EIKANI, 2010).

Além da transesterificação, existem mais três processos que são utilizados frequentemente para produção dos biocombustíveis usando essas matérias primas, que são: microemulsão, craqueamento ou pirólise e a diluição no óleo diesel. Na microemulsão ocorre a diluição do óleo em álcool ao adicionar compostos anfílicos que melhora a solubilidade da mistura (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). A pirólise ou craqueamento é um processo de refino de óleos e gorduras que consiste na quebra das moléculas dos triglicerídeos em altas temperaturas (acima de 350 °C), na presença ou ausência de catalisador, formando uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Entretanto, os produtos obtidos nesses processos não são denominados biodiesel, uma vez que, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Brasil), pela portaria nº. 7/2008, o biodiesel é um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”. Desses processos apresentados, a transesterificação é a única reação que resulta no biocombustível denominado biodiesel, e que são designados B100 (100% de biodiesel) (“ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis .”, 2015)

Atualmente o processo de transesterificação vem apresentando maior destaque (MORADI; DEGHANI; GHANEI, 2012). Neste processo, o óleo é usado como matéria-prima e essa conversão tem como objetivo diminuir as diferenças dessas características físico-químicas do óleo em comparação ao

diesel (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; MANDOLESI DE ARAÚJO et al., 2013).

A transesterificação dos óleos vegetais resulta em redução da densidade em relação ao respectivo óleo vegetal; redução da viscosidade, enquadrando-se dentro da especificação do óleo diesel, devido aos produtos com menor peso molecular, embora seja mantida a estrutura original dos ácidos graxos; entre outros (HOEKMAN et al., 2012; JAIN; SHARMA, 2011).

Durante o processo de transesterificação, a molécula de triglicerídeos é quebrada e convertida em moléculas menores (Figura 3.1).

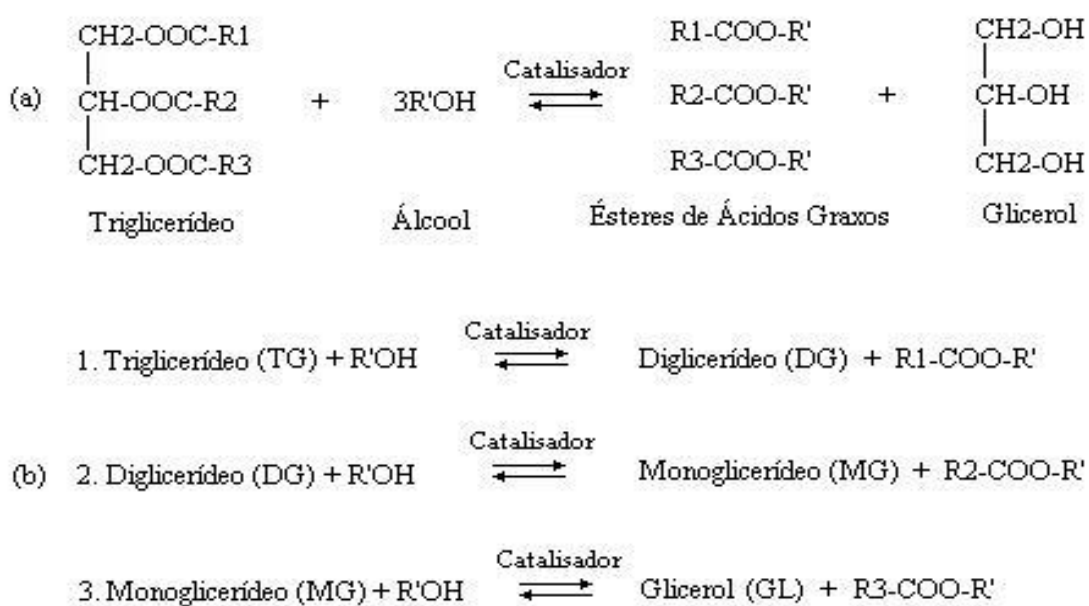


Figura 3.1. Transesterificação de triglicerídeo com álcool.

(a) equação genérica; (b) três reações consecutivas e reversíveis R1, R2, R3 e R' representam grupos alquila.

Esse processo consiste em consecutivas reações reversíveis. Na primeira etapa, ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos que, por sua vez, são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. As cadeias de ácidos graxos (R1, R2 e R3) presentes nos triglicerídeos podem ser do mesmo tipo ou

diferentes (CHOUHAN; SARMA, 2011; JAIN; SHARMA, 2011; SHAHID; JAMAL, 2011).

Podemos observar na figura 3.1 que as cadeias de ácidos graxos presentes no biodiesel dependerão do óleo vegetal ou da gordura animal utilizada para produzi-lo. No Brasil, a maior parte da produção está fundamentada na oleaginosa de soja que é responsável por aproximadamente 72% (Figura 3.2), enquanto dos outros 28%, 22% é derivado da gordura bovina, que é menos suscetível à oxidação quando armazenado (“ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis”, 2015). Essas matérias-primas variam de acordo com a disponibilidade de óleo vegetal/animal de cada país.

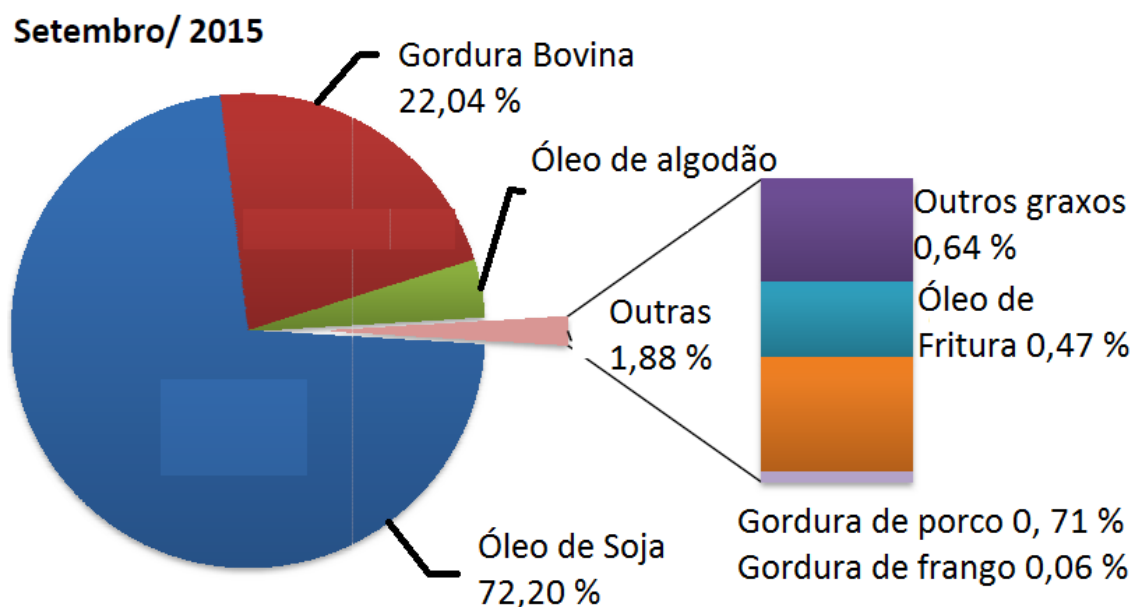


Figura 3.2. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. (ANP, 2015)

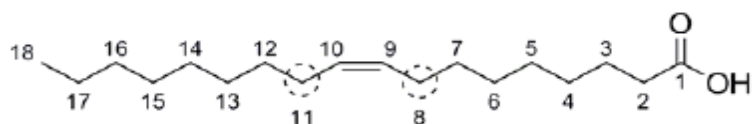
Esses ácidos graxos derivados dos triglicerídeos podem ser formados por cadeias de hidrocarbonetos sem ligação dupla ou com uma ou mais ligações duplas. Essas insaturações nas cadeias dos ácidos graxos do biodiesel são determinantes para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, que é fundamental para determinar o período e a temperatura de armazenamento, que é um fator de qualidade do biocombustível (IMAHARA et al., 2008; LEAL, 2008; WESTBROOK et al., 2013).

A estabilidade e mecanismo de oxidação do biodiesel é um processo que depende da natureza do óleo vegetal e/ou da gordura animal utilizada para produzir o biodiesel; como as cadeias de ácidos graxos não são alteradas durante o processo químico de transesterificação, a degradação de ambos serão similares (YAAKOB et al., 2014). As reatividades químicas em relação a suscetibilidade e degradação são determinadas principalmente pelas insaturações nas cadeias de ácidos graxos presentes no biodiesel na presença do ar, sendo intensificada quando exposto à luz, água, traços de metais e à temperatura. Esse processo procede a diferentes velocidades quando variam as quantidades de duplas ligações e suas posições na cadeia carbônica (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007a; SANTOS et al., 2014).

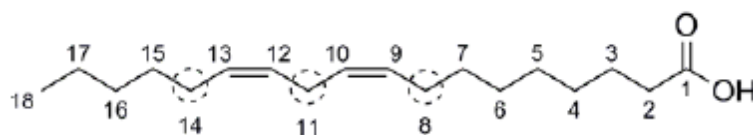
A oxidação pode ocorrer por processo hidrolítico na presença de água, que depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do biodiesel (DANTAS et al., 2007). Por essa razão, o biodiesel precisa atender às especificações da ANP, que determina que o volume de água dissolvido no biodiesel deve ser no máximo de 500 mg/kg (ANP, 2015).

A degradação também pode ser desencadeada pelos processos oxidativos de auto-oxidação ou foto-oxidação.

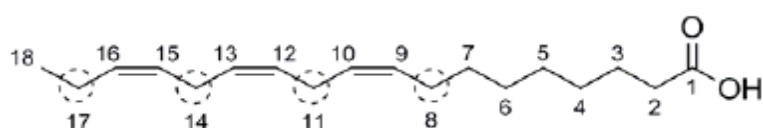
A auto-oxidação se inicia pelas ligações duplas na posição alílica (carbono vizinho da dupla ligação). No entanto, as posições bis-alílicas são mais suscetíveis à oxidação (figura 3.3). (LIN; ZHU; TAVLARIDES, 2013; MAIA et al., 2011; YAAKOB et al., 2014).



Ácido Oleico



Ácido linoleico



Ácido Linolênico

Figura 3.3. Estrutura das posições alílicas e bis-alílicas.

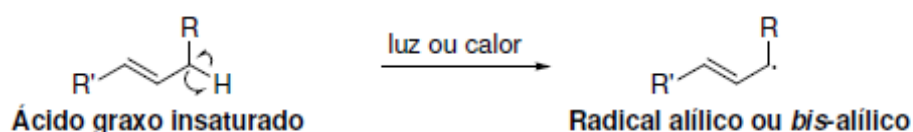
(YAAKOB et al., 2014).

O ácido linoléico pode gerar uma posição bis-alílica em C-11, devido às duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, por outro lado, o ácido linolênico pode gerar duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14, devido às duplas ligações em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, dessa forma a oxidação se inicia devido à facilidade que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias (DANTAS et al., 2011; NAIK et al., 2011; WESTBROOK et al., 2013). Os hidrogênios ligados aos átomos de carbonos nas posições alílicas e bis-alílicas são mais facilmente removidos do que os hidrogênios ligados nos átomos nas posições metilênicas e olefínicas por causa da estabilidade de ressonância que são proporcionais às ligações pi (π) dos elétrons do grupo olefínico adjacente, o que torna o hidrogênio do carbono alílico e bis-alílico propriamente mais positivo e, portanto, mais fácil de ser abstraído quando na presença de agentes iniciadores da oxidação (WAYNICK, 2005; SOLOMOS et al., 2001). As energias para a ruptura homolítica (ruptura de uma ligação química em uma molécula na qual cada átomo participante da ligação retém um elétron do par que constituía a união formando-se radical) das posições bis-alílicas, alílicas e metilênicas são de 75, 88 e 100 kcal/mol, respectivamente (SOLOMOS et al., 2001; GUSTAVO, 2015). Essa

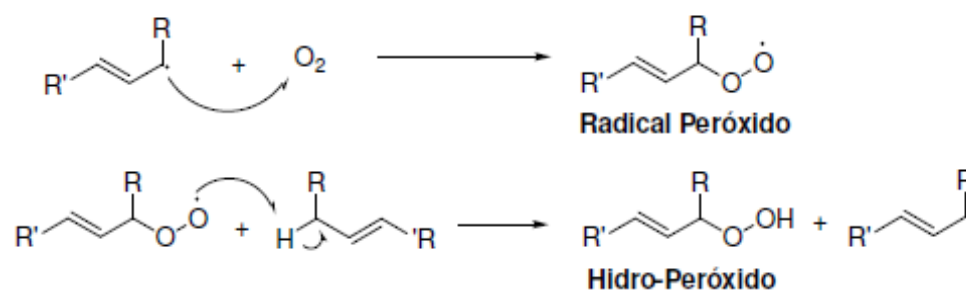
menor energia justifica que as ligações bis-alílicas são mais propensas às oxidações do que as alílicas.

A auto-oxidação ocorre por um conjunto de reações classificadas como iniciação, propagação e terminação, conforme esquematizado na Figura 3.4 (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007b; SERRANO et al., 2013; SHAHABUDDIN et al., 2012; WESTBROOK et al., 2011).

Iniciação:



Propagação:



Término:

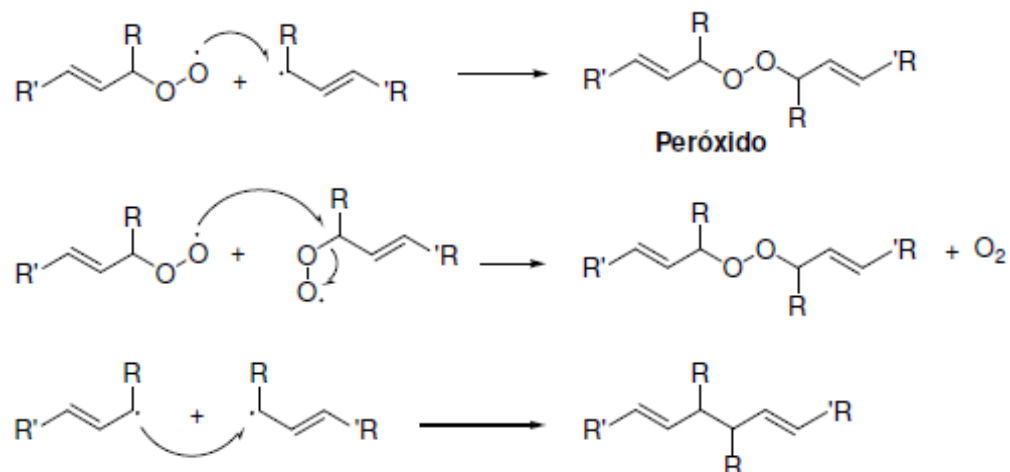


Figura 3.4. Mecanismo de oxidação do biodiesel.

Na primeira etapa do mecanismo de oxidação ocorre a formação do radical livre R* de base carbônica, através da remoção de um hidrogênio de um átomo de carbono produzindo. Essa remoção pode ser explicada e acelerada

por meio de agentes iniciadores como a temperatura, por exemplo. Se o oxigênio diatômico estiver presente, a reação subsequente é extremamente rápida para formar um radical peróxido (ROO^*). O radical peróxido não é tão reativo quanto o radical de base carbônica, mas, mesmo assim, é suficiente para abstrair um hidrogênio da cadeia carbônica e formar um hidroperóxido (ROOH) e outro radical carbônico. O novo radical carbônico pode então reagir com oxigênio diatômico para continuar o ciclo de propagação. Essa reação em cadeia termina quando dois radicais livres (carbônico ou peróxido) reagem um com o outro na etapa de terminação (DANTAS et al., 2011).

A Figura 3.5 representa o mecanismo de auto-oxidação no linoleato de alquila.

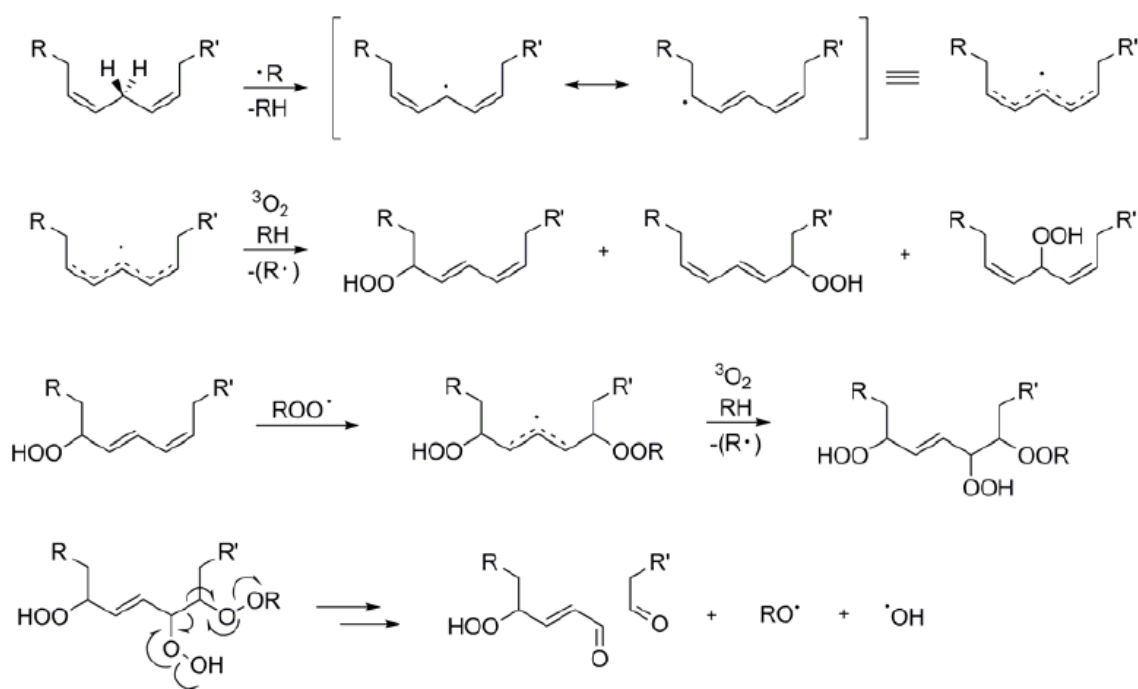


Figura 3.5. Mecanismo de auto-oxidação no linoleato de alquila.
(DANTAS et al., 2011)

A foto-oxidação dos derivados das oleaginosas e/ou gorduras insaturadas é provocada, principalmente, pela ação da radiação UV na presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina, entre outros), favorecendo, no meio reacional, a presença do oxigênio na forma singleto ($^1\text{O}_2$) - dois elétrons de maior energia alinhados de forma antiparalela, podendo ocupar

o mesmo orbital molecular -, comparativamente mais reativo que seu estado fundamental tripleto ($^3\text{O}_2$) - dois elétrons de maior energia com spins paralelos em orbitais moleculares diferentes. O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores (MELO, 2014; RODRIGUES FILHO, 2010). A velocidade de formação do peróxido é de 10 a 30 vezes maior do que a auto-oxidação, uma vez que, não ocorre o período de indução (Roveline et al., 1997).

Durante as reações, pode ocorrer a formação de produtos secundários de oxidação, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos etc. (RIOS et al., 2013; YAAKOB et al., 2014).

As duplas ligações também podem estar relacionadas à geração de produtos de maior massa molar (polimerização), provocando o aumento da viscosidade do biodiesel, ocasionando a formação de gomas que poderão levar a avarias no motor (AVILA OROZCO et al., 2013; CANHA et al., 2012; PULLEN; SAEED, 2014).

No entanto, uma forma de retardar ou inibir a degradação oxidativa do biodiesel é por meio de antioxidantes. Os antioxidantes podem agir de maneiras diferentes, tanto destruindo os hidroperóxidos quanto absorvendo a luz ultravioleta ou minimizando a ação de metais. Contudo, em todas as situações os antioxidantes atuam posteriormente a etapa de iniciação, bloqueando a etapa de propagação através da doação de hidrogênios radicalar e interrompendo as reações em cadeias, onde seriam formados os peróxidos e hidroperóxidos (Figura 3.6).

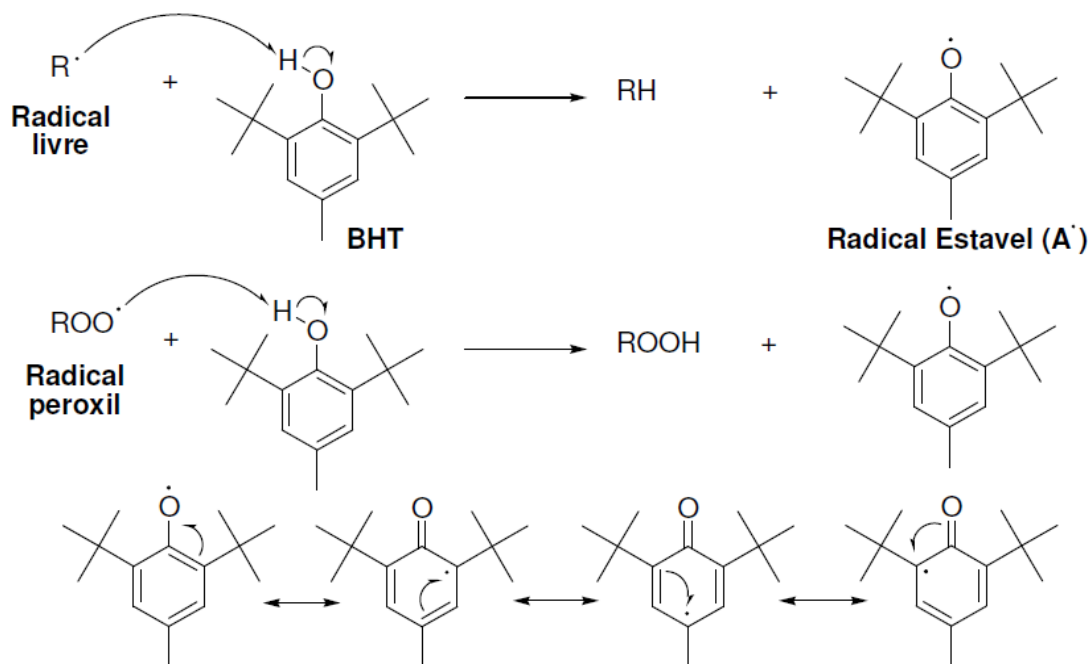


Figura 3.6. Mecanismo geral da ação dos antioxidantes.
(SILVA, 2015.)

O hidrogênio ativo do antioxidante é mais facilmente abstraído do que os hidrogênios alílicos e bis-alílicos das cadeias insaturadas dos ésteres dos ácidos graxos. Esses hidrogênios reagem com os radicais R^* e ROO^* formando espécies inativas (radical estável) consequentes dos antioxidantes. O radical formado não tem a capacidade de propagar ou iniciar as reações oxidativas devido à estabilidade por ressonância (DE SOUSA et al., 2014; MAIA et al., 2011; SULISTYO; ALMEIDA; DIAS, 2015).

CAPÍTULO 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. Técnicas convencionais e não convencionais

As técnicas de caracterização a serem apresentadas serão denominadas da seguinte forma: convencionais e não convencionais. As técnicas ditas convencionais são aquelas que permitem a análise de propriedades estabelecidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural, e Biocombustível) para certificação da qualidade do biodiesel. As não convencionais são as técnicas que não pertencem às especificações da ANP. As medidas analisadas usando as técnicas convencionais foram densidade, viscosidade e os ácidos graxos por meio do picnômetro, viscosímetro e a cromatografia gasosa (CG), respectivamente. As propriedades utilizando as técnicas não convencionais foram o índice de refração (Refratômetro), a perda de massa em função da temperatura (termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), os grupos funcionais (Espectroscopia de absorção fotoacústica e UV/Vis), os hidrogênios dos grupos metílicos (RMN ^1H), a efusividade (Técnica de fotopiroelétrica) e a difusividade térmica (Técnica de lente térmica). A seguir descreveremos um pouco sobre as técnicas experimentais citadas acima.

4.2. Medida da densidade e viscosidade

A densidade absoluta (ρ) é definida como sendo a razão entre a massa de uma amostra e o volume ocupado por esta massa sendo expressa em kg/m^3 no Sistema Internacional de Unidades (SI). Nesse estudo utilizamos o método conhecido como picnométrico, que consiste basicamente na medida da massa de um recipiente com volume constante de 5ml previamente calibrado e construído de vidro resistente e com baixo coeficiente de expansão térmica.

A medida da viscosidade pode ser definida como o atrito interno entre duas camadas de um fluido quando uma camada se move contra a outra,

ocasionando uma resistência ao escoamento do fluido, ou seja, esse atrito entre as camadas internas dentro do fluido estabelece uma resistência a fluir (INCROPERA et al., 1998). Pode ser determinada por ferramentas capazes de medir parâmetros reológicos (rheo significa deformação; logia significa estudo ou ciência) fundamentais de materiais fluidos e semissólidos, e são divididos como instrumentos do tipo rotacional e tubular (Figura 4.1) (GABAS et al., 2012).

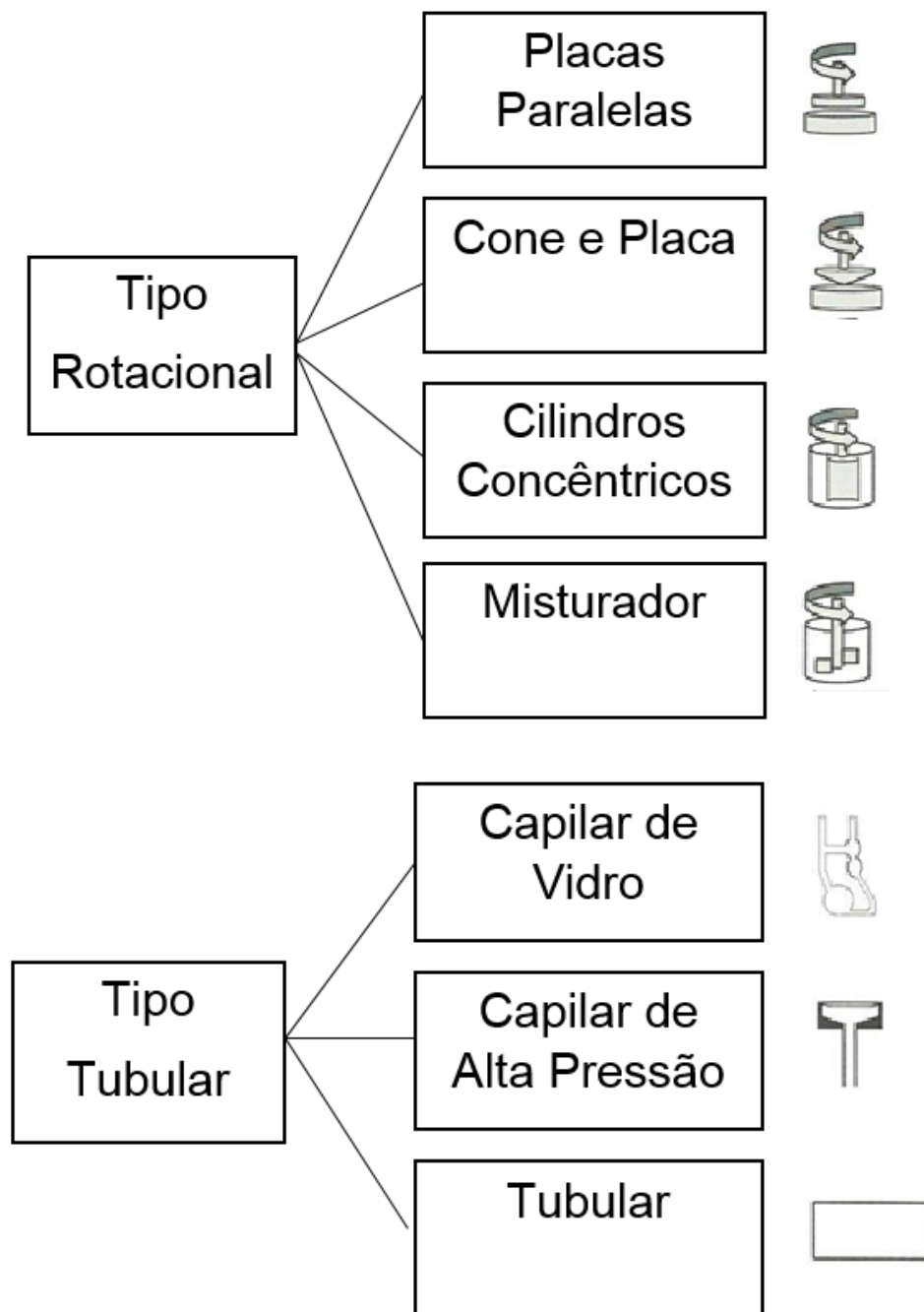


Figura 4.1. Tipos de viscosímetros rotacionais e tubulares.
GABAS et al., 2012.

O instrumento empregado nesta caracterização foi do tipo rotacional que é capaz de medir a tensão de cisalhamento (τ) - força tangencial aplicada em uma determinada área que resulta na deformação e, conseqüentemente, no escoamento do fluido -, e a taxa de cisalhamento ou taxa de deformação (γ) - a variação da velocidade de cisalhamento por uma determinada distância. Dessa forma, podemos obter a viscosidade dinâmica (μ) de um fluido como a relação entre a força de cisalhamento e a taxa cisalhante (equação 4.1), cujas unidades são expressas em Pascal x segundos (Pa.s).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.1)$$

4.3. Cromatografia gasosa (CG)

A técnica de cromatografia está baseada na separação dos diferentes compostos químicos de uma mistura complexa, ou seja, a repartição dos analitos - substâncias ou espécies químicas que se deseja caracterizar ou determinar quantitativamente - realizada através da distribuição destes entre duas fases que estão em contato, uma estacionária (FE) e a outra fase móvel (FM) (COLLINS, 2006).

A distribuição dos compostos químicos entre dois ou mais componentes dependerá da seletividade da fase estacionária de reter esses compostos durante o deslocamento das misturas complexas provocadas pela fase móvel (FM), desta forma, os analitos terão migrações diferentes através da fase estacionária (FE) (Figura 4.2) (GROB et al., 2004).

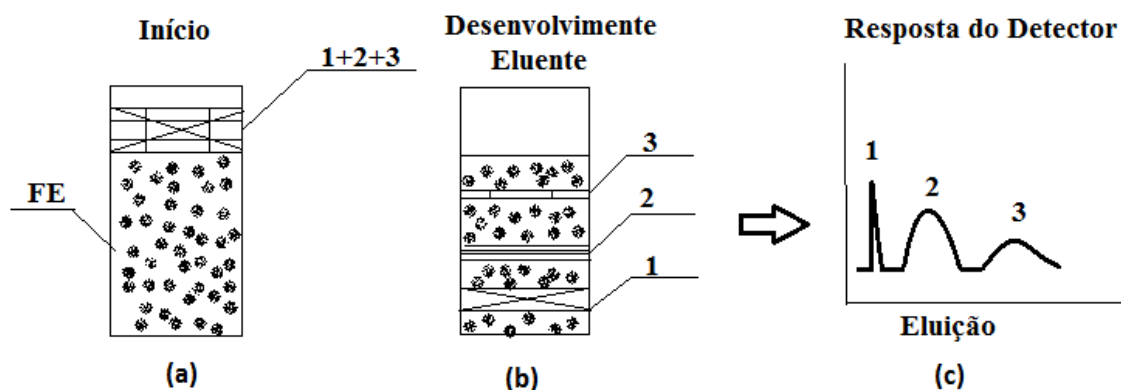


Figura 4.2. Separação e detecção dos componentes de uma mistura em cromatografia.

A figura 4.2 apresenta um desenho esquemático da separação de uma mistura entre três compostos. Primeiro foi colocada a amostra sobre uma fase estacionária (FE), que está representada como o sólido granulado que preenche um tubo colocado na posição vertical (Figura 4.2-a); ao submeter a amostra à fase móvel (adicionar o eluente, Figura 4.2-b), que arrasta as substâncias ao longo da coluna, esse método é chamado de eluição (é a migração dos analitos através do leito da fase estacionária, pela passagem da fase móvel). A eluição também pode ser definida como a dessorçãoⁱ de um sorvatoⁱⁱ (agora designado eluato) provocada por um fluxo de um fluido (líquido, gasoso ou supercrítico) através de sorventeⁱⁱⁱ. O sorvato pode ser constituído por analitos, interferentes^{iv}, matriz^v ou o solvente da amostra ou fração (Aquino Neto et al., 2003). O resultado do cromatograma são picos separados demonstrando a nítida separação dos três compostos (Figura 4.2). (COLLINS et al., 1997; AQUINO NETO et al., 2003).

i Inverso de sorção - adsorção ou absorção (partição). Geralmente, promovida pela passagem de um solvente através do sorvente.

ii Substância absorvida ou adsorvida é chamada de processo de absorvato ou adsorvato.

iii Fluido adicionado ao sistema com o intuito de dissolver as analitos auxiliando na sua separação do restante da amostra, ou mobilização em certas etapas dos procedimentos necessários a sua caracterização.

iv Substâncias que afetam diretamente o resultado da análise dos analitos.

v Substância que constituem a amostra com exceção dos analitos. De modo geral, apenas aqueles constituintes que prejudicam de modo não específico o resultado da análise.

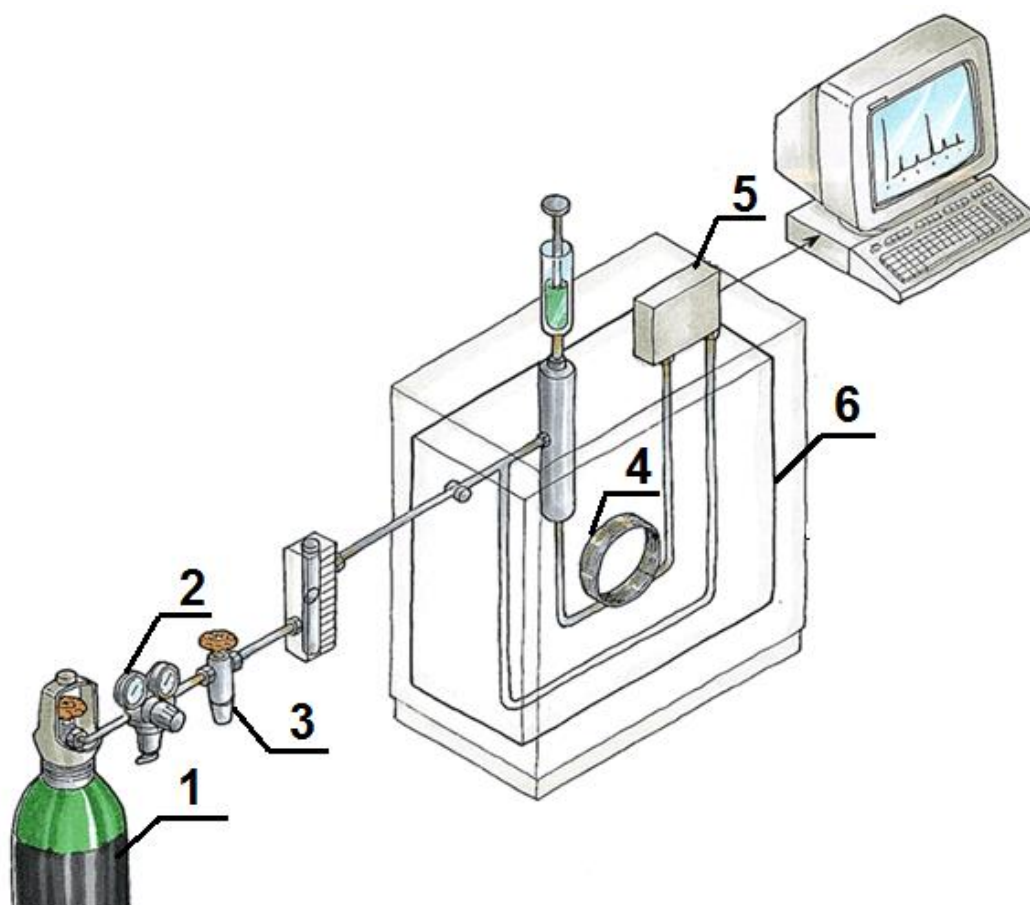


Figura 4.3. Sistema cromatográfico para cromatografia gasosa:

(1) gás de arraste; (2) regulador de pressão de dois estágios; (3) controle de entrada do gás de arraste; (4) coluna; (5) detector; (6).

Nesse caso, a técnica de cromatografia gasosa utiliza uma fase gasosa móvel (FM) sobre um solvente estacionário (fase estacionária - FE). (ABBOTT et al., 1997).

A Figura 4.3 é uma representação esquemática da cromatografia. A amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária (FE), a temperatura no local da injeção da amostra deve ser aquecida possibilitando a vaporização destas substâncias. A injeção é feita introduzindo-se a agulha através do septo de silicone. (AQUINO et al., 2003).

A amostra vaporizada é submetida a um fluxo de gás adequado (fase móvel ou gás de arraste). Este fluxo de gás arrasta a substância para um tubo (coluna) contendo a fase estacionária (FE), onde ocorre a partição da amostra na coluna cromatográfica, portanto, uma melhor resolução na separação

dependerá da natureza do tubo, o tipo e a quantidade da fase líquida, do suporte sólido, o método de recheio, o comprimento e a temperatura da coluna.

O tubo pode ser de cobre, aço inox, alumínio, vidro, sílica fundida, teflon etc. As colunas podem ser classificadas em recheadas e capilares (Figura 4.4). O material que constitui a coluna não deve interagir com o recheio e nem com as substâncias presentes na amostra (GROB et al, 2004).

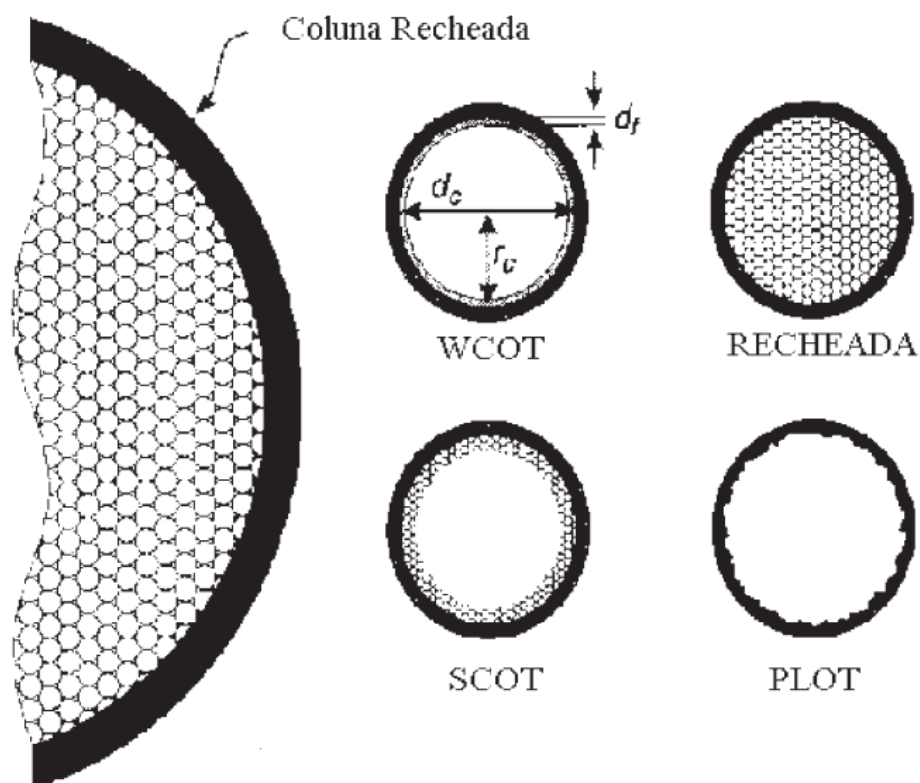


Figura 4.4. Tipos de colunas capilares.

WCOT (“Wall Coated Open Tubular” – a fase estacionária está sob a forma de um filme líquido), SCOT (“Support Coated Open Tubular” – suporte recoberto com fase estacionária líquida), PLOT (“Porous Layer Open Tubular” – a fase estacionária é um sólido finamente dividido) (Silva, 2004)

As colunas capilares são disponíveis em vários tipos: Wall Coated Open Tubular (WCOT) – possui a parede interna do capilar recoberta com um filme da fase estacionária; a Support Coated Open Tubular (SCOT) - onde a parede interna do capilar é recoberta com uma camada de um adsorvente (suporte) recoberto com a fase estacionária líquida; Porous Layer Open Tubular (PLOT) é quando a parede do capilar for recoberta apenas com uma camada do

adsorvente que, neste caso, é a própria fase estacionária, tem-se as colunas capilares com camada porosa (SILVA et al., 2003).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector - dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido.

4.4. Medida do Índice de Refração

O índice de refração é um parâmetro que pode ser utilizado como indicador da presença de alterações na composição do biodiesel (XIE; LI, 2006; ZABALA et al., 2014). Desta forma, a medida do índice de refração (n) pode ser compreendida quando um raio de luz monocromático passa de um meio para outro sofrendo alteração no seu caminho ótico; quando isso acontece dizemos que a luz é refratada. O índice de refração de uma substância é definido como a razão da velocidade da luz no vácuo (c) e sua velocidade na substância (v).

O valor do índice de refração dependerá da natureza química da substância; da temperatura e do comprimento de onda da luz usada na medida. O aparelho que empregamos para a determinação do índice de refração é o refratômetro (SANTOS; VIEIRA; VALENTINI, 2013; ZABALA et al., 2014).

4.5. Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV/Vis)

A espectroscopia de absorção consiste na medida da transmitância T ou absorbância A relacionadas com a potência da radiação incidente (P_0) e a transmitida (P) nas soluções contidas em células transparentes.

A transmitância é expressa pela razão P e P_0 , uma vez que, a radiação incidente é atenuada devido à interação dos fótons com os átomos ou moléculas absorventes da amostra.

A Absorbância é expressa pela a Lei de Beer:

(4.2)

$$A = -\log T = a \cdot b \cdot c$$

Para radiações monocromáticas, a absorvância é proporcional à constante de proporcionalidade (absortividade - a), ao comprimento do caminho ótico (b) e à concentração das espécies absorventes (c) (INSAUSTI et al., 2012; PERSTON; HARRIS, 2009)(STRONG et al., 1956).

Os aparelhos usados para medir a absorção de radiação são de feixe único ou duplo e são compostos por fonte, seletores de comprimento de onda, recipientes para amostra, transdutores, processadores de sinal e dispositivo de leitura. Essas fontes são lâmpadas contínuas, cuja potência não varie bruscamente; os monocromadores têm como finalidade selecionar o comprimento de onda; os recipientes das amostras devem ser constituídos de material transparente à radiação na região espectral de interesse. Os transdutores são responsáveis por converter a energia da radiação em sinais elétricos, que são conectados aos amplificadores que reduzem os sinais indesejados e, por fim, são encaminhados para o dispositivo de leitura (SKOOG et al., 2006).

A Figura 4.5 apresenta um desenho esquemático de um equipamento de feixe duplo.

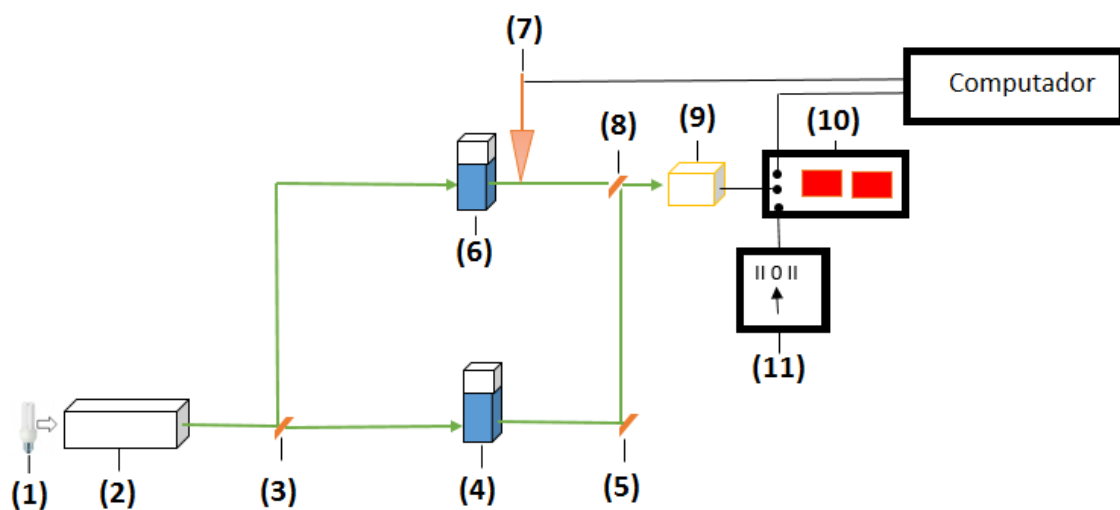


Figura 4.5. Desenho esquemático do espectrofotômetro de duplo feixe separados no tempo.

O feixe proveniente do monocromador é separado por um espelho giratório (3) que direciona o feixe para célula de referência (6) e depois para a célula da amostra (4), posteriormente, os feixes são combinados por outro espelho que transmite um pulso e reflete o outro para o transdutor. O feixe de referência é atenuado por uma cunha ótica (7) até que os dois pulsos elétricos sejam idênticos como observado no detector (11). E através do indicador da cunha é obtido a transmitância ou absorbância (SKOOG et al., 2006).

4.6. Espectroscopia de absorção fotoacústica (FA)

A espectroscopia Fotoacústica assim como a Espectroscopia Ultravioleta/Visível é uma técnica usada para medir a absorção da radiação de uma determinada amostra. No entanto, a espectroscopia Fotoacústica depende apenas do efeito causado pela energia luminosa absorvida e sua transformação na forma de calor na amostra, que pode provocar alterações na pressão no gás dentro da célula fotoacústica, para então ser detectado pelo microfone da célula que converterá o sinal acústico em sinal elétrico.

A configuração da espectroscopia que trabalhamos no laboratório, consiste em uma célula fotoacústica aberta (OPC) desenvolvida por Vargas e Miranda, onde essa célula utiliza um microfone de eletreto comercial como câmara de ar da célula, sendo a amostra depositada sobre o microfone (Figura 4.6) (MARQUEZINI et al., 1999; VARGAS; MIRANDA, 1988).

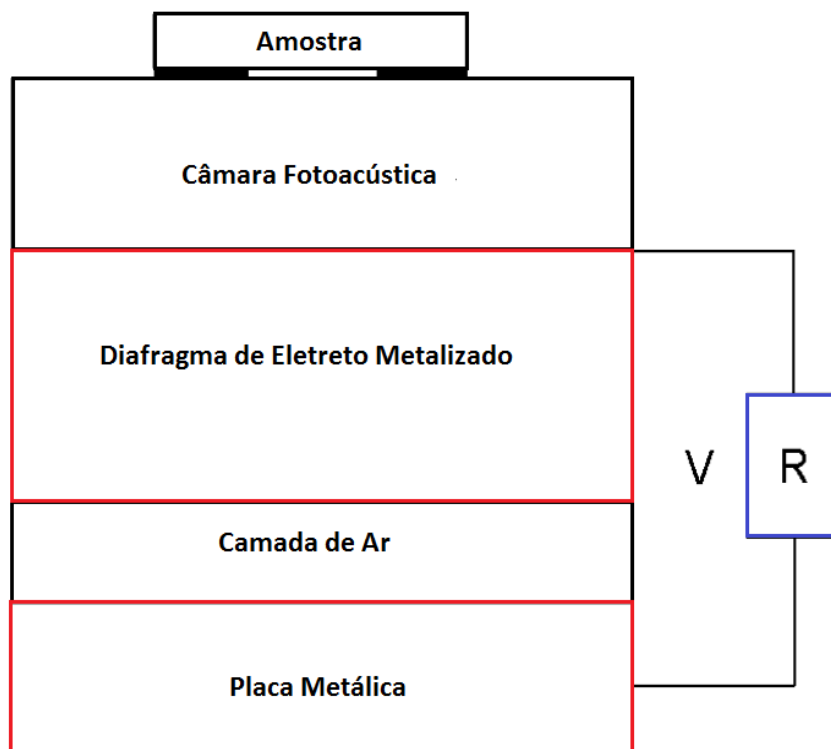


Figura 4.6. Desenho esquemático de um corte transversal em seção reta da célula fotoacústica aberta.

O aquecimento periódico da amostra provoca um gradiente de pressão na câmara de ar do microfone, ocasionando deflexões no diafragma e consequentemente gerando uma voltagem através do resistor (MOTA et al., 2008; SILVA; BANDEIRA; MIRANDA, 2000).

Além da célula fotoacústica aberta (OPC), a configuração experimental da espectroscopia fotoacústica de absorção ótica (FA) consiste em uma fonte de luz que passa por um monocromador conjugado com um filtro absorvedor que seleciona os comprimentos de onda, essa radiação atravessa um modulador mecânico. E dessa maneira, o feixe incide em uma célula fotoacústica, o sinal é pré-amplificado e capturado pelo sistema de aquisição.

4.7. Espectroscopia de RMN ^1H

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) também é uma técnica de absorção, porém diferentemente das outras espectroscopias

como, por exemplo, UV/Vis que fornece informações sobre as transições eletrônicas, e utilizadas para revelar os tipos de grupos funcionais presentes em uma molécula. A RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos, em condições apropriadas a amostra absorve radiação eletromagnética devido à presença de um campo magnético aplicado, e fornece um espectro com picos de absorção que depende do número de spin (I) igual $\frac{1}{2}$. Dentre os núcleos mais comuns, os mais usados são ^1H e ^{13}C . Esses núcleos absorvem as energias através do fenômeno de ressonância magnética, que ocorre quando o momento magnético do spin é alinhado com um campo magnético aplicado, fica induzido a absorver a energia da radiação eletromagnética, que faz com que o spin mude de direção em comparação com o campo aplicado (SILVERSTEIN et al., 2000).

Na figura 4.7, representamos um desenho esquemático simples da RMN. A amostra é dissolvida em um solvente inerte a ressonância magnética e colocada em um tubo de vidro de 5mm de diâmetro, onde são adicionadas pequenas quantidades de amostra de referência interna. A amostra é agitada de maneira que toda experimente o campo magnético praticamente uniforme.

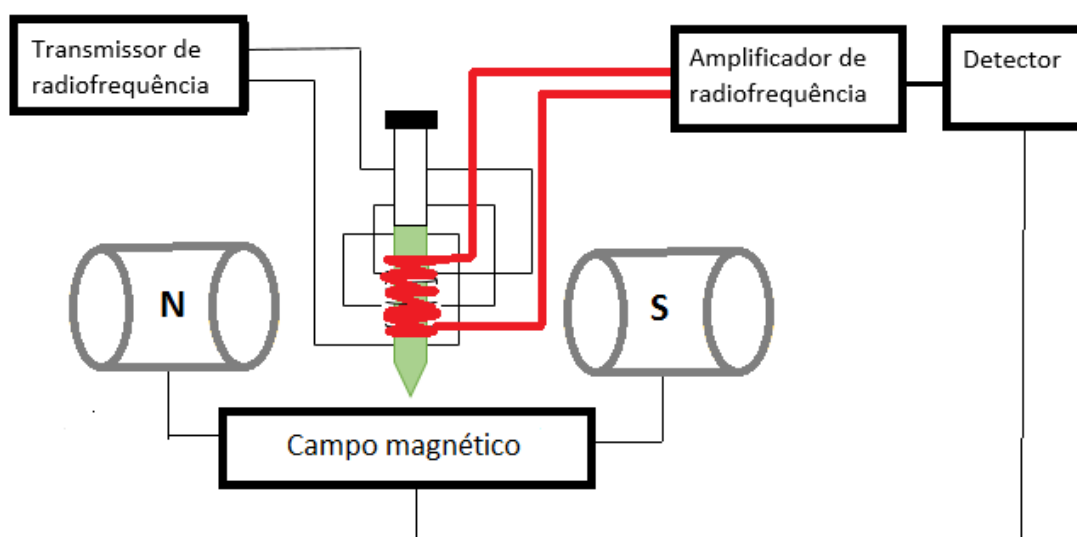


Figura 4.7. Esquema representativo dos elementos básicos do espectrômetro de ressonância magnética nuclear básico.

A bobina de transmissão de radiofrequência fornece energia eletromagnética usada para alterar as orientações de spin dos prótons. A bobina receptora é colocada perpendicular à bobina de transmissão, de forma que quando a amostra absorve a energia, a reorientação dos spins gera um sinal de radiofrequência, que é amplificada e chega ao detector, que gera um espectro obtido por varredura contínua (CW) ou pelo modo pulsado com transformada de Fourier (FT). As áreas do sinal de ressonância ou picos do RMN ^1H , são proporcionais ao número de hidrogênios que eles representam. As posições dos picos (deslocamentos químicos) são medidas em unidade de frequência em comparação com o pico de referência (PAIVA et al., 2010).

4.8. Técnica análise térmica (termogravimétrica-TG e calorimetria de varredura diferencial-DSC)

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (CANEVAROLO et al., 2007).

Essa definição pode nos levar a interpretações erradas sobre o seu conceito devido a sua abrangência. Dessa forma, deve satisfazer três critérios: uma propriedade física deve ser medida; a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; a medida deve ser executada sob um programa controlador de temperatura (SILVA et al., 2008).

As técnicas de análises térmicas apresentam inúmeras vantagens. Elas podem ser empregadas em diferentes tipos de matérias, deste orgânicos e inorgânicos, o seu estudo se aplica nas áreas da química, termodinâmica, processos, cinética, corrosão, transferência de calor e massa, entre tantas outras. Além disso, são necessárias poucas quantidades de amostras, onde permite uma variedade de resultados em um único gráfico. No entanto, em alguns casos, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes, ocasionando o uso de mais de uma técnica

termoanalítica. E em muitas situações são necessárias outras técnicas convencionais para associar os resultados, por exemplo, cromatografia gasosa (CG) (MITTELBACH, 1993; SANTOS; VIEIRA; VALENTINI, 2013)(RODRIGUES AND MARCHETTO, 2012).

Os aparelhos utilizados em todas as análises térmicas se diferenciam pelo tipo de transdutor (convertem as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos) usado na sua construção. A Figura 4.8 mostra uma representação esquemática de um analisador térmico atual.

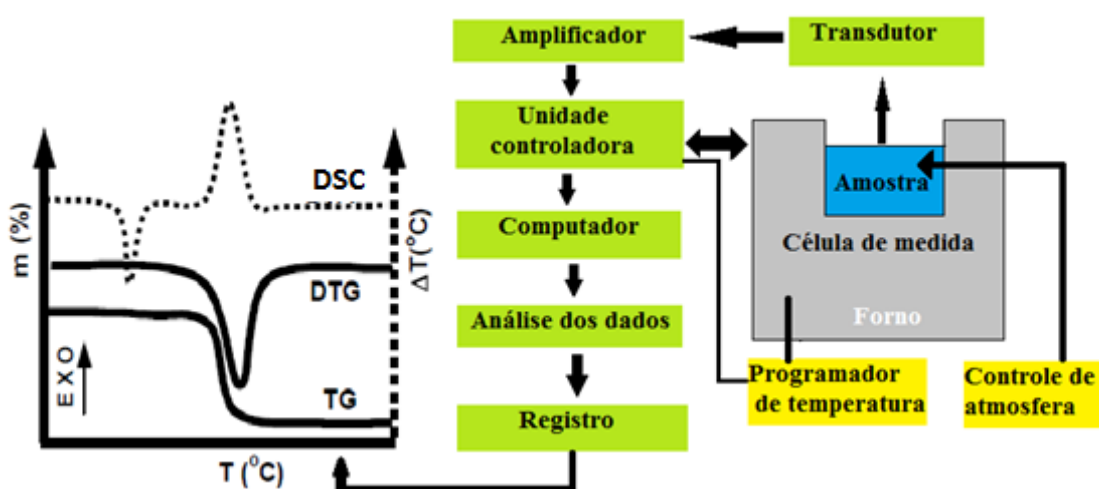


Figura 4.8. Esquema representativo de um analisador térmico.

Esse aparelho é composto por um forno (célula de medida), onde a amostra é inserida e aquecida (ou resfriada) com uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida. O dispositivo que é responsável por monitorar as mudanças das propriedades da amostra chama-se transdutor seletivo, que pode ser constituído por termopares; balança; sensor calorimétrico; detector de gás. O sinal elétrico gerado pelo transdutor é amplificado e transferido para a unidade controladora, mantendo a comunicação constante com a célula de medida. Além disso, a unidade de controle é responsável por transferir as informações necessárias para o equipamento em operação, permitindo o seu funcionamento de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, razão de aquecimento, tipo de atmosfera) previamente

determinados. O computador trabalha interfaceado com a unidade de controle, sendo ele o responsável por controlar a operação, a aquisição, a análise de dados e o registro da curva termoanalítica gerada (CHIEN et al., 2009; MOTHÉ; DE CASTRO; MOTHÉ, 2011; PINZI et al., 2012).

4.9. Técnica fotopiroelétrica

A técnica fotopiroelétrica pode ser compreendida pela luz incidindo sobre a amostra que terá uma absorção completa ou parcial. Essa radiação absorvida gera calor induzindo ondas térmicas que se propagam pela amostra. Tais ondas térmicas, diferentemente das outras técnicas, são detectadas diretamente por um sensor de calor (sensor piroelétrico) constituído construído de materiais conhecidos como piroelétricos que são colocados em íntimo contato com a amostra; esses sensores são responsáveis em converter tensão através do efeito "piroelétrico" (CHIRTOC; MIHAILESCU, 1989; GUIMARÃES et al., 2011). Esse modelo tem sido usado com sucesso até os dias de hoje e é mais conhecido como configuração standard da PPE ou SPPE. (Figura 4.9). (GUIMARÃES et al., 2012; PHYSICS et al., 1985).

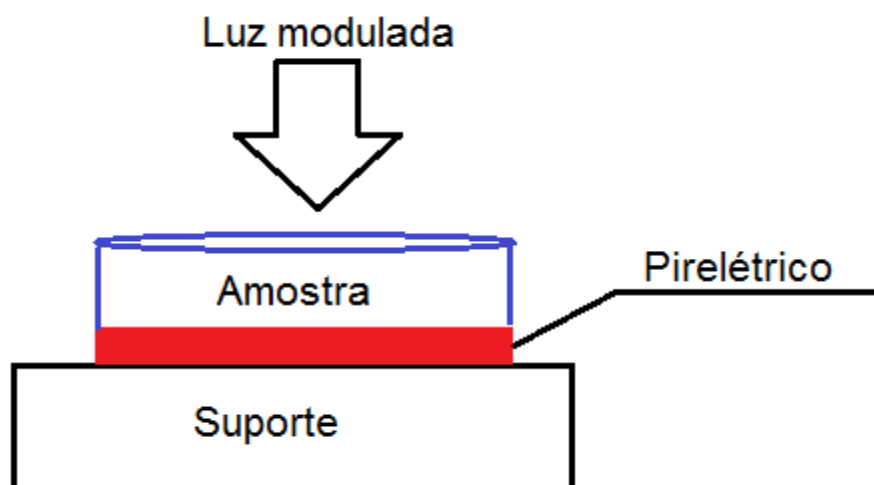


Figura 4.9. Geometria da configuração standard da PPE ou SPPE.

No entanto, no Laboratório de Ciências Físicas, utilizamos a técnica fotopiroelétrica na configuração inversa da PPE ou IPPE que consiste em colocar o elemento piroelétrico na frente da amostra em estudo e incidir luz modulada diretamente no sensor (DĂDĂRLAT; CHIRTOC; BICANIC, 1990).

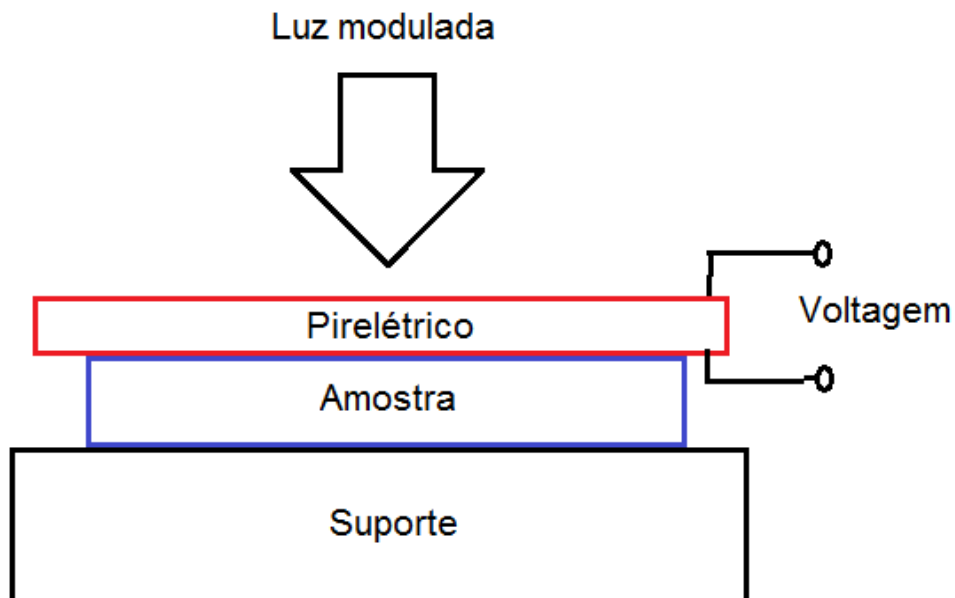


Figura 4.10. Geometria da configuração inversa da PPE.

4.10. Técnica de Lente Térmica (LT)

A técnica de lente térmica (LT) consiste na absorção da energia do feixe laser pela amostra que gera aquecimento na região iluminada; esse aumento da intensidade no centro cria uma distribuição radial da temperatura, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento (dn/dT), ou seja, uma distribuição espacial gaussiana (Figura 4.11), variando, conseqüentemente, o caminho ótico percorrido pelo laser. Por causa da semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica convencionou-se chamar o efeito de Lente Térmica (LT) (GORDON et al., 1965).

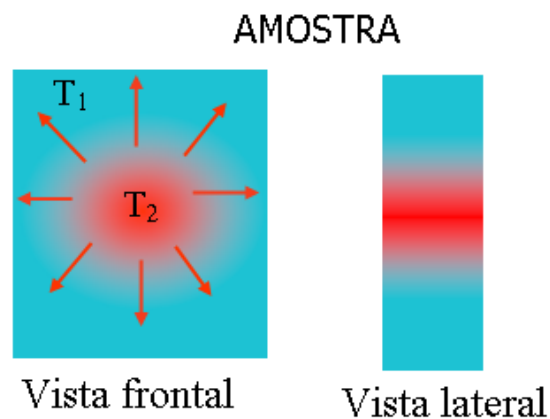


Figura 4.11. Formação da lente térmica na amostra. Fonte.

O sinal do gradiente do índice de refração em função da temperatura (dn/dT) que será responsável por caracterizar a lente gerada como convergente ou divergente. Dizemos que temos uma lente divergente quando (dn/dT) é negativa, e quando for positiva, dizemos que é uma lente convergente (Figura 4.12).

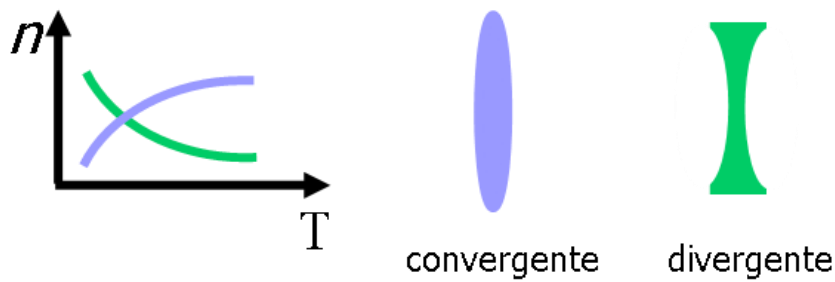


Figura 4.12. Variação do índice de refração em função da temperatura.

Neste processo da interação entre a luz e a amostra induzem alterações nas propriedades óticas e térmicas dos materiais, e, conseqüentemente, poderão ser estudadas. Além da variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), essas alterações também dependem de outras propriedades do material analisado, tais como o coeficiente de absorção ótica (A) e a difusividade térmica (α).

A configuração da lente térmica que utilizamos neste trabalho é chamada de configuração de feixe duplo modo descasado, que consiste em dois lasers incidindo na amostra, um de maior intensidade (feixe de excitação) é usado para provocar o efeito de LT, e outro de menor intensidade é utilizado como feixe de prova.

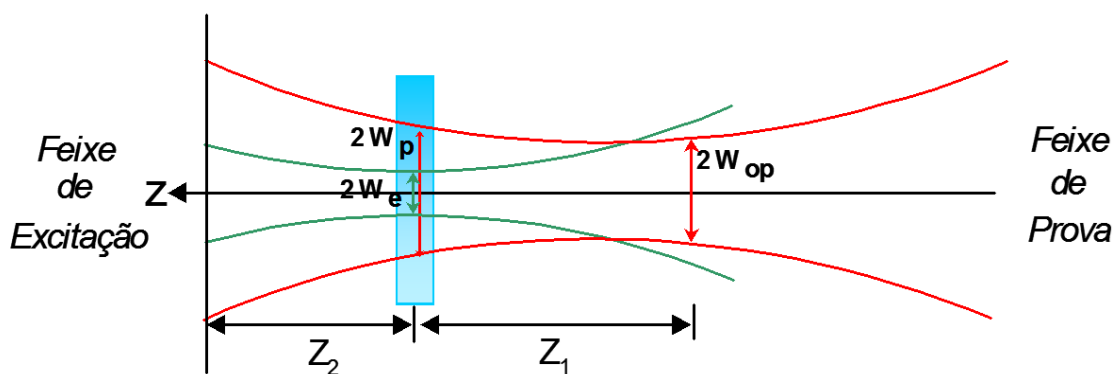


Figura 4.13. Esquema da configuração de feixe duplo de modo descasado.

Nesta configuração o feixe de excitação é modulado enquanto o feixe de prova incide linearmente na amostra. Este arranjo caracteriza-se por utilizar os feixes de laser com raios diferentes na amostra, onde ω_{op} é o raio do feixe de prova na cintura (foco) e ω_p e ω_{0e} são os raios do feixe de prova e excitação na

amostra, sendo este último o raio da cintura do feixe de excitação (Higashi et al., 1984), a modelagem teórica do modo descasado largamente utilizado hoje foi proposto por Shen et al. 1992 (BAESSO; SHEN; SNOOK, 1994; SHEN; LOWE; SNOOK, 1992; SHEN; SNOOK, 1993).

4.10.1 Modelo Matemático aberrante da Técnica LT no modo descasado

O modelo matemático da configuração de modo descasado apresenta uma maior sensibilidade quando comparado às outras configurações anteriores devido ao aumento da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação na amostra ($\omega_p > \omega_{0e}$). O aumento da sensibilidade é uma consequência da difusão de calor que faz com que o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ seja mais longo do que o perfil de intensidade do feixe de excitação. A cintura do feixe de prova se encontra na origem ao longo do eixo Z e a posição da amostra em Z_1 . O posicionamento do plano do detector é em $Z_1 + Z_2$.

Conforme mencionamos acima, Sheldon et al. propõem um modelo que descreve a natureza aberrante da LT, ou seja, considerando a absorção da energia em toda a amostra de forma radial, e não somente em uma área de raio ω_0 . O modelo teórico aberrante de LT no modo descasado foi proposta por Shen et al. em 1992 (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

Para a derivação do modelo algumas considerações devem ser observadas:

1) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;

2) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;

3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;

4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser;

5) A potência do laser de prova deve ser pequena quando comparada à do laser de excitação a fim de evitar a formação de LT estacionária adicional.

Portanto, devemos seguir três passos principais para a dedução do modelo aberrante (Pedreira et al, 2003 and Nunes, 2008):

- Primeira, a equação de difusão de calor deve descrever a distribuição de calor no interior da amostra, e assim determinar o aumento de temperatura $\Delta T(r, t)$ induzida pela LT;
- Segunda, é determinar o perfil do índice de refração dn/dT , devido à distribuição de temperatura $\Delta T(r, t)$.
- Terceira, determinar a intensidade ($I(t)$) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Neste passo, utiliza-se a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela LT, até o plano do detector.

Sendo na última etapa que os diversos modelos se distinguem. É usada a teoria de difração de Fresnel para calcular a distribuição de intensidade do laser de prova no plano do detector (ROBERTO; PEDREIRA, 2005).

A equação da difusão de calor descrito na primeira etapa é expressa por:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt' \quad (4.3)$$

onde, P_e potência do laser de excitação, c é o calor específico do material, ρ é a densidade, A coeficiente de absorção, ω_{0e} o raio da cintura do feixe de excitação na amostra, r é a posição radial, e t_c o tempo característico da difusão de calor e é dado por:

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4 \cdot \alpha} \quad (4.4)$$

Onde α é a difusividade térmica.

O segundo passo é representado pela equação 4.5.

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[- \frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt' \quad (4.5)$$

Dessa forma, se comporta como se fosse um elemento ótico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova. Em que n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial. O laser de prova ao se propagar pela amostra sofrerá mudança no seu caminho ótico devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos óticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra.

Essa alteração no índice de refração n mudará a velocidade da luz no meio e, conseqüentemente, teremos uma diferença de fase entre as frentes de onda do feixe laser de prova que pode ser encontrada por meio da expressão (SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982):

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[- \frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt \quad (4.6)$$

onde θ é a magnitude da lente térmica formada, ou seja, a amplitude do sinal de LT é proporcional à sua variação de fase (BAESSO et al., 1992; BAESSO et al., 1994)

$$\theta = - \frac{P_e A L}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (4.7)$$

sendo P_e (mW) a potência do feixe de excitação, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ a espessura efetiva, L (cm) a espessura da amostra, k a condutividade térmica, λ_p o

comprimento de onda de prova e dn/dT a variação do índice de refração em função da temperatura.

E por fim, o terceiro passo é a determinação da variação da intensidade no detector, que é expressa por (SHEN; SNOOK, 1992):

$$I(t) = I(0) \left[1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (4.8)$$

Em que: $m = (w_p/w_e)^2$, w_p e w_e são os raios do feixe de prova e de excitação, respectivamente; $V = Z/Z_0$, Z_0 é o parâmetro confocal do feixe de prova e $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t_c ou θ é zero. Mais detalhamentos sobre o modelo matemático no Apêndice B.

A equação 4.8 descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica. Portanto, é a que dever ser utilizada no ajuste dos dados experimentais da LT na configuração de modo descasado.

O sinal de Lente Térmica pode apresentar dois tipos de formato como mencionado anteriormente que são divergente (Figura 4.14), onde se detecta uma diminuição na intensidade do sinal característico na maioria dos líquidos ou convergente (Figura 4.15), onde se detecta um aumento de intensidade do sinal característico na maioria dos sólidos. O ajuste matemático é obtido a partir da linha vermelha; ajustamos as curvas características do sinal de LT e, mantendo os parâmetros m e V fixos da equação 4.8, obtemos os valores do tempo característico (t_c) e a partir da equação 4.4, determinamos o valor da difusividade térmica.

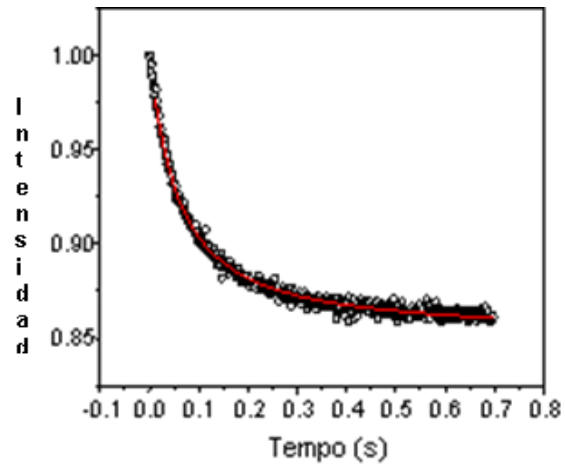


Figura 4.14. Curva típica do sinal de LT divergente.

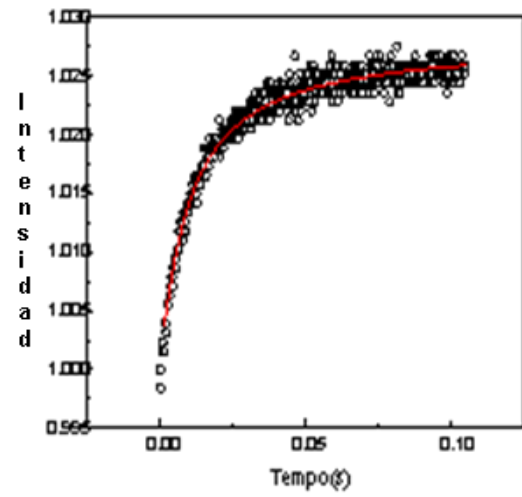


Figura 4.15. Curva típica do sinal de LT convergente.

CAPÍTULO 5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Como materiais de partida foram utilizados óleos de soja, linhaça e coco obtidos no mercado local de Campos dos Goytacazes. Além destes óleos, utilizamos o crambe, doado pelo Centro de Pesquisa do Mato Grosso do Sul. Na etapa de produção do biodiesel foram utilizados os seguintes reagentes: etanol anidro (98%); hidróxido de sódio; ácido sulfúrico da VETEC e indicador ácido-base (fenolftaleína) da Coleman.

5.2. Procedimento experimental para preparação de biodiesel

Todas as amostras de biodiesel estudadas foram produzidas no Setor de Engenharia de Processos do Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Utilizamos os processos de esterificação e/ou transesterificação química pela rota etílica, usando os diversos óleos mencionados acima.

As reações foram conduzidas em reator volumétrico de vidro (500 mL de capacidade útil) com geometria esférica operando temperatura de 60 °C e 200 rpm (agitação mecânica) em regime fechado, para o qual o reator foi acoplado a um condensador para evitar a perda de etanol por evaporação.

Dependendo do índice de acidez, as reações foram realizadas por transesterificação ou esterificação usando convenientemente como catalisador NaOH ou H₂SO₄, respectivamente. Optou-se por empregar uma razão molar óleo: álcool de 1:9 para um tempo total de reação de 2 horas. A porcentagem de catalisador utilizado variou de 1 a 1,5% com relação a massa dos óleos, no caso do catalisador de hidróxido de sódio, primeiramente, preparamos uma mistura de álcool e catalisador (Etóxido de sódio). Ao final de cada reação, a mistura resultante transferiu-se para um funil de separação.

A fase superior é composta pelos ésteres formados (biodiesel) e a fase inferior por glicerol e água de lavagem. Então, a fase inferior é descartada e a

fase superior submetida à evaporação em rota-evaporador para finalmente o biodiesel produzido ser purificado pela remoção da umidade e, ao mesmo tempo, pela eliminação do excesso de álcool. Uma vez produzido o biodiesel deverá ser submetido às condições de degradações oxidativas para serem caracterizadas por meio das técnicas convencionais e não convencionais.

5.3. Degradação oxidativa do biodiesel

Todas as amostras sujeitas a processos de degradação foram derivadas da oleaginosa de soja devido à facilidade da obtenção da mesma para a produção do biocombustível. Além de ser responsável por aproximadamente 72% da produção no Brasil. O biodiesel de soja então foi submetido à degradação oxidativa sob às seguintes condições: temperatura de 150 °C, à radiação ultravioleta (UV) e a naturais de temperatura e pressão (CNTP).

O tratamento térmico a 150 °C foi realizado em uma estufa Isotemp Vacuum Oven – Model280 A. O biodiesel foi colocado em cadinhos de cerâmica 3ml; o tratamento térmico realizado sob a temperatura fixa de 150 °C, em intervalos de tempo de 3, 6, 9, 12, 15 e 24 horas.

Para degradação por radiação UV, utilizamos um recipiente fechado acoplado a um sistema de exaustão. O recipiente continha duas lâmpadas germicida de 20 W, com banda de absorção de maior intensidade em 253,7 nm. A intensidade de radiação média era de 326 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Amostra foi colocada em um béquer e posicionada no centro da caixa, para então ser retirada para análise nos intervalos de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 semanas.

No caso da degradação submetida às condições normais de temperatura e pressão (CNTP), as amostras eram colocadas em um tubo de ensaio, cujo suporte foi confeccionado a fim de evitar qualquer tipo de contaminação. As amostras eram retiradas para análise nos intervalos de 30, 60, 90, 135 e 180 dias.

A Figura 5.1 é um esquema das condições de degradação do biodiesel de soja e as análises realizadas.

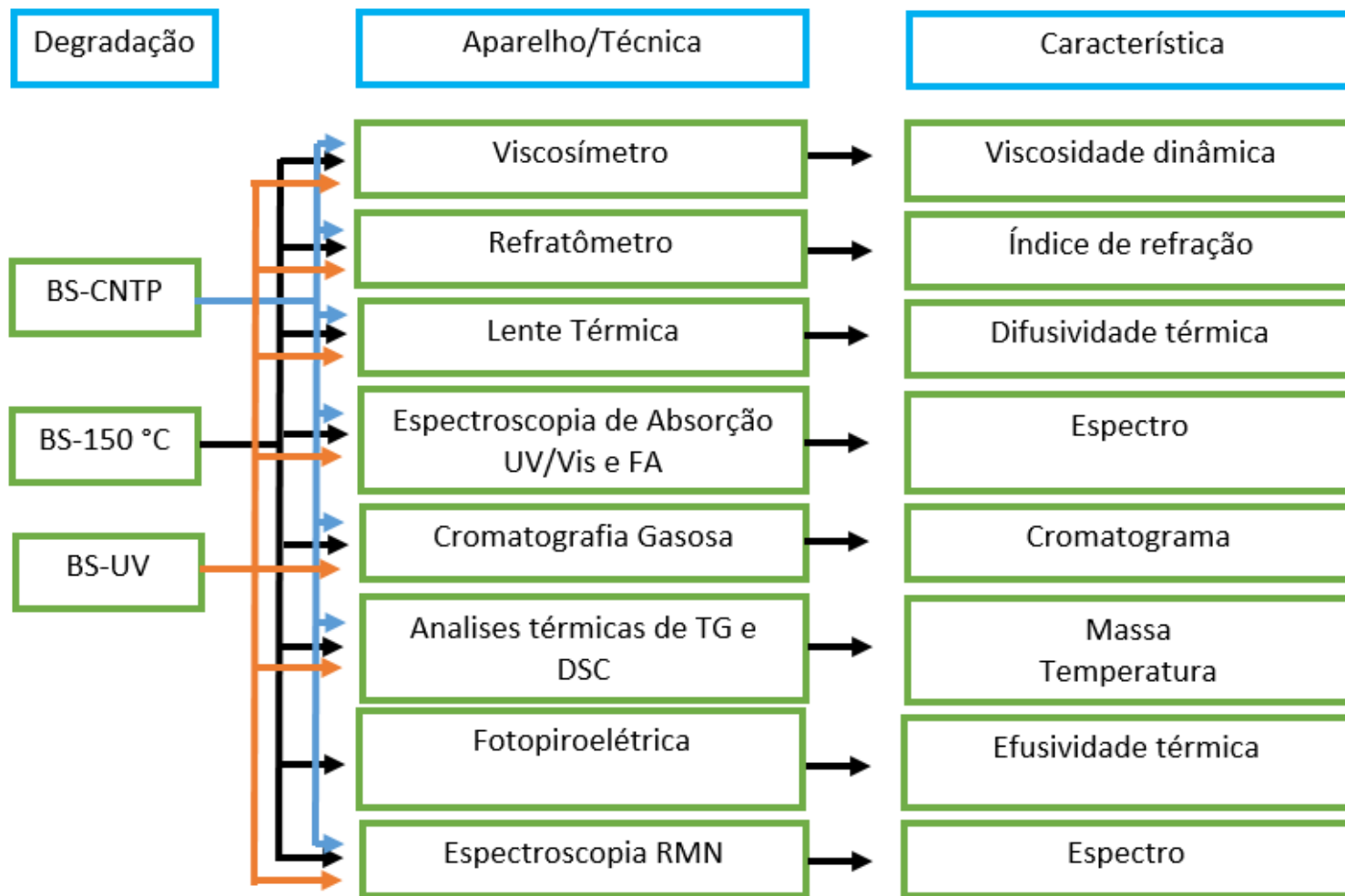


Figura 5.1. Esquema do estudo da estabilidade oxidativa.

Para a determinação da difusividade térmica em um controle de temperatura, as amostras de biodiesel foram as seguintes: coco, linhaça, crambe e soja, e as características analisadas estão representadas na Figura 5.2.

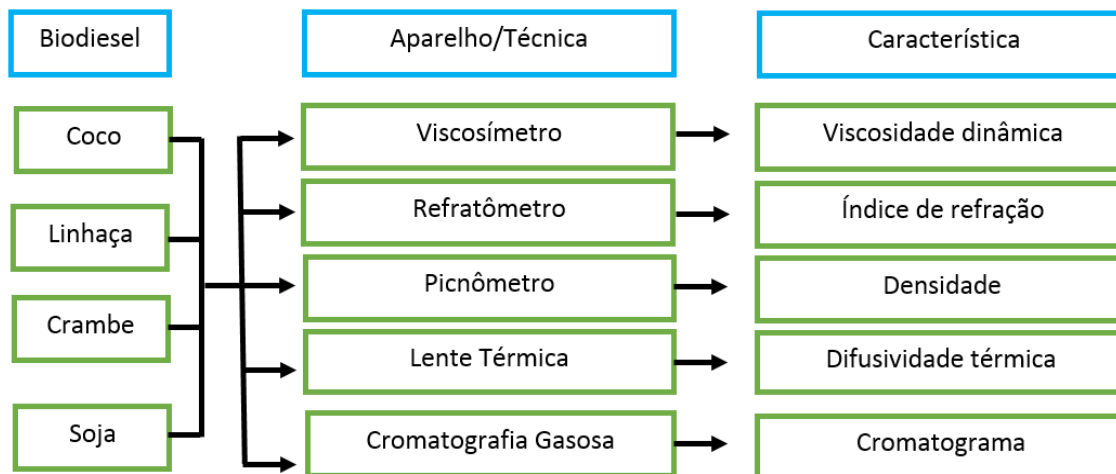


Figura 5.2. Esquema do estudo da difusividade térmica em um controle de temperatura.

5.4. Metodologias de Caracterização

5.4.1. Medida da Densidade, Viscosidade

A medida de densidade foi determinada usando a razão entre a massa determinada por uma balança analítica calibrada, pelo volume utilizando um picnômetro de volume constante de 5 ml previamente calibrado. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 20 e 40 °C.

Os valores da viscosidade dinâmica (μ) foram medidos em viscosímetro Brookfield, modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, USA), de tipo cone-placa usando o cone CP 40. As medidas foram feitas em duplicata à temperatura de 40 °C, empregando 0,5 mL de amostra.

Determinamos a viscosidade cinemática (ν) do biodiesel através da razão entre a viscosidade dinâmica (μ) pela sua massa específica ou densidade (ρ). Normalmente é expressa em unidades de mm^2/s (cSt), de acordo com a Equação 5.1:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (5.1)$$

5.4.2. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS)

As condições Cromatográficas das medidas realizadas no Cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 Plus – SHIMADZU foram: temperatura do injetor e detector de 250 °C para ambos; coluna BPX-5 de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme; programação de temperatura do forno de 100 °C por 2 min, com aumento de 10 °C por minuto até atingir 230 °C, aumento de 10 °C por minuto até atingir 280 °C, e finalmente manter em 280 °C por 2 min, totalizando 25 min por amostra; pressão 65,2 kPa; Fluxo da coluna = 0,91 mL/min; fluxo total = 17,6 mL/min; modo de injeção “split”, razão de split = 15, volume injetado = 1,0 µL; tempo de corte do solvente = 2,5 min. Modo de aquisição SCAN foi de 40 à 500 m/z.

5.4.3. Cálculo do índice de iodo

A propriedade do índice de iodo expressa o grau de insaturação, uma vez que está relacionada com a quantidade de ligações duplas presentes na amostra.

Com o objetivo de avaliar o grau de instauração do biodiesel, realizamos a análise do índice de iodo, que é determinado como o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de amostra.

A determinação do índice de iodo foi feito pelo método usando a cromatografia gasosa (CG) da Norma AOCS Cd 1c-85 (KYRIAKIDIS; KATSILOULIS, 2000) que é expressa por:

$$IO = 0,950A + 0,860B + 1,732C + 2,616D + 0,785E + 0,723F \quad (5.2)$$

onde A é a % de ácido palmitoleico, B é a % de ácido oleico, C é a % de ácido linoleico, D é a % de ácido linolênico, E é a % de ácido gadoleico, F é a % de ácido erucico e IO é o índice de iodo.

5.4.4. Medida do índice de refração

Os valores do índice de refração foram obtidos pelo refratômetro Abbé - Aparelho DR M4/1550. As medidas foram realizadas com o comprimento de onda de 900 nm, e em duplicata à temperatura de 40 °C, de acordo com a norma ISO 6320:2000.(MORADI; DEHGHANI; GHANEI, 2012)

5.4.5. Espectroscopia ultravioleta e visível (UV/Vis)

O aparelho usado foi espectrofotômetro de absorção UV/Vis de feixe duplo, marca SHIMADZU UV-1800, utilizando cubetas de quartzo e faixa espectral de 220 a 550 nm. Foram diluídos 0,5 µL de biodiesel em 4 mL de solvente diclorometano.

5.4.6. Espectroscopia de absorção fotoacústica (FA)

Na configuração experimental da espectroscopia fotoacústica de absorção ótica (FA), a fonte de luz utilizada é uma lâmpada de arco-xenônio de 1000 W, que passa por um monocromador conjugado com um filtro absorvedor que seleciona os comprimentos de onda, essa radiação atravessa um modulador mecânico – chopper (Stanford Research and System, modelo SR540). O feixe incide em uma célula fotoacústica comercial (MTEC, EUA), o sinal pré-amplificado é direcionado ao amplificador – lock-in (Stanford Research and

System, modelo SR830), que está ligado ao computador. Para eliminar variações espectrais da fonte luminosa, realizamos uma calibração com a amostra padrão (carvão) fornecida pela MTCE, onde o sinal fotoacústico obtido que queremos analisar é dividido pelo sinal padrão.

5.4.7. Espectroscopia de RMN ^1H

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos através de um espectrofotômetro, operando na frequência de 500 MHz, marca Bruker, modelo Avance III e usando tetrametilsilano (TMS) como referência.

5.4.8. Termogravimétrica (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Para a obtenção das curvas da termogravimétrica (TG) e da calorimetria de varredura (DSC) utilizamos o equipamento STA PT 1750 da LINSEIS. Foram inseridas 10 mg de amostras em cadinhos de alumínio aberto. A faixa de temperatura operacional foi de 50-600 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.4.9. Configuração da técnica fotopiroelétrica

A configuração experimental é composta por sensor PZT (titanato zirconato de chumbo) de cerâmica com espessura de 5 mm; como fonte de radiação utilizamos um laser de diodo de 15 mW, modulado eletronicamente na faixa de frequência de 1 Hz a 70 Hz. O sinal piroelétrico é capturado por um analisador de lock-in SR830. (MACHADO et al., 2012).

5.4.10. Configuração da técnica lente térmica (LT)

A Espectroscopia de Lente Térmica (LT) utilizada foi a configuração do feixe duplo modo descasado, por apresentar uma alta sensibilidade (Figura 5.3).

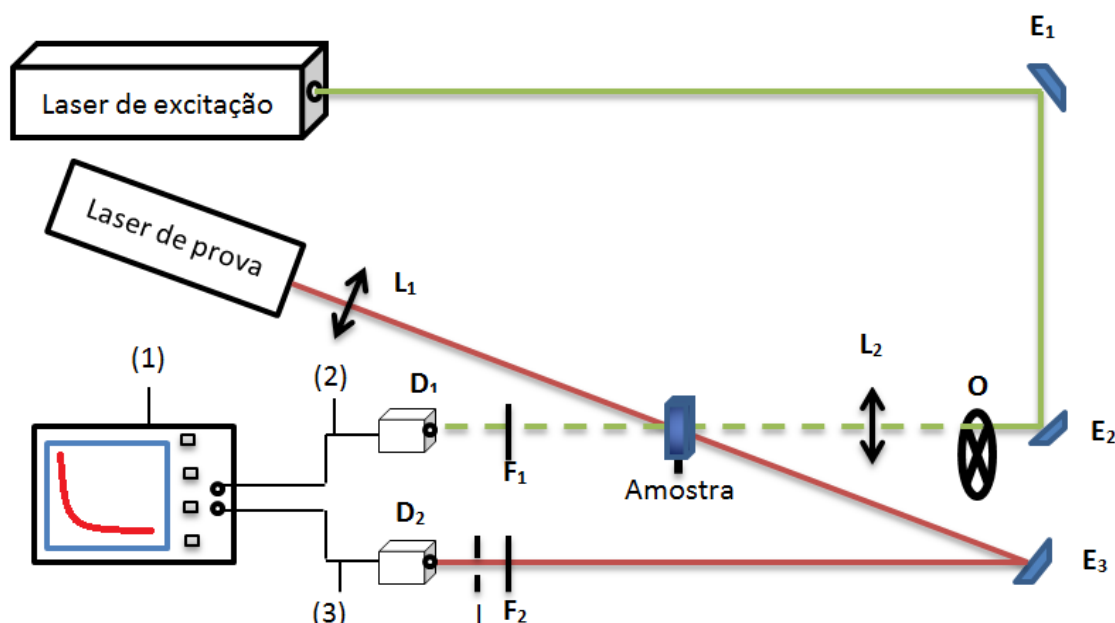


Figura 5.3. Esquema experimental da técnica de LT.

(1) osciloscópio digital; (2) trigger; (3) sinal; (d) detector; (e) espelho; (F) filtro; (I) íris; (L) lente.

A montagem consiste na utilização de um laser de Argônio Ar^+ (Coherent Innova I308C) de alta intensidade com comprimento de onda de 488 nm para excitar. O feixe de excitação, que chega até a amostra para excitá-la, passa por duas lentes convergentes com comprimento focal de 10 cm e 12,5 cm (entre as quais está localizado um obturador), por dois espelhos (onde se encontra um polarizador entre os mesmos) e por uma lente de foco 17,5 cm, focalizado na cubeta de quartzo (amostra) de espessura de 2 mm, presa por um suporte fixo. O laser de prova utilizado é o He-Ne de baixa potência com comprimento de onda 632,8 nm, este atinge um espelho e é focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 20 cm para provar a LT formada. O alinhamento é feito de maneira que o laser de prova cruze a cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo pequeno. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho garantindo que apenas o

centro do feixe do laser seja detectado. O laser de prova, ao passar pela lente formada, terá uma modificação no seu caminho ótico que será captado pelo detector em um campo distante.

O sinal luminoso detectado será convertido em sinal elétrico pelo sistema de aquisição (osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 1002) que envia os dados para o computador, onde será tratado por um software de análise de gráfico e será fornecida a curva característica de Lente Térmica (Figura 5.4).

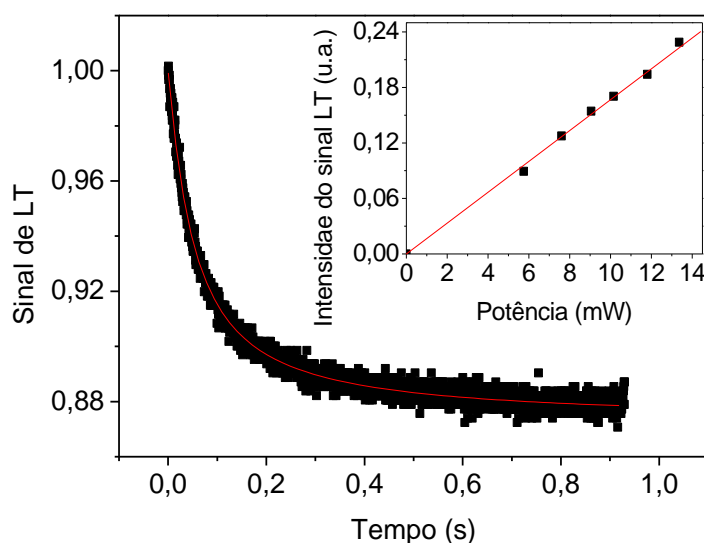


Figura 5.4. Sinal de lente térmica do biodiesel de soja na $P = 7,6$ mW, e a intensidade do sinal de LT em função da potência.

A linha sólida corresponde à medida experimental, a linha vermelha é ajustada pelo modelo matemático aberrante da Técnica LT no modo descasado. A variação da intensidade ($I(t)$) do campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo) é dado pela equação 4.8 (SHEN; SNOOK, 1992).

Para a determinar a posição da amostra e a obtenção do ajuste matemático faz-se necessário a calibração da montagem experimental da técnica de lente térmica.

A posição é determinada por meio da varredura da potência utilizando um fotodiodo como medidor de potência, para a obtenção da posição dos raios da cintura do feixe dos lasers de excitação e de prova. Nosso aparato experimental consiste em um orifício de $25 \mu\text{m}$ (íris) que é colocado na frente do fotodiodo

que é preso ao suporte de um trilho ótico, possibilitando detectar apenas o centro do feixe do laser, ao ser deslocado ao longo de um eixo Z, tendo assim o ponto de máxima intensidade do feixe. Isso é feito tanto para os lasers de excitação quanto de prova de forma independente (Figura 5.5).

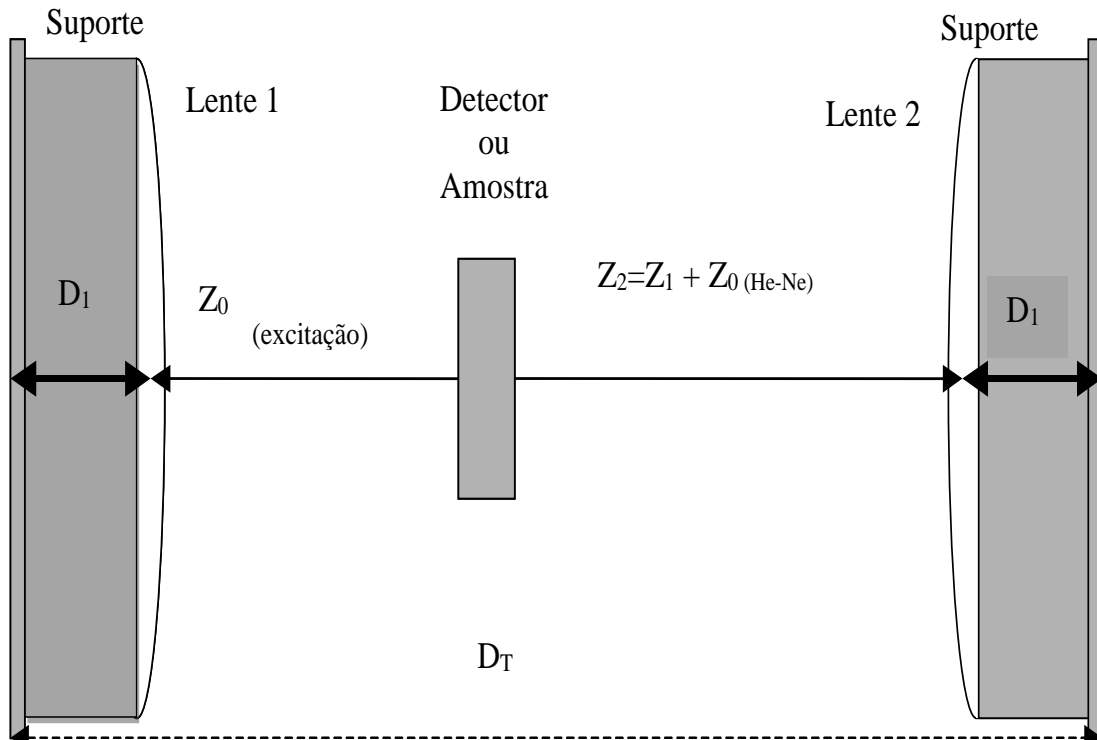


Figura 5.5. Desenho esquemático das distâncias focais.

A cintura do LASER de excitação e de prova na amostra são $\omega_e = 3,09 \cdot 10^{-3}$ e $\omega_p = 20,85 \cdot 10^{-3}$, respectivamente, e os parâmetros m igual 45,52 e V igual 1,64, como mencionado na seção 4.10, são importantes para determinar a posição da amostra e obter o ajuste matemático da equação 4.8.

Para todas as amostras, primeiramente, são realizadas medidas de sinal de Lente Térmica em função da potência; observamos um comportamento linear (Figura 5.4) devido ao coeficiente absorção, a espessura da amostra, o comprimento de onda do LASER de prova, a condutividade térmica e a variação do índice de refração em função da temperatura serem constantes para uma determinada amostra. Dessa forma, podemos reescrever a equação 4.7 como:

$$\theta = \beta \cdot P \quad (5.3)$$

β é igual a $(AL / K\lambda_p) dn/dT$, observa-se então a dependência linear entre θ e P , o que nos leva a concluir que não ocorre nenhuma alteração na estrutura da molécula. A partir da equação 4.4, determinamos o valor da difusividade térmica e calculamos a média para essa faixa de valores.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Apresentaremos, neste momento, os resultados e discussões relacionados aos estudos das degradações oxidativas dos biodieseis submetidos a três condições em diferentes intervalos de tempos e as análises utilizando técnicas convencionais e não convencionais.

6.1. Degradação oxidativa do Biodiesel

Com o intuito de avaliar a estabilidade oxidativa e compreender melhor o mecanismo de oxidação e as reações envolvidas no processo, submetemos o biodiesel à degradação sob condições controladas de temperatura a 150 °C, exposição à radiação ultravioleta (UV) e condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

A amostra escolhida para realizarmos o estudo da degradação térmica foi o biodiesel de soja, como mencionado é devido à facilidade da obtenção da oleaginosa para a produção do biodiesel. O biodiesel de soja é responsável por aproximadamente 72% da produção no Brasil no mês de setembro 2015.

A tabela 6.1 apresenta os resultados das propriedades de densidade e viscosidade. Nota-se que os valores das propriedades de densidade e viscosidade dos biodieseis não degradados (Partida) estão dentro das faixas dos valores das especificações.

Tabela 6.1. Resultados da análise de densidade e viscosidade cinemática para o BS-150 °C, BS- CNTP e BS-UV.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Viscosidade dinâmica (mPa)	Viscosidade cinemática (mm²/s)
BS-150 °C	0,885 ± 0,010	4,2 ± 0,1	4,7 ± 0,2
BS-UV	0,886 ± 0,010	3,6 ± 0,3	4,1 ± 0,3
BS-CNTP	0,878 ± 0,010	3,5 ± 0,3	4,0 ± 0,2
ANP	0,850-0,900	-----	3,0-6,0

Na Tabela 6.2 apresentamos as porcentagens das composições principais dos biodieseis de soja obtidos experimentalmente, que são os ácidos: Palmítico, linoleico, oleico, linolênico e esteárico. Esses dados estão de acordo com a literatura.

Tabela 6.2. Resultados da Composição percentual (%) do BS-150 °C, BS-CNTP e BS-UV.

Composição percentual (%) do biodiesel				
Números de carbonos	Literatura¹	BS-150 °C 0 horas	BS-UV 0 semanas	BS-CNTP 0 dias
16:0	7-12	11,59	10,58	11,86
18:0	3-6	4,79	4,04	4,16
18:1	20-34	28,78	35,3	31,05
18:2	50-60	49,32	47,62	50,42
18:3	2-10	5,38	2,18	2,23

¹GRABOSKI, ET AL. 1998.

Os dados acima apresentados nos garantem que a amostra de biodiesel de partida é uma amostra de qualidade, uma vez que, essas propriedades estão dentro das faixas de valores determinados pela ANP.

Primeiramente, iremos apresentar os resultados e discussões da cromatografia gasosa e da ressonância magnética nuclear ¹H com o intuito de compreender o que acontece com a estrutura do biodiesel ao longo do tempo de exposições as condições das degradações.

6.1.2. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/MS)

Para uma melhor identificação dos ácidos graxos presentes no biodiesel, foram feitas varreduras com padrões de ácidos graxos predominantes no biodiesel. Dessa forma, podemos comparar com tempo de interação dos compostos da nossa amostra com a coluna do cromatógrafo e, assim, determinar a composição do biodiesel analisado.

A Figura 6.1 representa um cromatograma do biodiesel de soja, cujos tempos de retenções correspondem aos ésteres alquílicos dos ácidos graxos correspondentes.

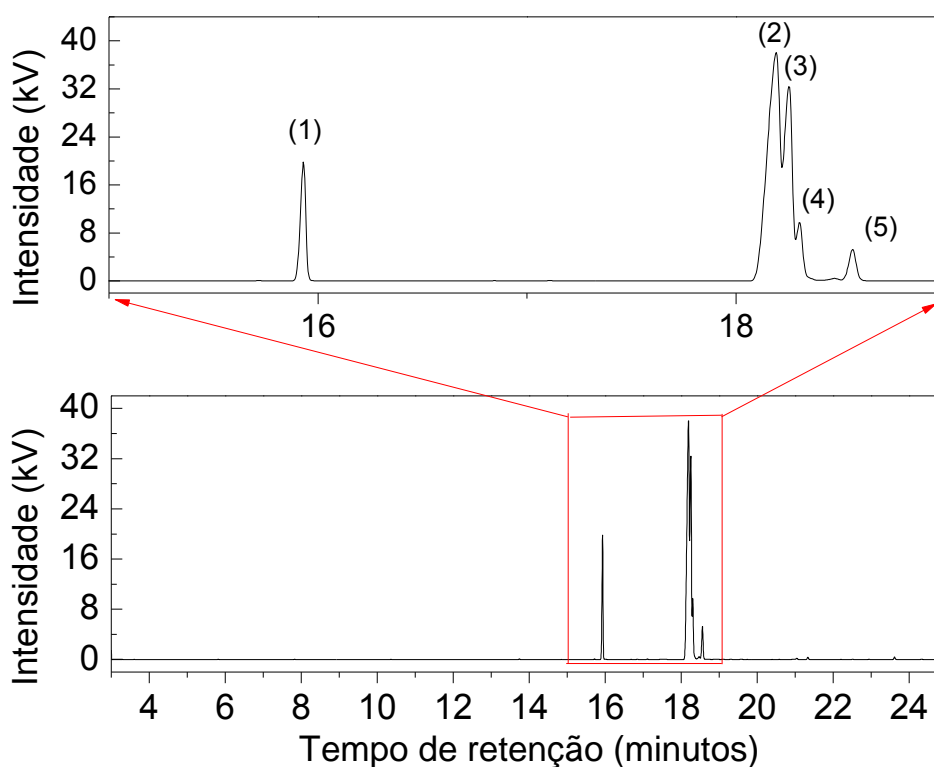


Figura 6.1. Cromatograma dos ácidos graxos do biodiesel de soja: (1) 16:0; (2) 18:2; (3) 18:1; (4) 18:3; (5) 18:0.

Na Tabela 6.3, apresentamos as variações dos compostos de ácidos graxos predominantes no BS-CNTP em determinados intervalos de tempos até 180 dias.

Tabela 6.3. Composição percentual (%) do BS-CNTP em função do tempo de degradação.

Ácidos graxos	Tempo de degradação (dias)					
	0	30	60	90	135	180
16:0	11,86	12,52	13,09	13,79	15,86	17,19
18:0	4,16	4,44	4,39	4,44	4,91	5,88
18:1	31,05	29,86	29,69	31,20	33,07	32,32
18:2	50,42	50,27	49,77	47,52	42,04	37,76
18:3	2,23	2,18	2,03	1,89	2,24	2,71

Na Tabela 6.4, apresentamos as variações dos compostos de ácidos graxos predominantes no BS-150 °C ao longo do tempo de exposição a temperatura 150 °C.

Tabela 6.4. Composição percentual (%) do BS-150 °C em função do tempo de degradação.

Ácidos graxos	Tempo de degradação (horas)						
	0	3	6	9	12	15	24
16:0	11,59	11,56	12,24	12,70	13,38	13,68	13,77
18:0	4,79	4,21	4,52	4,85	5,37	5,35	5,60
18:1	28,78	28,40	28,25	28,65	31,56	31,28	31,31
18:2	49,32	48,55	48,06	44,45	40,15	41,62	34,88
18:3	5,38	5,20	5,49	5,33	3,91	4,26	3,33

Na Tabela 6.5, apresentamos as alterações nos ácidos graxos predominantes no biodiesel de soja ao ser exposto à radiação UV durante às 7 semanas.

Tabela 6.5. Composição percentual (%) do BS-UV em função do tempo de degradação.

Ácidos graxos	Tempo de degradação (semanas)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
16:0	10,58	12,98	14,51	16,99	18,76	21,56	25,54	27,59
18:0	4,04	4,20	5,04	5,70	6,40	7,15	8,24	9,53
18:1	35,3	35,98	38,98	39,9	42,23	42,32	42,88	39,68
18:2	47,62	44,10	37,90	31,38	25,6	18,81	10,63	3,12
18:3	2,18	2,17	2,15	2,19	2,20	3,11	2,84	2,97

Os resultados obtidos a partir da técnica de Cromatografia Gasosa demonstram para todas as condições, que o percentual de ácidos graxos com dezoitos carbonos (C 18), variam à medida que ocorre um acréscimo no tempo de exposição. Notamos que a porcentagem da estrutura 18:2 foi reduzida, enquanto que a 18:0 teve um aumento ao longo do tempo de exposição para todas as condições. Essa redução pode estar associada à oxidação das insaturações ou menor estabilidade térmica das duplas ligações. O que nos sugere, por exemplo, que as insaturações dos ácidos graxos linoleico poderão estar se rompendo e, portanto, se transformando em C18:1 ou até em C18:0.

O aumento do ácido graxo esteárico pode estar relacionado com a quebra das insaturações das estruturas C18:3, C18:2 e C18:1 em C18:0. Uma análise das estruturas intermediárias neste presente momento se tornou inviável, já que, compreendemos, por exemplo, que ao mesmo tempo em que a C18:2 pode se transformar em C18:1, terá uma parte da C18:1 que estará se transformando em C18:0.

O ácido graxo palmítico apresentou aumento tanto para BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV, isso nos leva a supor que pode ter ocorrido uma quebra nas estruturas de C18 para se transformarem em C16:0. Pois, o biodiesel de soja não possui ligações de C16 insaturadas (C16:1, C16:2...) para se transformarem em C16:0.

No entanto, para o BS-UV apresentou o aparecimento de outros compostos, como podemos observar no cromatograma em relação ao tempo de retenção de aproximadamente 10 minutos, esse composto foi identificado pela cromatografia a partir de 2 semanas (Figura 6.2).

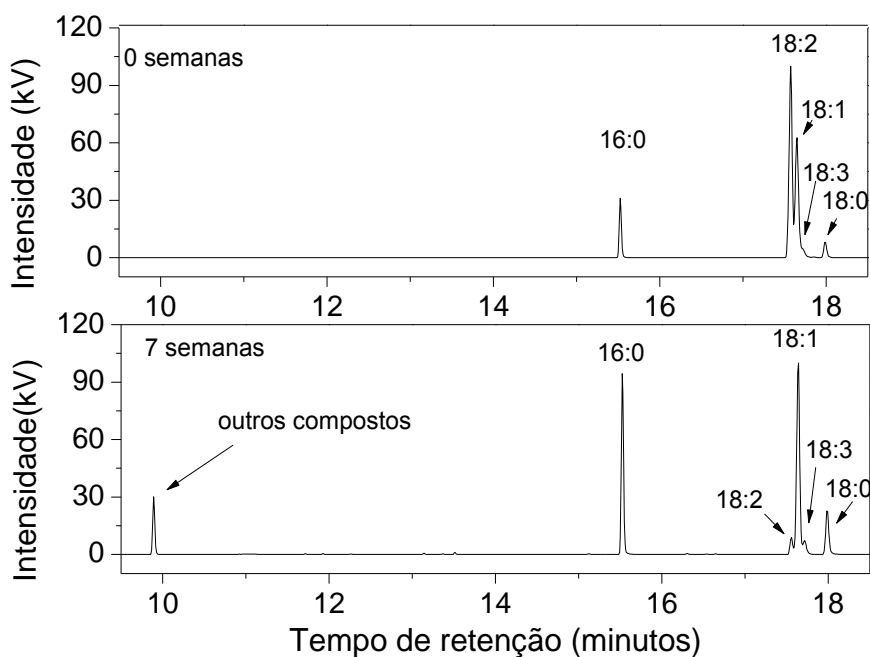


Figura 6.2. Cromatograma dos ácidos graxos do biodiesel de soja em 0 e 7 semanas de exposição à radiação UV:

Portanto, quando o biodiesel é exposto a essas condições isso provoca uma mudança na estrutura, por exemplo, reduções nas insaturações, porém, como mencionado acima, avaliar os ácidos graxos individualmente torna-se inviável, uma vez que, podemos ter redução do 18:3 em 18:2 e simultaneamente este em 18:1, que por sua vez em 18:0. Por essa razão, resolvemos calcular uma grandeza que expressa todo o grau de instauração do biodiesel. Dessa forma, determinamos o índice de iodo.

6.1.3. Cálculo do Índice de Iodo

O índice de iodo é um parâmetro de especificação de Norma para certificar a qualidade do biodiesel, embora a legislação brasileira não tenha um valor determinado para essa propriedade.

As medidas do índice de iodo (IO) do BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV foram realizadas utilizando o método da cromatografia gasosa e calculado pela equação 5.2.

Os resultados para o BS-CNTP são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Valores do índice de iodo do BS-CNTP.

BS-CNTP	
Tempo (dias)	Índice de iodo (g I₂/100g)
0	119,9
30	118,4
60	117,0
90	114,1
135	107,1
180	100,3

Os resultados apresentaram uma redução ao longo dos dias de exposições, porém durante os 60 primeiros dias essa redução foi insignificante.

As medidas para BS-150 °C se encontram na Tabela 6.7.

Tabela 6.7. Valores do índice de iodo do BS-150 °C

BS-150 °C	
Tempo (horas)	Índice de iodo (g I₂/100g)
0	124,3
3	122,1
6	121,9
9	118,6
12	110,1
15	102,9
24	96,0

Semelhante com que acontece com BS-CNTP, o BS-150 °C apresentou uma maior redução no grau de instauração durante todo tempo de exposição a temperatura de 150 °C.

Na Tabela 6.8 apresentamos os resultados dos índices de iodo do BS-UV.

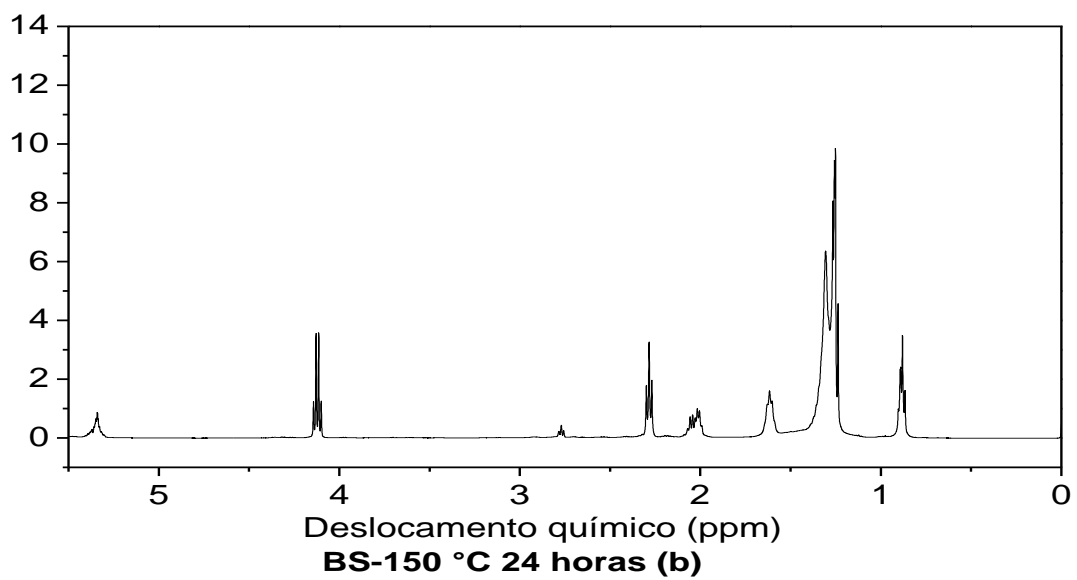
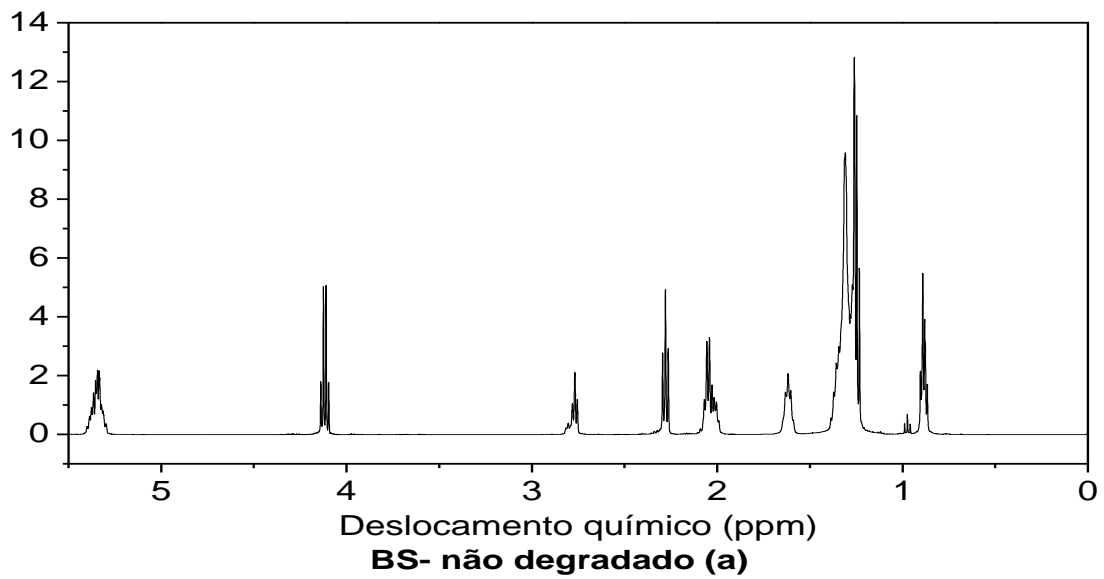
Tabela 6.8. Valores do índice de iodo do BS-UV.

Tempo (semanas)	BS-UV	
	Índice de iodo (g I₂/100g)	
0	118,5	
1	113,0	
2	104,8	
3	94,4	
4	86,4	
5	77,1	
6	62,7	
7	47,3	

Como esperado, resultados do BS-UV apresentaram redução, porém com variação bem mais intensa, que chega a 40% do valor inicial, demonstrando que para essa condição acontece uma degradação mais agressiva.

6.1.4. Medidas da Espectroscopia de RMN ¹H

A Figura 6.3 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H do biodiesel de soja não degradado (Figura 6.3-a), BS-150 °C em 24 horas (Figura 6.3-b), BS-CNTP 180 dias (Figura 6.3-c) e BS-UV 7 semanas (Figura 6.3-d).



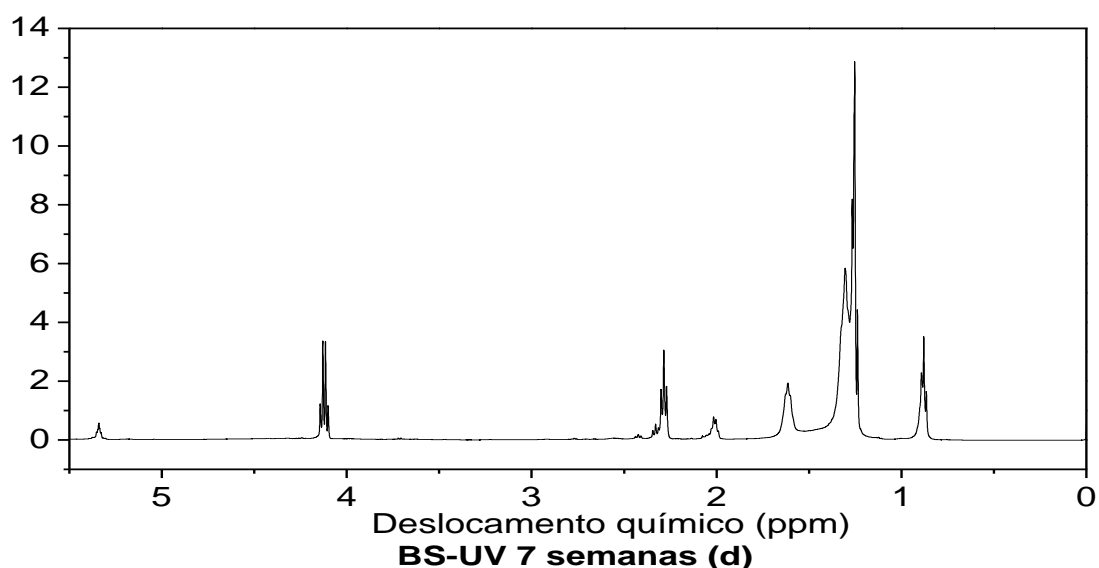
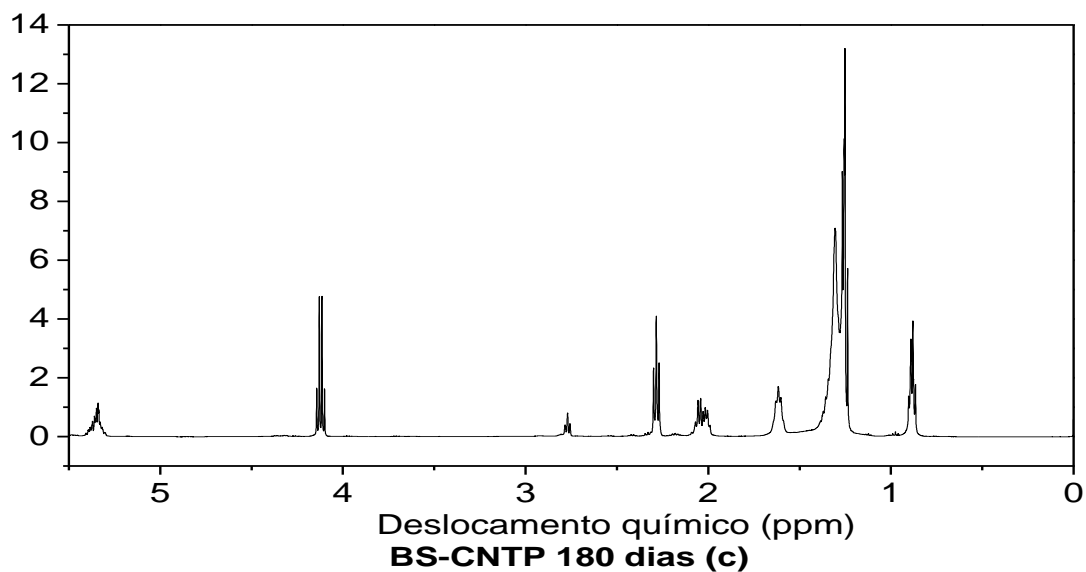


Figura 6.3. Espectro de RMN ^1H para o biodiesel de soja.

(a) Antes de degradar; (b) BS-150°C 24 horas; (c) BS-CNTP 180 dias; BS-UV 7 semanas

O espectro do biodiesel não degradado (Figura 6.3-a) mostra um sinal em 5,4 ppm referente ao hidrogênio olefínico ($-\text{CH}=\text{CH}-$), em 4,1 ppm relativo ao CH_2 etil éster ($\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), o sinal 2,8 ppm é atribuído aos hidrogênios bisalílicos ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), em 2,3 ppm o sinal é referente aos hidrogênios do CH_2 α -carbonílico ($-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), o sinal em 2,1 ppm equivalente aos hidrogênios alílicos ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), em 1,6 ppm referente ao

hidrogênio β -carbonílico, o sinal 1,3 ppm são atribuídos ao CH_2 vizinhos aos átomos parafínicos $-(\text{CH}_2)_n$, e o sinal 1,0 ppm e 0,9 ppm são referentes aos grupos metílicos terminais CH_3 das cadeias $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ e $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, respectivamente (LÓPEZ et al., 2011).

Na Figura 6.4, apresentamos a estrutura do éster linoleico em função dos picos detectados no espectro RMN ^1H .

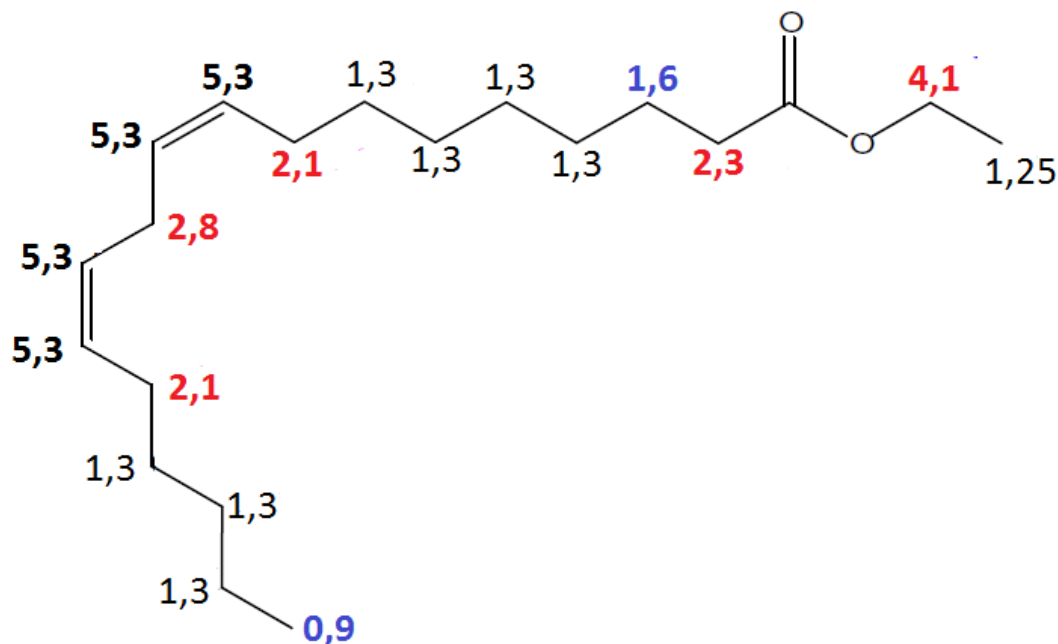


Figura 6.4. Estrutura do éster linoleico em função dos picos detectados no espectro de RMN ^1H .

Observamos que à medida que o biodiesel sofre a degradação, ocorrem alterações nas composições dos biocombustíveis para todas as condições, por exemplo, no sinal 5,4 ppm, 2,3 ppm, 2,1 ppm, 1,0 ppm e, principalmente, em 2,8 ppm, que no caso do BS-UV 7 semanas (Figura-d) o sinal nem é detectado.

Na Figura 6.5, apresentamos as variações das intensidades relativas de cada tipo de hidrogênio em função dos dias de exposição para BS-CNTP.

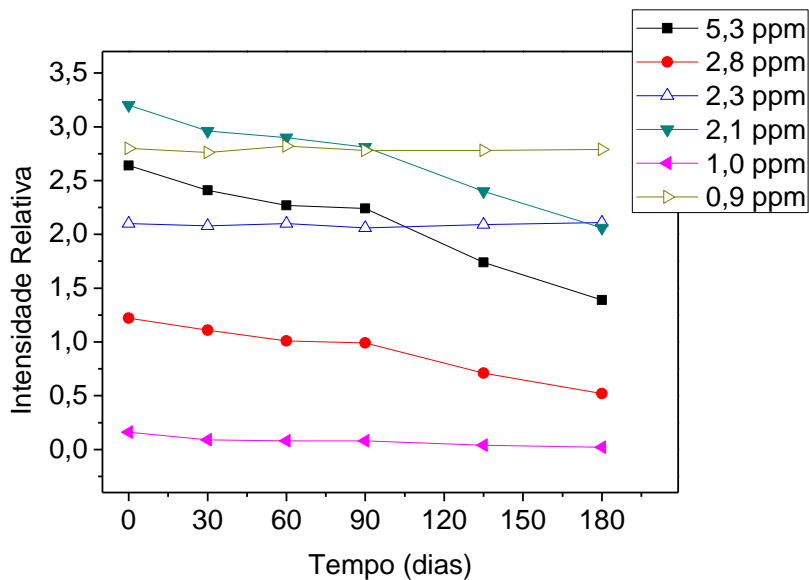


Figura 6.5. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ^1H do BS-CNTF.

Representamos na Figura 6.6 as variações das intensidades relativas de cada tipo de hidrogênio em função das horas exposições para BS-150 °C.

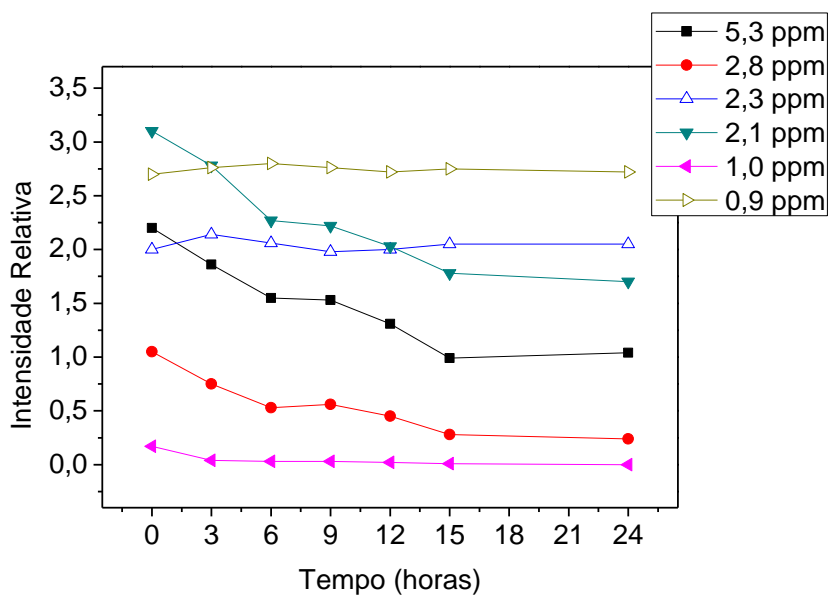


Figura 6.6. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ^1H do BS-150 °C.

E, por fim, apresentamos na Figura 6.7 as variações das intensidades relativas de cada tipo de hidrogênio em função das semanas de exposições à radiação UV.

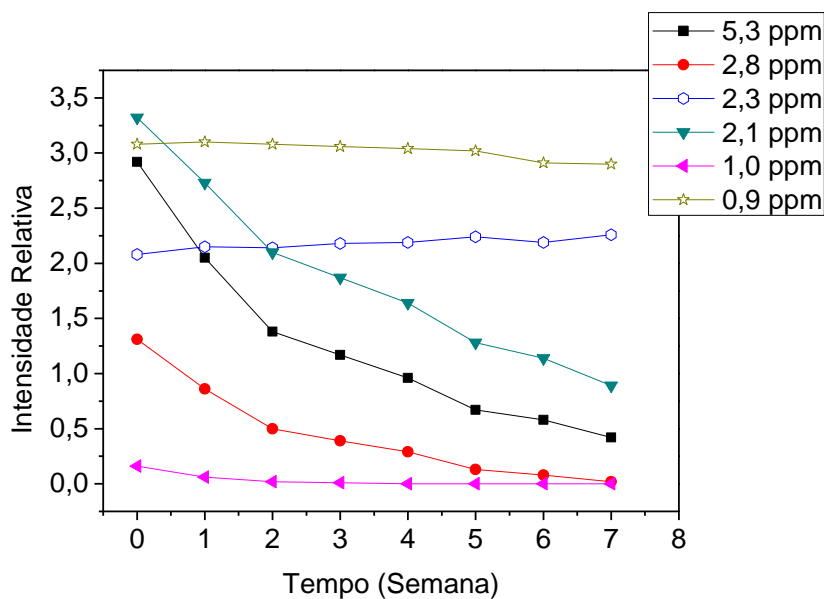


Figura 6.7. Variação da intensidade do sinal do espectro de RMN ^1H do BS-UV.

Notamos que com o aumento de exposição à todas as condições, acontecem reduções nos sinais dos compostos referentes às posições bis-alílica, alílicas, olefínico e do grupo metílico terminal $(-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Esses sinais estão intimamente relacionados com o processo de oxidação do biodiesel.

No caso das reduções dos sinais do BS-CNTP são menos acentuadas até 90 dias, e depois têm variações mais intensas em 135 e 180 dias. No entanto, as maiores variações foram para a degradação oxidativa do BS-UV, que ao final de 7 (sete) semanas, o sinal 2,8 ppm da posição bis-alílica reduziu praticamente a 0 (zero). Isto pode ser melhor observado na tabela abaixo (Tabela 6.9).

Tabela 6.9. Valor da intensidade relativa de cada tipo de hidrogênio em função do tempo de exposição à radiação UV.

Tipo de hidrogênio	Tempo de degradação (semanas)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0,9	3,08	3,10	3,08	3,06	3,04	3,02	2,91	2,90
1,0	0,16	0,06	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
2,1	3,32	2,73	2,10	1,87	1,64	1,28	1,14	0,89
2,3	2,08	2,15	2,14	2,18	2,19	2,24	2,19	2,26
2,8	1,31	0,89	0,50	0,39	0,29	0,13	0,08	0,02
5,3	2,92	2,05	1,38	1,17	0,96	0,67	0,58	0,42

A redução da intensidade na posição olefínica (5,3 ppm) reforça e comprova as discussões realizadas através da cromatografia gasosa, em que ocorre a quebra das insaturações e, conseqüentemente, a redução do índice de iodo.

As medidas de RMN ^1H possibilitaram detectar as formações de outros compostos minoritários durante os processos de degradações oxidativas para todas as condições. Na Figura 6.8, apresentamos as variações dessas intensidades relativas para alguns hidrogênios para BS-CNTP.

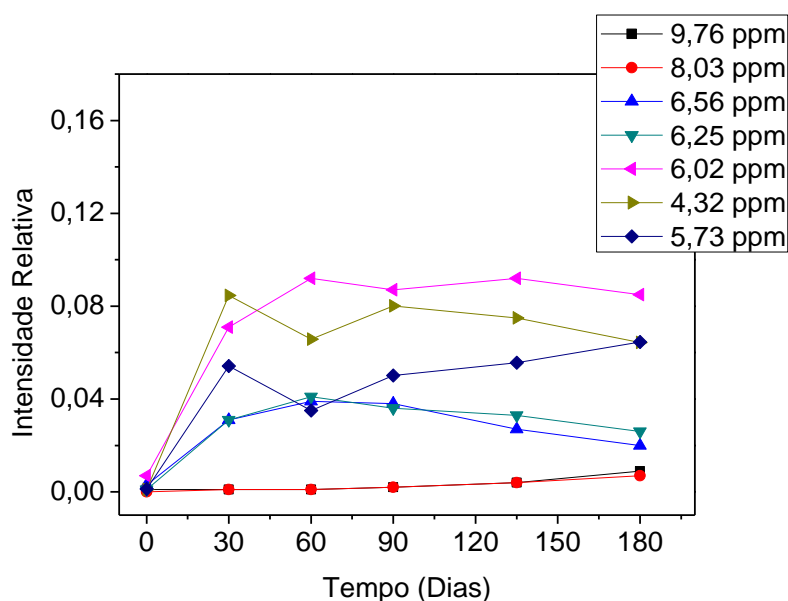


Figura 6.8. Compostos formados no BS-CNTP.

Representamos na Figura 6.9 as variações das intensidades relativas dos hidrogênios minoritários em função das horas exposições para BS-150 °C.

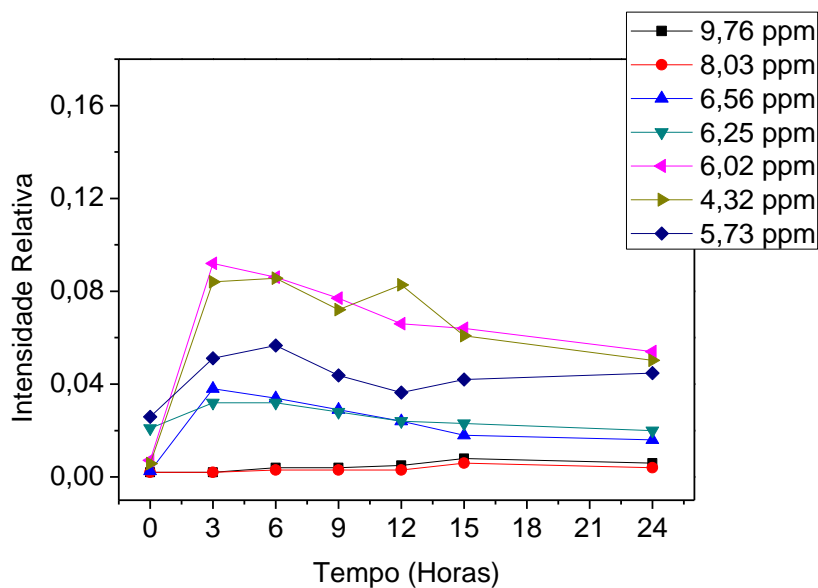


Figura 6.9. Compostos formados no BS-150°C.

Representamos na Figura 6.10 a variação da intensidade relativa dos hidrogênios minoritários em função das semanas exposições para BS-UV.

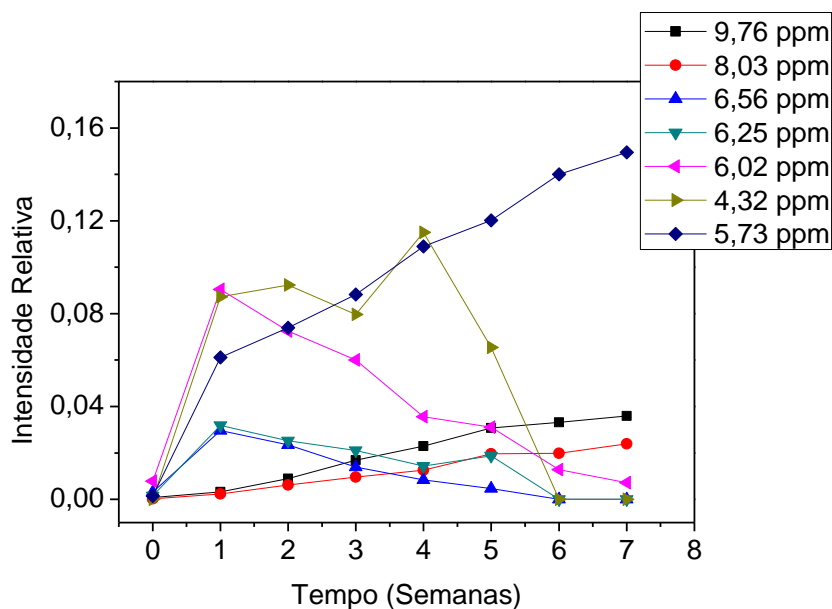


Figura 6.10. Compostos formados no BS-.UV

Portanto, o surgimento desses compostos comprovam que durante os processos de oxidações acontecem as formações de misturas que podem afetar a qualidade dos biodieseis.

Observamos na cromatografia gasosa para o BS-UV um pico mais intenso no tempo de retenção em 10 minutos, o que não era destacado nas outras condições. Embora não consigamos determinar quais sinais minoritários da RMN ^1H equivale(m) ao pico de cromatografia gasosa, nos chama a atenção o sinal 5,73 ppm que apresentou uma maior variação e aumentou a intensidade ao longo do tempo de exposição à radiação.

Portanto, tanto as medidas realizadas na cromatografia gasosa quanto na RMN ^1H , demonstraram que ocorrem alterações nas estruturas dos biodieseis durante as exposições a essas condições, que, conseqüentemente, podem contribuir para variações nas propriedades físico-químicas do biodiesel.

Nesse objetivo, iremos dar prosseguimento às discussões dos outros aspectos analisados nesse estudo.

6.1.5. Medidas de Viscosidade

Os resultados das análises de viscosidades dinâmicas para o biodiesel de soja submetido às condições normais de temperatura e pressão (BS-CNTP) estão na Tabela 6.10; observamos um aumento no valor da viscosidade com o passar do tempo, indicando que o biodiesel apresentou alterações ao longo do tempo de exposição.

Tabela 6.10. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-CNTP.

BS-CNTP	
Tempo (dias)	Viscosidade (mPa)
0	3,5 ± 0,3
30	3,6 ± 0,1
60	3,7 ± 0,2
90	4,0 ± 0,1
135	5,1 ± 0,1
180	7,4 ± 0,2

Observamos que os valores das viscosidades permanecem praticamente constantes até 90 dias, e posteriormente ocorrem aumentos em 135 e 180 dias. No entanto, em 135 dias o valor ainda continua praticamente dentro das faixas de valores determinados pela ANP.

Esses valores foram semelhantes aos resultados da RMN ¹H para o BS-CNTP, onde as variações das intensidades relativas dos sinais dos hidrogênios foram praticamente constantes durante os primeiros 90 dias e mais intensas em 135 e 180 dias.

Na Tabela 6.11, apresentamos os resultados do BS-150 °C.

Tabela 6.11. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-150 °C.

BS-150 °C	
Tempo (horas)	Viscosidade (mPa)
0	4,2 ± 0,1
3	4,4 ± 0,2
6	5,1 ± 0,1
9	5,4 ± 0,2
12	6,8 ± 0,2
15	7,1 ± 0,2
24	7,9 ± 0,1

Os valores das medidas das viscosidades aumentaram ao longo do tempo de exposição. As medidas do BS-UV encontram-se na Tabela 6.12.

Tabela 6.12. Resultados da análise de viscosidade dinâmica para o BS-UV.

BS-UV	
Tempo (semanas)	Viscosidade (mPa)
0	3,6 ± 0,3
1	5,1 ± 0,4
2	7,6 ± 0,6
3	8,5 ± 0,3
4	13,9 ± 0,2
5	16,7 ± 0,1
6	22,3 ± 0,1
7	26,0 ± 0,2

Semelhante ao que aconteceu com o BS-CNTP em 135-180 dias e o BS-150 °C, os valores do BS-UV aumentaram ao longo do tempo de exposição. Esse aumento se deve às alterações que ocorrem na estrutura do biodiesel como obtido na cromatografia e na RMN ¹H. Observamos um comportamento diferente do observado no cálculo do índice de iodo, enquanto este diminui ao longo do tempo de exposição, a viscosidade aumenta, ou seja, a viscosidade aumenta com a redução no grau das insaturações.

O aumento da viscosidade pode tornar o uso do biodiesel inapropriado no motor diesel. Além disso, esse aumento pode ser atribuído a um fenômeno conhecido por polimerização oxidativa, conforme relatado por Conceição et al.(CONCEIC et al., 2007) .

Zahira Yaakob et al. (YAAKOB et al., 2014) relatam que, no início do processo de oxidação, ocorre mudança na isomerização da ligação dupla, juntamente com a formação de compostos com alto peso molecular, além de formações de compostos secundários induzindo a formação de goma,

resultando no aumento da viscosidade (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). Ashraful et al. (ASHRAFUL et al., 2014b) relataram que a degradação acelerada por exposição ao ar durante o armazenamento e a alta temperatura são influenciados pela presença de ácidos graxos insaturados, que podem dar origem às formações de gomas e compostos polimerizados. Ronghong Lin et al. (LIN; ZHU; TAVLARIDES, 2014) relatam que o aumento da viscosidade é devido às reações de isomerização, além da polimerização.

6.1.6. Medida do Índice de Refração

Na Tabela 6.13, apresentamos os resultados das medidas do índice de refração do BS-CNTP.

Tabela 6.13. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-CNTP.

BS-CNTP	
Tempo (dias)	Índice de refração (u.a.)
0	1,4430 ± 0,0005
30	1,4432 ± 0,0005
60	1,4435 ± 0,0005
90	1,4442 ± 0,0005
135	1,4466 ± 0,0005
180	1,4479 ± 0,0005

Assim como os valores de viscosidade, o índice de refração ficou praticamente constante até 90 dias de exposições, mas em 135 e 180 dias apresentaram uma tendência a aumentar.

A medida do índice de iodo do BS-150 °C encontram-se na Tabela 6.14.

Tabela 6.14. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-150 °C.

BS-150 °C	
Tempo (horas)	Índice de refração (u.a.)
0	1,4393 ± 0.0005
3	1,4404 ± 0.0005
6	1,4414 ± 0.0005
9	1,4419 ± 0.0005
12	1,4432 ± 0.0005
15	1,4436 ± 0.0005
24	1,4445 ± 0.0005

Os resultados apresentaram uma tendência a aumentarem com o passar do tempo, assim como o BS-UV até 5 semanas (Tabela 6.15).

Tabela 6.15. Resultados das medidas do índice de refração a 40 °C para o BS-UV.

BS-UV	
Tempo (semanas)	Índice de refração (u.a.)
0	1,4445 ± 0,0005
1	1,4472 ± 0,0005
2	1,4501 ± 0,0005
3	1,4512 ± 0,0005
4	1,4520 ± 0,0005
5	1,4532 ± 0,0005
6	1,4535 ± 0,0005
7	1,4535 ± 0,0005

Essas variações corroboram que os biodieseis estão sofrendo degradações oxidativas, devido às alterações nas suas estruturas, como observados na cromatografia gasosa e RMN ¹H, e, que durante as decomposições, podem estar ocorrendo formações de misturas como ácidos, aldeídos, cetonas e peróxido (CHANG; KUMMEROW; TECHNOLOGY, [s.d.]; EBNA ALAM FAHD et al., 2014).

6.1.7. Medidas das propriedades térmicas

Na Tabela 6.16, apresentamos os valores das medidas das difusividades térmicas dos biodiesel em todas as condições.

Tabela 6.16. Valores das difusividades térmicas para o BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV.

BS-CNTP		BS-150 °C		BS-UV	
Tempo (dias)	Difusividade térmica (cm⁻²/s)x10⁻⁵	Tempo (horas)	Difusividade térmica (cm⁻²/s)x10⁻⁵	Tempo (semanas)	Difusividade térmica (cm⁻²/s)x10⁻⁵
0	99,2 ± 0,2	0	100,0 ± 0,5	0	99,6 ± 0,2
30	99,4 ± 0,3	3	102,5 ± 0,2	1	102,8 ± 0,2
60	99,6 ± 0,4	6	104,2 ± 0,2	2	105,0 ± 0,2
90	99,4 ± 0,4	9	106,5 ± 0,7	3	104,6 ± 0,3
135	102,2 ± 0,4	12	107,0 ± 0,2	4	104,2 ± 0,2
180	103,2 ± 0,3	15	106,8 ± 0,3	5	101,0 ± 0,2
		24	108,7 ± 0,4	6	99,4 ± 0,6
				7	96,0 ± 0,3

As medidas das difusividades térmicas do BS-CNTP (Tabela 6.16) apresentaram-se praticamente constantes até 90 dias, enquanto em 135 e 180 dias tiveram ligeiro aumento.

Observa-se que os valores das difusividades térmicas do BS-UV aumentam ao serem expostos à radiação durante as duas primeiras semanas. O aumento nos valores de difusividade podem ser devido às alterações nas estruturas dos biodiesel ao serem submetidas à degradações oxidativas. Por exemplo, as reduções das insaturações como observados na cromatografia gasosa com as reduções dos ácidos graxos linolênico, linoleico e oleico, e da RMN ¹H com a diminuição do sinal do 5,3 ppm referente ao hidrogênio olefínico. Rocha (2009) relata que a redução da insaturação contribui para o aumento da difusividade térmica. Outro fator que pode contribuir para esse aumento na difusão de calor é a redução no tamanho das moléculas (CASTRO et al., 2005) devido ao surgimento de compostos menores e radicais livres.

Entre o intervalo de duas a quatro semanas o valor da difusividade térmica ficou praticamente constante, isso pode ser devido a um equilíbrio que ocorre entre a quebra das moléculas em compostos menores e as reduções das insaturações que aumentariam as difusividades térmicas (VENTURA et al., 2012a), e, por outro lado, teriam as formações dos compostos com maiores pesos moleculares que diminuiriam as difusões de calor (SILVA et al., 2014).

Contudo, a partir de 5 semanas começa a prevalecer a contribuição dos compostos mais pesados e a formação de gomas que contribuem para essa redução.

O BS-150 °C apresentou um aumento nos valores das difusividades térmicas, comportamento semelhante com o BS-UV nas duas primeiras semanas. Além da difusividade térmica, realizamos medidas de efusividade térmica, o que permitiu calcular de forma indireta a condutividade térmica e a capacidade volumétrica do biodiesel.

A condutividade térmica foi determinada pela expressão:

$$k = \epsilon \cdot \sqrt{\alpha} \quad (6.1)$$

e a capacidade térmica por unidade de volume (ρc) pela equação:

$$\rho c = \frac{\epsilon}{\sqrt{\alpha}} \quad (6.2)$$

Os valores das medidas de efusividade e condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica se encontram na Tabela 6.17.

Tabela 6.17. Valores das medidas de efusividade e condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica do BS-150 °C.

BS-150 °C			
Tempo (horas)	Efusividade térmica (W.s^{1/2}.K⁻¹.cm⁻²)x10⁻²	Condutividade térmica (W.K⁻¹.cm⁻¹)x10⁻³	Capacidade térmica volumétrica (J.cm³.K⁻¹)
0	4,79 ± 0,05	1,52 ± 0,01	1,51 ± 0,01
3	4,82 ± 0,06	1,55 ± 0,02	1,50 ± 0,01
6	4,85 ± 0,08	1,57 ± 0,01	1,50 ± 0,01
9	4,9 ± 0,04	1,60 ± 0,02	1,50 ± 0,01
12	4,94 ± 0,05	1,62 ± 0,01	1,51 ± 0,01
15	4,97 ± 0,03	1,63 ± 0,01	1,52 ± 0,01
24	5,03 ± 0,04	1,66 ± 0,01	1,52 ± 0,01

Os valores das condutividades térmicas apresentaram elevações de até 9%, enquanto a capacidade térmica por unidade de volume (ρc) manteve-se constante.

Durante a decomposição do biodiesel, ocorrem reduções nas insaturações e quebra dos ácidos graxos em moléculas menores, além de incluir misturas de peróxidos, cetonas, aldeídos e outros (YAAKOB et al., 2014). Essa redução no tamanho da molécula e o surgimento de compostos menores podem estar contribuindo para esse aumento da difusividade térmica, uma vez que, quanto maior o tamanho da molecular menor é a difusividade térmica (CASTRO et al., 2005; VENTURA et al., 2012b), e como a condutividade térmica é diretamente proporcional à difusividade térmica, poderá ocorrer o aumento desta também.

Portanto, os valores das propriedades térmicas se tornam importantes para ajudar a desenvolver um banco de dados relevantes para o aperfeiçoamento e desenvolvimento do processo e operação de plantas na indústria de biodiesel (USTRA et al., 2013). Além disso, esses resultados são relevantes, uma vez que, existe pouca ou nenhuma informação sobre o comportamento das propriedades térmicas em função da degradação térmica na literatura (YAAKOB et al., 2014).

6.1.8. Medidas da Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e UV-Visível

Com o intuito de avaliar os grupos funcionais no biodiesel de soja, utilizamos a técnica de espectroscopia fotoacústica com o comprimento de onda no intervalo de 255 a 700 nm. Esse intervalo se encontra na região do espectro do ultravioleta e visível, ou seja, trata-se de transições eletrônicas e, portanto, está relacionada com as orbitais, além disso, as bandas são largas devido aos efeitos vibracionais, tornado difícil determinar de forma precisa o pico máximo de absorção. Os espectros são utilizados para identificar grupos funcionais em uma molécula. A Figura 6.11 mostra um espectro de absorção do biodiesel de soja.

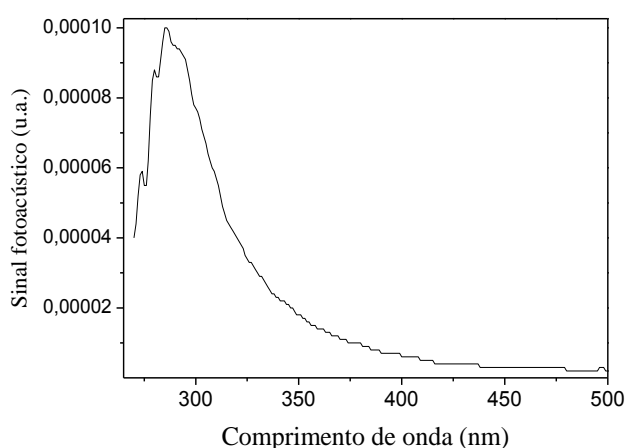


Figura 6.11. Espectro de absorção do biodiesel de soja.

Na Figura 6.11, observamos uma maior intensidade da banda de absorção em 275-280 nm, essa banda de absorção pode estar relacionada com a absorção de um grupo funcional, por exemplo, os ésteres presentes no biodiesel, visto que o biodiesel é composto por esses grupos funcionais e, este absorve no ultravioleta como descreveremos a seguir. No entanto, essa absorção se encontra deslocada para comprimento de onda maior (para o vermelho), quando comparado à absorção do éster isolado, cujo valor é em torno de 205 – 208 nm (THOMAS J. BRUNO, 2010). Por outro lado, a banda de absorção dos dienos conjugados e os trienos conjugados são em torno de 225

à 235 nm e 250-300 nm, respectivamente (DANTAS et al., 2011; MAGALHÃES et al., 2014; SINGER; RÜHE, 2014).

Dessa forma, essa banda pode estar relacionada aos trienos conjugados presentes no biodiesel de soja devido à presença dos ácido graxo linolênico que variam 2 a 10,5% m/m no biodiesel derivado da oleaginosa de soja (KNOTHE; DUNN, 2003). No entanto, os ácidos graxos linolênicos possuem uma configuração interrompida, mas pode ocorrer um rearranjo espontâneo da configuração interrompida para a conjugada, quando for submetida a altas energias de ativação (altas temperaturas) associada com a quebra e reestruturação das ligações pi (COSTA et al., 2013; SINGH; KORSTAD; SHARMA, 2012). Portanto, durante o processo de transesterificação alguns ácidos graxos linolênicos podem sofrer um rearranjo, deste modo estamos identificando essas alterações.

Entretanto, essa banda poderia ter uma contribuição dos dienos (ácidos graxos linoleico) presentes no biodiesel que variam de 49 a 57% m/m (KNOTHE; DUNN, 2003). Uma vez que, a molécula do biodiesel não é composta por apenas um grupo funcional isolado e simples, por exemplo, tem a presença do éster na cadeia do hidrocarboneto. Dessa maneira, essa relação entre os grupos funcionais diferentes podem induzir um deslocamento na banda de absorção do grupo funcional isolado (PAIVA ET AL., 2010), e, conseqüentemente, poderia induzir um deslocamento na banda de absorção dos dienos dos ácidos graxos linoleico que sofreram um rearranjo durante o processo de transesterificação, semelhante ao ácido linolênico, e poderiam absorver nessa região.

Dantas et al. (2011) observaram duas bandas atribuídas aos dienos conjugados em 225 a 235 nm e o trienos conjugados em 250-300 nm analisando o biodiesel de milho, utilizando a espectroscopia absorção UV/Vis.

Com intuito de analisarmos a região espectral de 220-330 nm, foram realizadas medidas na espectroscopia UV/Vis. A Figura 6.12 apresenta os espectros de absorções fotoacústico e UV/Vis obtidos.

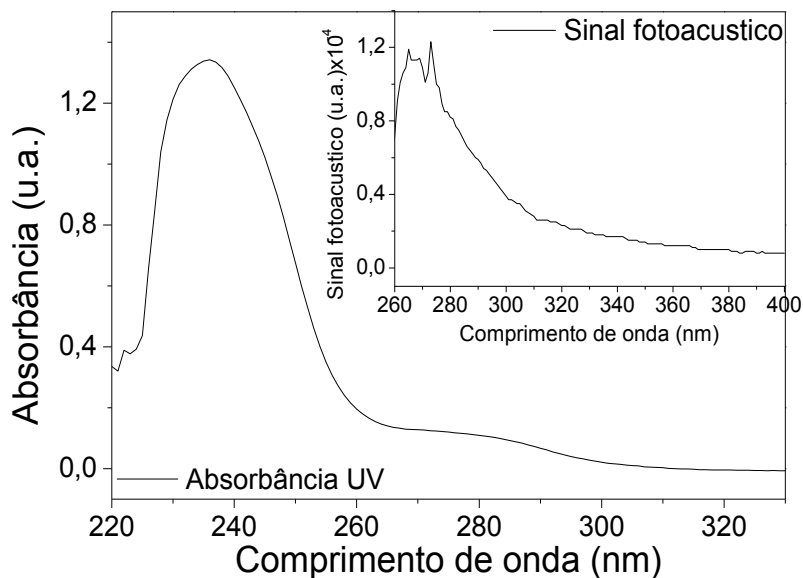


Figura 6.12. Espectro de absorção UV/Vis do BS-150 °C

Notamos que as medidas da espectroscopia de absorção UV/Vis conseguiram abranger uma maior banda de absorção de interesse, que vai do 220 nm até 500 nm, que, por sua vez, estávamos limitados pela espectroscopia fotoacústica que iniciava seu espectro em aproximadamente 255 nm para o biodiesel.

Observamos também as duas bandas mencionadas por Dantas et al., o que induziu a afirmar que a banda de absorção do sinal fotoacústico seria equivalente ao trieno conjugado dos ácidos graxos linolênicos presente no biodiesel de soja.

Compreendemos que tanto as medidas da espectroscopia absorção fotoacústica quanto a UV/Vis apresentaram variações nas bandas de absorções dos espectros ao longo do tempo de exposição.

Na Figura 6.13, é possível observar os espectros de absorções obtidos utilizando a técnica de Fotoacústica para o BS-150 °C e BS-UV ao longo do tempo de exposição.

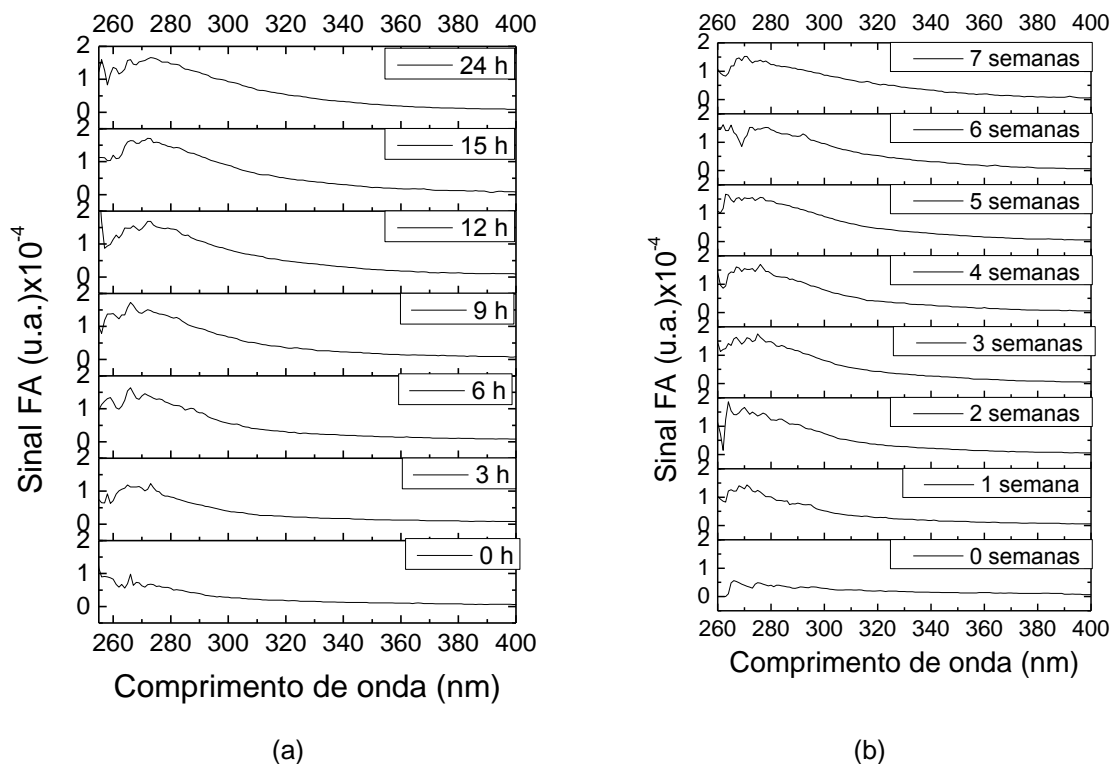


Figura 6.13. Espectro de absorção fotoacústico do BS-150 °C (a) e BS-UV (b).

Em uma primeira análise, observa-se que a área da banda de absorção do BS-150 °C (Tabela 6.18), ao final do tempo de exposição do biodiesel à temperatura de 150 °C, apresenta um valor duas vezes maior que o valor inicial; comportamento semelhante também foi observado por Silva (SILVA, 2011), ou seja, o aumento da área em função do tempo de exposição. Vale destacar que, para as propriedades térmicas, observam-se que a medida que aumentamos o tempo de exposição ocorrem aumentos nos valores destas propriedades como mencionado na seção anterior.

Tabela 6.18. Valores das áreas do espectro de Absorção Fotoacústico do BS-150 °C.

BS-150 °C	
Tempo (horas)	Área do sinal FA (u.a.) x 10⁻⁴
0	46,1
3	63,3
6	77,3
9	86,5
12	95,7
15	97,4
24	102

As variações nas bandas de absorções do BS-150 °C e BS-UV, como mencionamos acima, podem estar relacionadas com as alterações das isomerizações dos ésteres etílicos interrompidos para os conjugados quando o biodiesel é submetido às condições de degradações (CHUCK et al., 2012). A redução do sinal 2,8 ppm, referente à posição bis-alílica do RMN ¹H ao longo do tempo de exposição para todas as condições, confirma a perda dos hidrogênios dessa posição, que pode ser devido aos rearranjos das moléculas formando entre outros os dienos e trienos conjugados que contribuiriam para o aumento nas intensidades dos picos de absorções FA e UV/Vis.

Os espectros de absorção UV/Vis para os biodieseis submetidos às condições de degradações oxidativas estão representados na Figura 6.14.

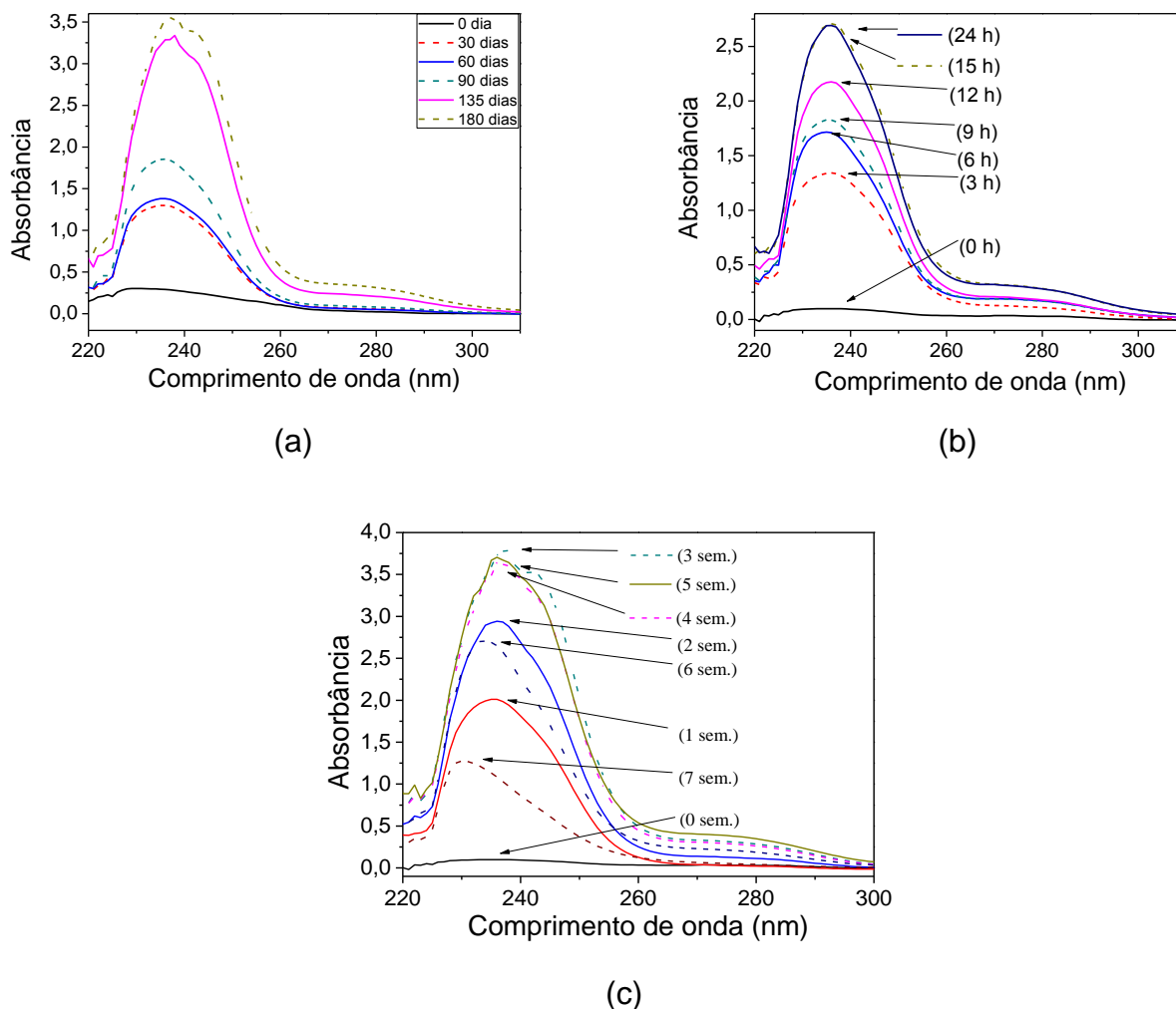


Figura 6.14. Espectro de absorção UV/Vis do BS-CNTP, BS-150 °C e BS-UV.

A Figura 6.14 apresenta duas bandas de absorções, como esperado, a banda de maior intensidade na região de 235 nm, que é atribuída aos dienos conjugados, e a de menor intensidade atribuída aos trienos conjugados em 275 nm.

De acordo com Paiva et al. (2010), o aumento da intensidade da banda de absorção é atribuído ao efeito de hiperacrômico, que são substituintes que aumentam a intensidade da absorção e, possivelmente, o comprimento de onda.

Conseqüentemente, quando o biodiesel sofre a oxidação, ocorrem formações de peróxido e o hidroperóxido (DE SOUSA et al., 2014), esses compostos podem possuir configurações interrompida ou conjugada (YAAKOB et al., 2014) e, conseqüentemente, este aumento se deve à presença do oxigênio

na cadeia dos dienos e trienos conjugados. Além disso, temos as formações de outros compostos no biodiesel, por exemplo, cetonas insaturadas que exibem um pico de absorção em torno de 272 nm, e podem contribuir nesse aumento da área de absorção (AGARWAL; KHURANA; DHAR, 2015; DANTAS et al., 2011).

Os espectros do BS-CNTP e BS-150 °C apresentaram um aumento na intensidade das bandas de absorção, evidenciando o efeito de hiperacrômico e batocrômico (deslocamento para comprimento de onda maior), isso pode ser devido às contribuições da presença dos oxigênios nas cadeias dos dienos e trienos conjugados durante as formações de peróxido e hidroperóxido.

Por outro lado, o BS-UV apresentou o efeito hiperacrômico até 3 semanas de exposições, algo semelhante ressaltamos para as medidas das difusividades térmicas que aumentaram até duas semanas. Podemos observar na Tabela 6.19 as medidas de difusividades térmicas e as intensidades máximas das bandas dos dienos conjugados.

Tabela 6.19. Valores das medidas de difusividade térmica e a intensidade máxima da banda de absorção em 235 nm do BS-UV.

BS-UV		
Tempo (semanas)	Difusividade térmica (cm²/s)x10⁻⁵	Intensidade da banda de absorção em 235 nm (u.a.) x 10⁻²
0	99,6 ± 0,2	8,8
1	102,8 ± 0,2	201,6
2	105,0 ± 0,2	292,2
3	104,6 ± 0,3	378,5
4	104,2 ± 0,2	362,7
5	101,0 ± 0,2	367,0
6	99,4 ± 0,6	270,6
7	96,0 ± 0,3	126,8

Observa-se que para o tempo de exposição entre três a cinco semanas os valores das intensidades das bandas são aproximadamente constantes, o mesmo ocorre para os valores de difusão de calor só neste caso; este comportamento ocorre para os intervalos de duas (2) até quatro (4) semanas. A

partir da quinta semana, o biodiesel apresentou uma redução na intensidade para esta banda de absorção. Já para o caso da propriedade térmica de difusividade observa-se este decaimento a partir de quatro semanas.

Assim sendo, esse aumento da intensidade da banda de absorção pode ser devido à mudança na isomerização que ocorre inicialmente (CHANG; KUMMEROW; TECHNOLOGY, [s.d.]) e o início da oxidação de uma pequena quantidade do biodiesel, e, conseqüentemente, a formação de compostos menores, radicais livres e as reduções das insaturações.

No entanto, entre três (3) e cinco (5) semanas podem estar ocorrendo equilíbrio entre as formações dos compostos, que contribuem no aumento das intensidades das bandas de absorções, as formações de compostos de maiores pesos moleculares e as quebras dos compostos conjugados e das insaturações se transformando em outros compostos (KNOTHE, 2007; RASHEDUL et al., 2015; SERRANO et al., 2013), que, conseqüentemente, contribuem para as reduções das intensidades das bandas de absorções.

A partir da quinta semana, ocorre o efeito hipocrômico (diminui a intensidade), devido à predominância das quebras desses compostos, além da formação de gomas e polímeros, tornando o biodiesel muito mais viscoso (seção 6.1.5).

6.1.9. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 6.15, estão representadas as curvas de TG e a derivada termogravimétrica (DTG) do biodiesel de soja não degradado (Figura 6.15-a), BS-150 °C em 24 horas (Figura 6.15-b), BS-CNTP 180 dias (Figura 6.15-c) e BS-UV 7 semanas (Figura 6.15-d).

Observamos que o biodiesel de soja, antes de degradar, apresenta uma perda de massa a partir de 190 °C, porém com a degradação oxidativa, o biodiesel diminui a temperatura do início da perda de massa em todas as condições e passa a perder massa a partir de 130 °C.

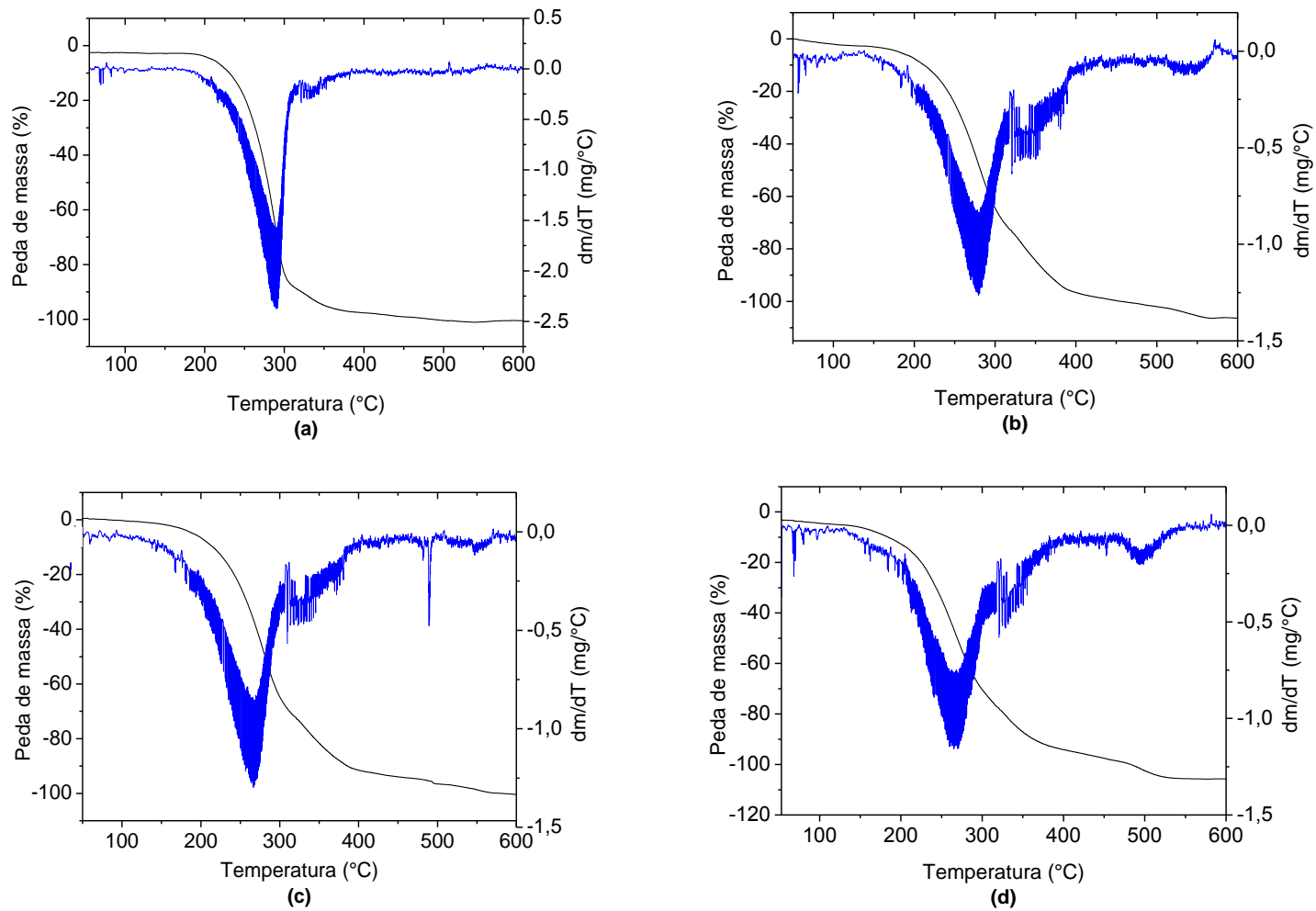


Figura 6.15. Curvas de TG e DTG do biodiesel de soja.

(a) Antes de degradar; (b) BS-150°C 24 horas; (c) BS-CNTP 180 dias; BS-UV 7 semanas

Todavia, os comportamentos da perda de massa foram diferentes nas condições de degradação ao longo da rampa de temperatura, por essa razão, realizamos as derivadas das termogravimétricas (DTG) para auxiliar na interpretação dessas perdas ao longo da rampa de temperatura.

A curva de DTG do biodiesel de soja, antes de degradar, (Figura 6.15-a) apresentou praticamente duas etapas de perdas de massas; a primeira de 190-320 °C com maior variação em 290 °C e perda de massa de 90%; a segunda de 320-380 °C com maior variação em 335 °C e perda de 8%; e o restante da perda de massa é feita ao longo da rampa, de forma menos acentuada.

Observamos que o biodiesel degradado, quando comparado com o antes da degradação, na primeira etapa apresenta uma redução na temperatura e na porcentagem da perda de massa, e na segunda etapa, mantém praticamente a mesma temperatura, porém com um aumento na porcentagem.

O BS-150 °C em 24 horas (Figura 6.15-b) apresenta três etapas de perdas de massas; na primeira de 135-320 °C com perda de massa de 72% e o pico de maior variação em 279 °C; o segundo em 320-430 °C com perda de massa de 26,7% com pico de maior variação em 339 °C; e o terceiro de 509-575 °C com perda de massa de 1,3% e o pico de maior variação em 540 °C.

A curva da Figura 6.19-c do BS-CNTP em 180 dias demonstrou quatro etapas; a primeira acontece na faixa de temperatura de 128-310 °C com maior variação em 267 °C e perda de massa de 70%; a segunda na faixa de 310-400 °C com maior variação em 327 °C e perda de massa de 21,8%; a terceira na faixa 487-494 °C perda de massa de 4,5% com maior variação em 488 °C; e a última de 510-570 °C com maior variação em 547 °C e perda de massa de 3,7%.

O BS-UV 7 semanas (Figura 6.15-d) apresentou três etapas, sendo a primeira de 128-320 °C com perda de massa de 78,5%; a segunda na faixa de temperatura de 320-400 °C com maior variação em 327 °C e perda de 15,5% de massa; na terceira em 465-536 com maior variação em 495 °C e perda de massa de aproximadamente 6%.

As duas primeiras etapas das curvas de DTG são atribuídas ao processo de volatilização dos ésteres, enquanto as outras etapas sugerem a presença ou formação de polímeros no biodiesel durante o aquecimento (CONCEIC et al., 2007; SOARES et al., 2010).

Os aumentos das etapas confirmam, que durante os processos de degradações oxidativas, acontecem as formações de outros compostos que podem afetar os usos dos biodieseis nos motores dieseis, uma vez que, para um bom funcionamento do motor, deseja-se que a decomposição térmica aconteça em uma única etapa (queima completa) de forma rápida e espontânea (ÁVILA; SODRÉ, 2012; SOUSA; LUCIANO; PASA, 2013). Deste modo, o biodiesel ao sofrer a degradação, verificamos o aumento das etapas e das larguras das curvas que demonstram um aumento no tempo de decomposição, fatores que prejudicariam o desempenho do motor.

A curva DSC é usada com o intuito de verificar as transições física e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição do biodiesel. As transições entalpias e as temperaturas dos picos do biodiesel antes de degradar se encontram na Tabela 6.20.

Tabela 6.20. Valores das temperaturas dos picos da curva DSC do biodiesel de soja antes de degradar.

	Pico	T_{pico} (°C)	Transições
Biodiesel de Soja antes de degradar	1	210	Exotérmica
	2	312	Endotérmica
	3	346	Exotérmica
	4	430	Exotérmica
	5	480	Exotérmica

Esses dados colaboram para a afirmação de que durante o processo de degradação oxidativa ocorrem a remoção e/ou adição de compostos nas moléculas do biodiesel em diferentes etapas (SOARES et al., 2010).

Portanto, esses resultados confirmam que os biodieseis submetidos nessas condições são propensos às degradações oxidativas. Os resultados demonstraram que ocorrem mudanças nas estruturas do biodiesel durante a oxidação do biodiesel. As medidas da RMN ¹H apresentaram reduções nos sinais referentes às posições bis-alílica, alílica e olefínicas que estão relacionadas com o processo de oxidação do biodiesel. Essas alterações são evidenciadas na cromatografia gasosa com as reduções dos ácidos graxos

oleico, linoleico e linolênico, demonstrando que acontecem reduções nas insaturações dos biodieseis. Por meio dos dados da cromatografia gasosa, determinamos o grau de instauração total do biodiesel, ou seja, o índice de iodo que apresentou uma redução no valor com o passar do tempo de exposição; essa redução é verificada com a diminuição do sinal 5,3 ppm referente à posição olefínica, significando que acontecem quebras nas insaturações.

Observamos um comportamento diferente entre os valores do índice de iodo com a viscosidade e o índice de refração, que enquanto o valor do índice de iodo diminuía, o valor da viscosidade e do índice de refração aumenta ao longo do tempo de degradação. Na Figura 6.16, apresentamos esse comportamento para o BS-CNTP.

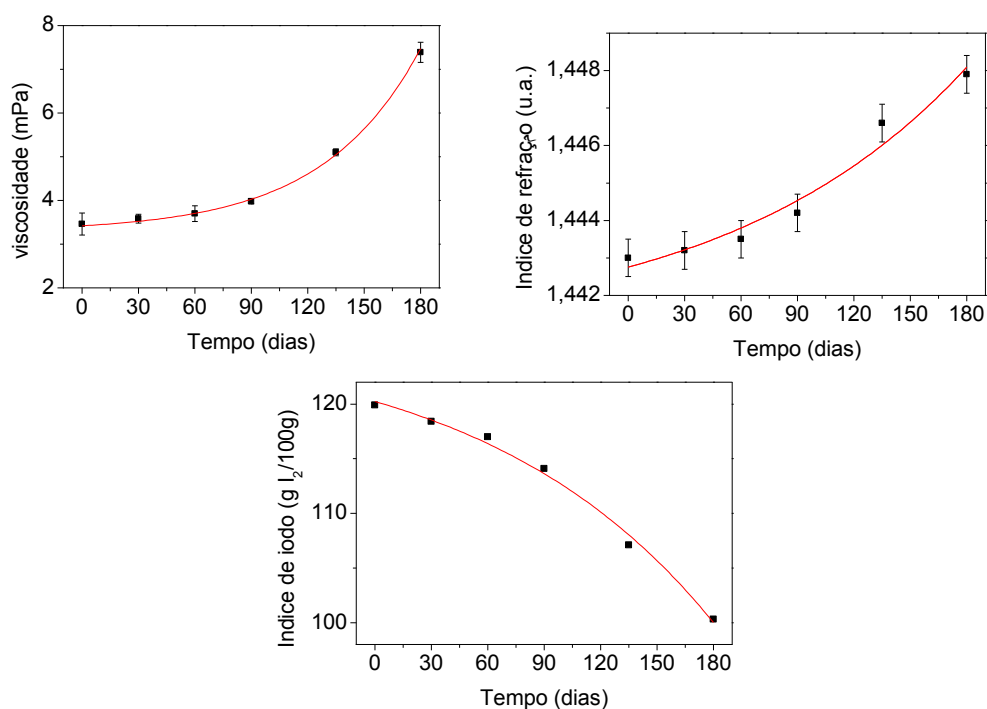


Figura 6.16. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-CNTP.

A redução no grau de instauração do BS-150 °C e o aumento da viscosidade e do índice de refração são apresentados na Figura 6.17.

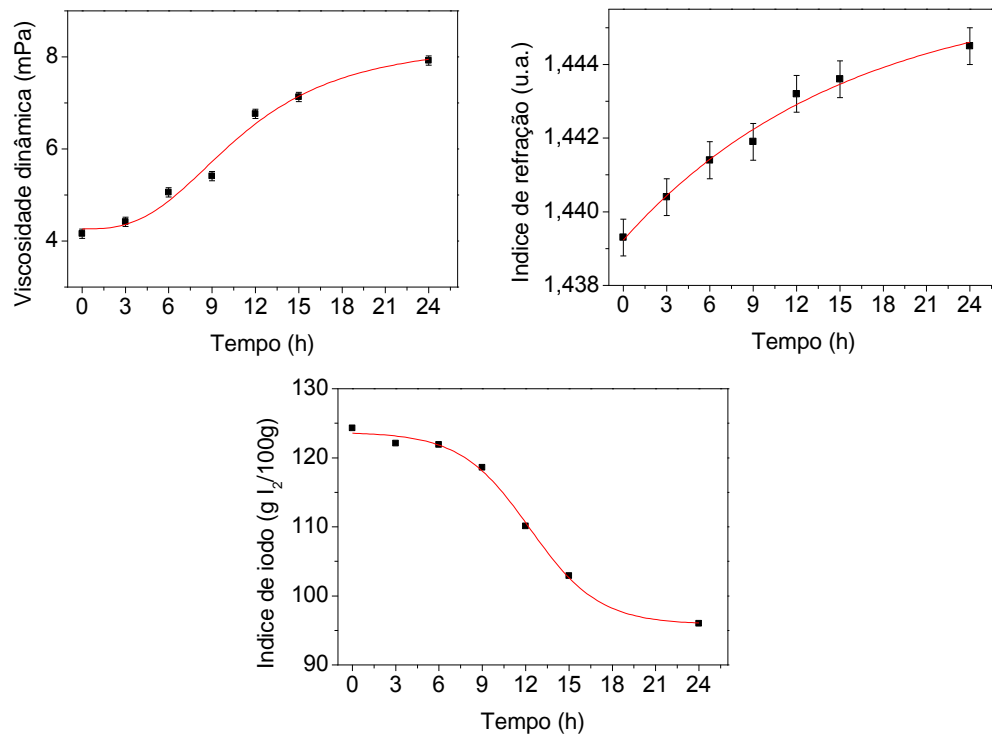


Figura 6.17. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-150 °C.

O mesmo comportamento foi reproduzido para o BS-UV (Figura 6.18).

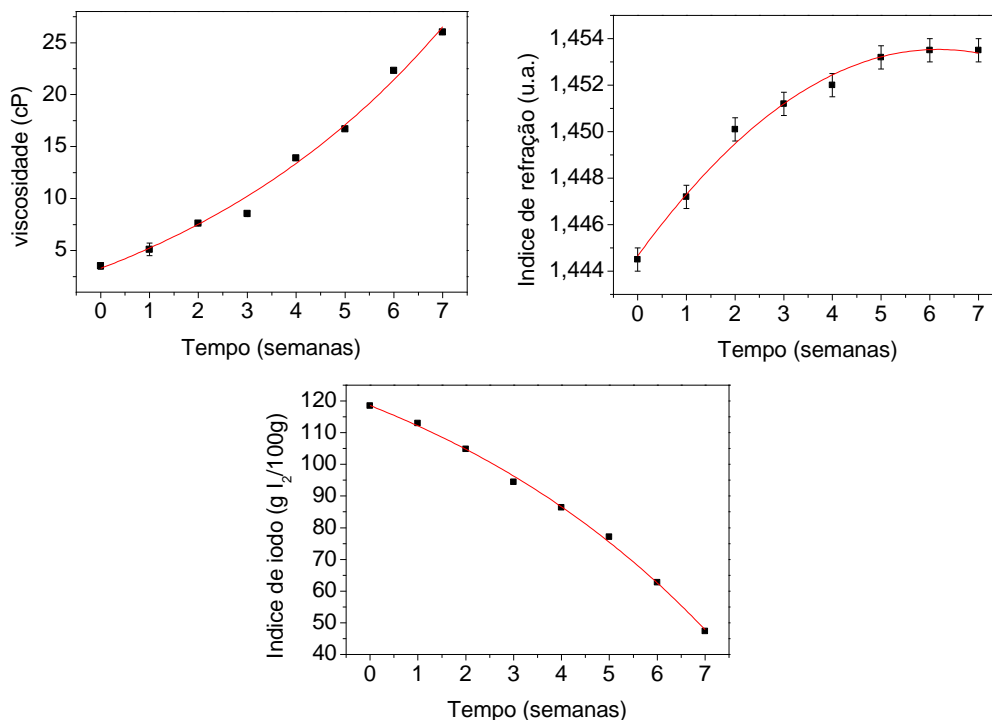


Figura 6.18. Relação do índice de refração, viscosidade e índice de iodo do BS-UV.

Observamos para todas as condições, que quando a variação da viscosidade era inferior a 50%, quando comparado ao biodiesel antes de ser submetido às condições das degradações, os valores das viscosidades permaneciam aproximadamente dentro da faixa aceitável, isso era equivalente a uma variação inferior a 10% na redução do índice de iodo, o que significava uma variação menor que 0,25% no aumento do índice de refração do biodiesel de soja. Portanto, uma degradação do BS-CNTP durante 135 dias seria equivalente a, aproximadamente, 9 horas do BS-150 °C e menos de 2 semanas do BS-UV.

Notamos que os valores das difusividades térmicas aumentavam para todas as condições até alcançarem reduções de 16% do índice de iodo, porém permanecia praticamente constante entre 17 a 27%, e diminuía entre 27 a 60% de redução no índice de iodo (Figura 6.19).

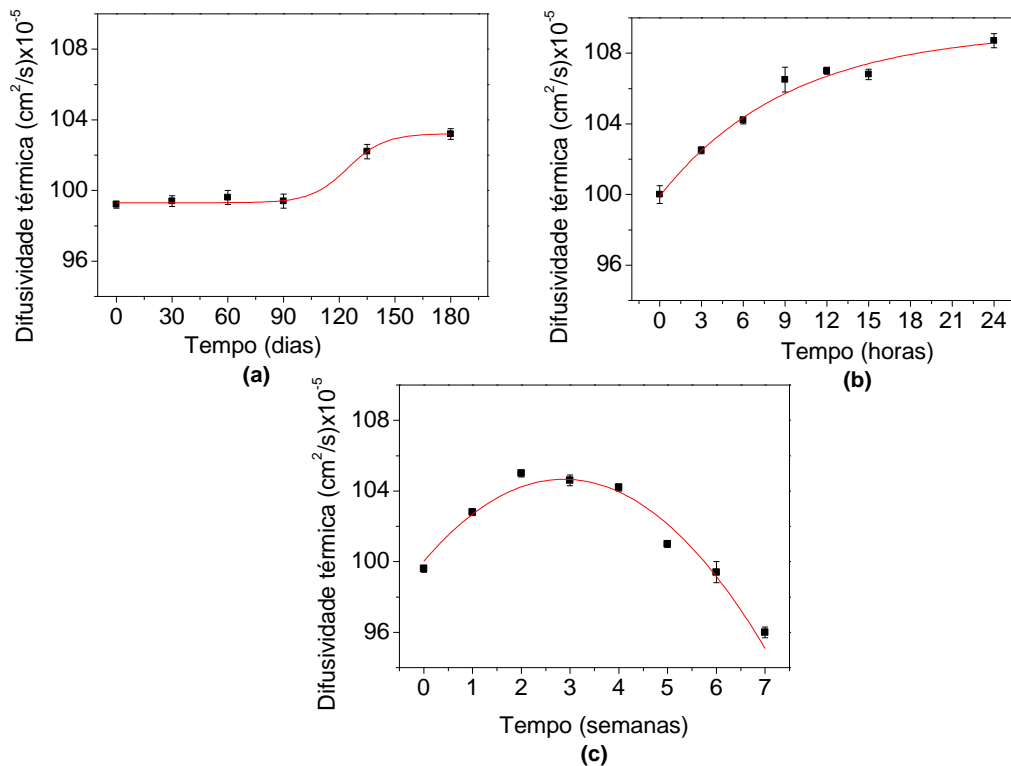


Figura 6.19. Valores das difusividades térmicas para o BS-CNTP (a), BS-150 °C (b) e BS-UV (c).

Durante as degradações oxidativas ocorrem os surgimentos de outros compostos, como destaque na RMN ^1H e a cromatografia gasosa; esses compostos alteram as propriedades dos biodieseis prejudicando o seu uso no motor diesel, uma vez que, para um bom funcionamento do motor, deseja-se que a decomposição térmica aconteça em uma única etapa (queima completa) de forma rápida e espontânea, o que não foi observado nas curvas de TG e DSC com o aumento do tempo de exposição do biodiesel as diversas condições.

CAPÍTULO 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA ESTABILIDADE DA DIFUSÃO DO CALOR VARIANDO A TEMPERATURA

7.1. Medida da difusividade térmica em função da temperatura

Na literatura (A. M. ROCHA, et al., 2009; CASTRO et al., 2005; SILVA et al., 2014; VENTURA et al., 2012a, 2013), podemos encontrar diversos estudos das medidas de difusividade térmica para diversos tipos de biodiesel, no entanto, todas as medidas são realizadas em temperatura ambiente. Entretanto, a difusividade térmica tem relação com a condutividade térmica, calor específico e a densidade, sendo estes dependentes da temperatura, ou seja, isso nos leva a crer que a variação da temperatura pode induzir mudanças na propriedade física de difusividade térmica. Por essa razão, o objetivo dessa etapa do trabalho, é determinar os valores das difusividades térmicas em função da temperatura.

$$\alpha = f(T) \tag{7.1}$$

As amostras analisadas foram o biodiesel de soja, coco, linhaça e crambe em rota etílica, produzidas no Laboratório de Engenharia de Alimentos.

Na Tabela 7.1, estão os resultados das análises de densidade e a viscosidade cinemática. Como esperado, observamos que todas as amostras de biodieseis apresentaram valores dentro das normas da ANP, que determinam que estas estejam entre 0,850 - 0,900 g/cm³ a 20 °C, e os valores de viscosidade cinemática entre 3,0 a 6,0 mm²/s a 40 °C.

Tabela 7.1. Resultados das análises da densidade e viscosidade cinemática para os biodieseis.

Biodiesel	Densidade (g/cm³)	Viscosidade cinemática (mm²/s)
Coco	0,873 ± 0,010	3,0 ± 0,1
Linhaça	0,900 ± 0,010	4,4 ± 0,2
Crambe	0,879 ± 0,010	6,6 ± 0,4
Soja	0,889 ± 0,010	4,7 ± 0,3
ANP	0,850 – 0,900	3,0 – 6,0

Para determinar os valores das difusividades térmicas em função da temperatura, utilizamos uma cubeta com fluxo d'água (Figura 7.1), onde esse fluxo estava conectado a um banho termostático, que permitiu controlar a temperatura da amostra. Essa cubeta é formada por uma câmara separada em torno do compartimento da amostra através do qual um fluido de controle de temperatura pode ser circulado para manter a amostra a uma temperatura específica. As células têm tubos de ligação que saem a partir da porção superior da célula que será conectada ao banho termostático.



Figura 7.1. Cubeta de quartzo com fluxo em torno do compartimento da amostra.

Na Figura 5.4, apresentamos uma curva característica experimental do sinal de Lente Térmica. Essa variação é o transiente de lente térmica, que é ajustado pelo modelo teórico (linha contínua vermelha), que fornece valores de

dois parâmetros; o θ que é um parâmetro termo ótico relacionado à diferença de fase de um feixe que atravessa a lente térmica formada na amostra, e o t_c que indica o quão rápido o calor induzido na amostra se difunde através dela, e com isso, pode fornecer a difusividade térmica do material analisado.

As medidas em função da temperatura foram realizadas nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C. O parâmetro θ é determinado pela média da medição de 5 (cinco) transientes em cada temperatura com a potência do laser de excitação constante. Por conseguinte, é possível determinar o valor da difusividade térmica pela média de 5 (cinco) valores obtidos em cada transiente.

A equação 5.4 mostra a dependência do sinal de LT (θ) com as propriedades da configuração experimental e as propriedades físicas.

$$\theta = \frac{PAL_{eff}}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (7.2)$$

Sendo P (mW) a potência do feixe de excitação, A (cm⁻¹) o coeficiente de absorção da amostra, λ_p (nm) o comprimento de onda do feixe de prova, L_{eff} a espessura efetiva da amostra e k a condutividade térmica.

Os parâmetros P, L e λ_p são constantes durante a medição dessas medidas, então podemos escrever a equação da seguinte forma:

$$\frac{\theta}{PL_{eff}}(\lambda_p) = \frac{A}{k} \frac{dn}{dT} \quad (7.3)$$

Assim, colocamos todos os parâmetros conhecidos do lado esquerdo da equação, e deixamos do lado direito os desconhecidos e dependentes da temperatura.

Na Tabela 7.2, mostramos o valor do parâmetro $\theta(T)/P$ em função da temperatura para as medidas dos biodieseis.

Podemos observar um aumento do sinal de LT à medida que a temperatura na amostra é aumentada, sendo menos intenso para o biodiesel de

coco, que tem o menor grau de saturação entre as amostras analisadas, ou seja, conseqüentemente, apresenta uma melhor estabilidade térmica.

De acordo com a equação 7.3, isso se deve a alterações dos parâmetros desconhecidos. Dessa forma, as alterações que podem induzir essas mudanças no transiente de LT em função da temperatura são o aumento do coeficiente de absorção ou aumento do gradiente dn/dT ou a redução da condutividade térmica. Portanto, essa mudança pode estar ocorrendo em uma propriedade isolada ou em mais de uma, por essa razão, fica difícil discriminar o que está sendo responsável por este aumento.

Tabela 7.2. O sinal de θ/P em função da temperatura.

Temperatura	Linhaça θ/P (mW⁻¹)	Soja θ/P (mW⁻¹)	Crambe θ/P (mW⁻¹)	Coco θ/P (mW⁻¹)
20	0,00522 ± 0,00006	0,00476 ± 0,00007	0,00377 ± 0,00002	0,00236 ± 0,00002
30	0,00562 ± 0,00005	0,00508 ± 0,00007	0,00455 ± 0,00002	0,00240 ± 0,00003
40	0,00839 ± 0,00001	0,00718 ± 0,00007	0,00558 ± 0,00008	0,00241 ± 0,00001
50	0,01003 ± 0,00002	0,00747 ± 0,00013	0,00541 ± 0,00002	0,00257 ± 0,00002
60	0,01016 ± 0,00002	0,00813 ± 0,00012	0,00705 ± 0,00008	0,00259 ± 0,00002
70	0,01038 ± 0,00002	0,00768 ± 0,00020	0,00846 ± 0,00003	0,00258 ± 0,00001
80	0,01210 ± 0,00003	0,00771 ± 0,00017	0,00788 ± 0,00003	0,00262 ± 0,00001
90	0,01262 ± 0,00003	0,00818 ± 0,00015	0,00917 ± 0,00009	0,00260 ± 0,00002

Todavia, com objetivo de compreender o comportamento do gradiente dn/dT , realizamos a medida do índice de refração em função da temperatura (Figura 7.2).

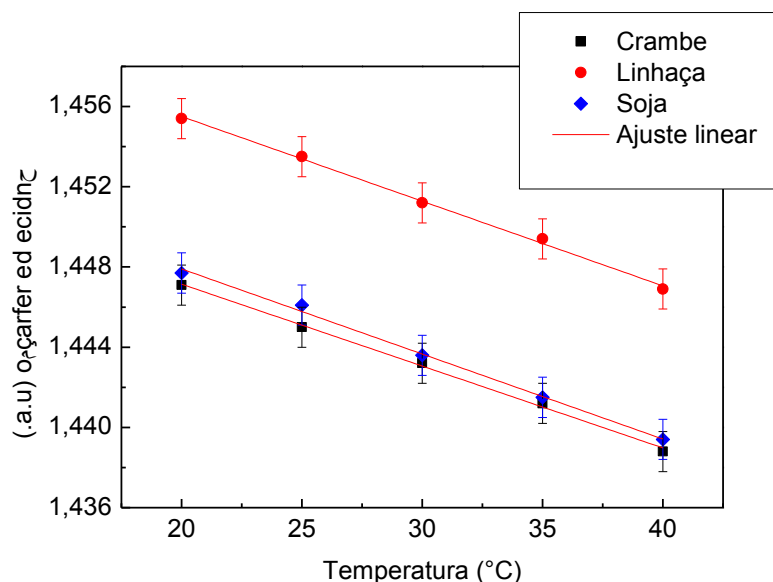


Figura 7.2. Índice de refração em função da temperatura do biodiesel.

A Figura 7.2 apresenta os valores de índice de refração em função da temperatura; observa-se um comportamento linear decrescente, o gradiente dn/dT não depende da temperatura. Dessa forma, as alterações no comportamento do parâmetro $\theta(T)$ serão devido ao aumento do coeficiente de absorção ou a redução da condutividade térmica ou ambos.

Pela lei de Beer (equação 4.2), o coeficiente de absorção depende do log da transmitância; podemos observar na Tabela 7.3 as medidas de transmitância em cada temperatura para todas as amostras analisadas.

Tabela 7.3. Resultados das análises da transmitância para os biodieseis.

Temperatura (°C)	Soja	Linhaça	Coco	Crambe
	Transmitância	Transmitância	Transmitância	Transmitância
20	0,932±0,002	0,930±0,001	0,918±0,005	0,922±0,009
30	0,932±0,003	0,928±0,003	0,920±0,004	0,928±0,011
40	0,931±0,004	0,931±0,002	0,928±0,003	0,925±0,014
50	0,930±0,003	0,930±0,001	0,928±0,004	0,908±0,004
60	0,932±0,003	0,929±0,006	0,928±0,004	0,909±0,005
70	0,930±0,002	0,929±0,004	0,919±0,007	0,904±0,010
80	0,935±0,003	0,934±0,012	0,917±0,008	0,915±0,004
90	0,934±0,004	0,927±0,003	0,926±0,009	0,915±0,005

Os valores de transmitância permaneceram praticamente constantes com a variação da temperatura.

Segundo Ismail et al.(ISMAIL et al., 2012), ocorre uma redução da condutividade térmica com o aumento da temperatura, o que justificaria o aumento da amplitude do sinal de lente térmica.

A média dos valores das difusividades térmicas (α) em cada temperatura se encontra na Tabela 7.4.

Tabela 7.4. Resultados das medidas de difusividade térmica dos biodieseis.

T (°C)	Soja	Linhaça	Coco	Crambe
	α (cm ² /s)x10 ⁻⁵	α (cm ² /s)x10 ⁻⁵	α (cm ² /s)x10 ⁻⁵	α (cm ² /s)x10 ⁻⁵
20	99,8±0,3	95,2±0,2	121,8±0,5	105,4±0,4
30	97,7±0,3	94,5±0,2	117,8±0,3	103,5±0,3
40	97,7±0,2	92,6±0,2	117,2±0,4	102,5±0,4
50	96,2±0,2	92,5±0,2	113,0±0,3	101,0±0,2
60	92,5±0,4	88,8±0,2	111,5±0,2	100,2±0,3
70	93,4±0,3	87,5±0,2	106,5±0,3	99,0±0,2
80	92,2±0,2	88,6±0,2	106,9±0,3	92,8±0,3
90	90,8±0,4	86,5±0,2	105,5±0,2	92,0±0,4

A Tabela 7.4 mostra uma redução no valor da difusividade térmica com o aumento da temperatura, demonstrando uma dependência da temperatura do biodiesel. Como mencionado anteriormente, existe uma dependência da difusividade térmica com outras propriedades físicas que pode ser expressa por:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (7.4)$$

Logo, essa redução na difusividade térmica pode ser devido à redução da condutividade térmica ou pelo aumento da densidade e do calor específico ou uma dependência entre essas propriedades.

Na Tabela 7.5, observamos uma redução inicial para os valores da densidade quando ocorre o aumento da temperatura. Estes resultados estão de acordo com a literatura.

Tabela 7.5. Medidas de densidade dos biodieseis medidos através do método picnométrico.

Biodiesel	Densidade (g/cm³)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)	Temperatura (°C)
Coco	0,873 ± 0,010	20	0,850 ± 0,010	40
Linhaça	0,900 ± 0,010	20	0,878 ± 0,010	40
Crambe	0,879 ± 0,010	20	0,860 ± 0,010	40
Soja	0,889 ± 0,010	20	0,865 ± 0,010	40

Verduzco et al. (RAMÍREZ VERDUZCO, 2013) observaram a redução nos valores das densidades dos ácidos graxos predominantes nos biodieseis, ou seja, o biodiesel sendo submetido ao aumento da temperatura, induz uma redução da densidade (CHHETRI; WATTS, 2012). Porém, esse resultado está incoerente com os dados experimentais obtidos na LT, uma vez que, a densidade e a difusividade térmica são inversamente proporcionais (equação 7.4).

Entretanto, a difusividade térmica também é inversamente proporcional ao calor específico, segundo Ismail et al. (ISMAIL et al., 2012), o calor específico

do biodiesel aumenta quando ocorre o aumento da temperatura, e dessa forma, pode contribuir para a redução da difusividade térmica. Entretanto, segundo Constantino (2006), o produto entre a densidade e o calor específico ($\rho.c$), quando varia a temperatura, pode ser considerado aproximadamente constante; isso significa que durante a redução da densidade ocorre o aumento do calor específico de modo que o $\rho.c$ é aproximadamente o mesmo. Portanto, a redução no valor da difusividade térmica seria provocada apenas pela redução da condutividade térmica, quando aumentasse a temperatura.

Com o objetivo de avaliar o grau de instauração do biodiesel, fizemos uma análise do índice de iodo, para isso utilizamos a técnica de cromatografia gasosa pelo método da Norma AOCS Cd 1c-85, usando a equação 5.2.

Observamos uma relação inversamente proporcional entre o índice de iodo e a difusividade térmica. Estes resultados estão de acordo com Silva et al. (SILVA et al., 2014) (Figura 7.3).

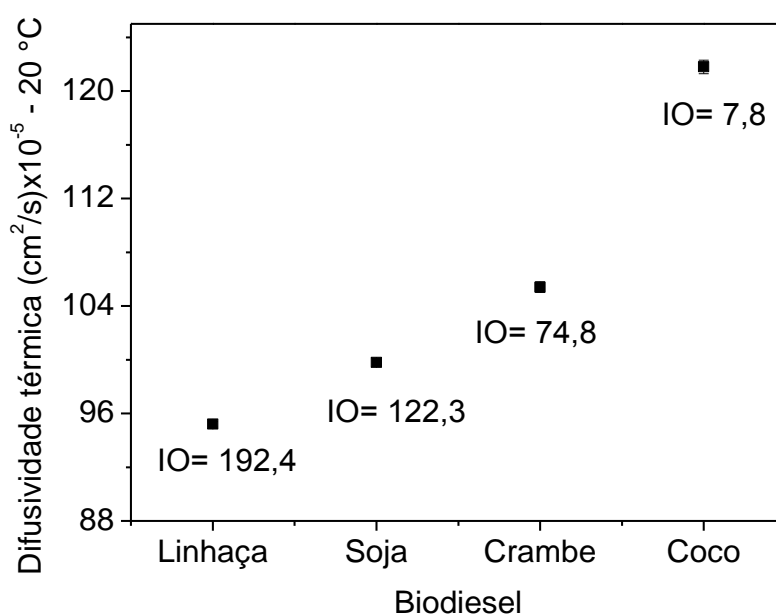


Figura 7.3. Difusividade térmica em função do índice de iodo.

Contudo, este comportamento foi observado para as amostras de biodiesel de soja e crambe até o valor de temperatura de aproximadamente 80 °C (Figura 7.4).

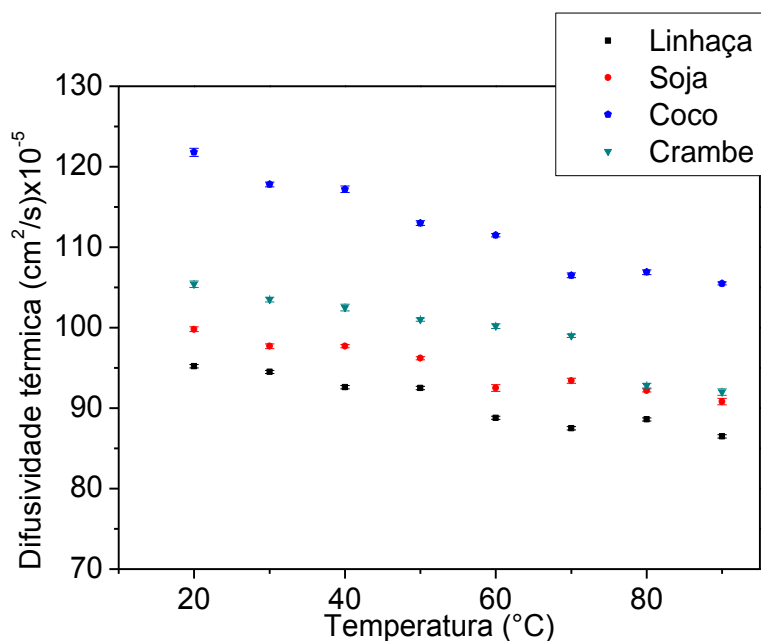


Figura 7.4. Difusividades térmicas com os aumentos das temperaturas para diversos tipos de biodieseis.

A partir deste valor de temperatura, os valores das difusividades térmicas para estas amostras são praticamente coincidentes. O que nos leva a crer que uma das razões para este comportamento poderia ser devido à dificuldade do alinhamento do sistema, e, conseqüentemente, conseguirmos maximizar o sinal de LT às altas temperaturas, que são decorrentes do alto grau de agitação térmica. Ou, talvez, seja que nessa região ocorra uma mudança na difusão de calor para essas amostras devido ao aumento do grau de agitação térmica e a composição do biodiesel.

Constantino (2009) relata uma queda acentuada a 80 °C, justamente onde acontece a superposição no valor da difusividade térmica entre o biodiesel de soja e de crambe; este estudo sugere que nessa região pode estar ocorrendo uma quebra e/ou mudança de conformação molecular. Dessa forma, acreditamos que talvez não esteja ocorrendo a quebra da molécula, já que, a difusividade aumentaria com a redução do tamanho da molécula (CASTRO et al., 2005; VENTURA et al., 2013).

Portanto, essa superposição pode ser uma consequência da composição do biodiesel, uma vez que, observamos que quanto menor o grau de insaturação da amostra, ou seja, quanto menor o índice de iodo, maior é a variação no valor

da difusividade térmica. Deste modo, de 20 a 80 °C o biodiesel de soja teve uma variação na difusividade térmica de 0,07, enquanto o crambe foi de 0,12, como os valores de difusividade são próximos, pode ser que nesta região tenha acontecido apenas uma coincidência com quanto à superposição.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES

No estudo da degradação oxidativa utilizando o biodiesel de soja em condições normais de temperatura e pressão (BS-CNTP), temperatura de 150 °C (BS-150 °C) e à radiação ultravioleta (BS-UV), ocorrem alterações nas suas propriedades devido as alterações em suas estruturas.

A RMN ¹H identificou reduções nos sinais dos compostos referentes às posições bis-alílicas, alílicas e olefínico e do grupo metílico terminal, uma vez que, esses sinais estão relacionados com o processo da degradação; a redução do sinal 2,8 ppm (bis-alílica) é a posição mais sensível da cadeia de ácido graxo a sofrer a degradação, que tem uma contribuição importante no rearranjo molecular do ácido graxo. A posição alílica (2,1 ppm) também é considerada uma posição propensa a oxidação, além do sinal olefínico (5,3 ppm) que evidencia as quebras das insaturações.

A cromatografia gasosa permitiu identificar as reduções nas insaturações por meio das alterações que acontecem nas cadeias de ácidos graxos, principalmente, na cadeia com dezoito carbonos (C 18) em todas as condições. Observamos uma redução nas insaturações dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico, além do aumento na cadeia de dezesseis (C16:0) carbonos. Entretanto, verificamos que o BS-UV acontece o aparecimento de outros compostos mais intensos no tempo de retenção em 10 minutos, indicando que para essa condição ocorre uma degradação mais agressiva quando comparada às outras. A cromatografia gasosa também permitiu o cálculo do grau de instauração presente no biodiesel (índice de iodo).

As propriedades de viscosidade e do índice de refração apresentaram um comportamento diferente do grau de instauração do biodiesel, ou seja, enquanto o índice de iodo diminuía a viscosidade e o índice de refração aumentavam ao longo do tempo de exposição. Essas alterações estão relacionadas às mudanças que acontecem durante o processo de oxidação. Em todas as condições, quando a variação da viscosidade era inferior a 50%, quando comparado ao biodiesel antes de ser submetido às condições das degradações, os valores das viscosidades permaneciam aproximadamente dentro da faixa aceitável, isso era equivalente a uma variação inferior a 10% na redução do índice de iodo, o que significava uma variação menor que 0,25% no aumento do

índice de refração do biodiesel de soja. Deste modo, uma degradação do BS-CNTP durante 135 dias seria equivalente a, aproximadamente, 9 horas do BS-150 °C e menos de 2 semanas do BS-UV.

A espectroscopia de absorção fotoacústico apresentou uma banda de absorção em, aproximadamente, 275 nm; essa região é atribuída aos trienos conjugados. Resultados semelhantes foram observados para a espectroscopia UV-Vis, no entanto, observamos duas bandas, uma em, aproximadamente, 235 e a outra em 275 nm, atribuídas aos dienos conjugados e trienos conjugados, respectivamente. Essas bandas sofreram variações ao longo do tempo, que são atribuídas às reduções das ligações bis-alílicas e a adição do oxigênio nas cadeias de ácidos graxos durante a formação dos peróxidos e hidroperóxidos que podem cooperar para o efeito de hipercrômico e Batocrômico. Além do aumento das áreas dessas bandas, ocorreram reduções que pode ser devido às quebras da insaturações das cadeias insaturadas C18 analisadas na cromatografia e a redução do sinal 5,3 ppm relativo ao hidrogênio da posição olefínica.

As curvas da análise térmica de TG apresentaram um aumento nas etapas das degradações quando se elevava o tempo de exposição as condições de oxidações, o que é consequência da alteração na composição do biodiesel, além da formação de outros compostos (observado tanto na cromatografia quanto no RMN ¹H.) que afetam o uso do biodiesel no motor diesel.

As medidas das difusividades térmicas foram sensíveis nas detecções das alterações nas composições dos biodieseis degradados. Em todas as condições, os valores de difusividades aumentaram até um determinado momento ao longo do tempo de exposição, isso é devido às formações de radicais livres, rearranjo da cadeia e a redução das insaturações que contribuem para o aumento da difusão do calor. No entanto, com o aumento dos compostos de maiores pesos moleculares e o aumento das quebras das insaturações que contribuem para uma redução da difusão do calor, contribuíram para que o valor da difusividade térmica ficasse praticamente constante durante um determinado tempo devido as duas contribuições envolvidas. E por fim, acontece uma redução da difusividade térmica, uma vez que, começa a prevalecer as contribuições dos compostos maiores, e as quebras das insaturações e as

formações dos polímeros. Portanto, essa técnica permitiu verificar que para todas as condições os valores da difusividade térmica aumentam até atingir aproximadamente 16% da redução no índice de iodo. Entretanto, o valor de difusividade térmica se manteve praticamente constantes entre 17 a 27%, e reduziu entre 27 a 60% de redução do índice de iodo.

A técnica de lente térmica possibilitou o estudo da influência da temperatura na medida da difusividade térmica de diversos biodieseis. Esse comportamento indicou que esta propriedade térmica depende da agitação térmica da molécula do biodiesel, e que o valor é reduzido com o aumento da temperatura. Os resultados sugerem que isto pode estar relacionado com uma redução da condutividade térmica, que fica evidente com o aumento do sinal de LT com o aumento da temperatura.

Portanto, os resultados obtidos demonstram que o sinal de LT é sensível a alterações nas propriedades físicas do biodiesel, tanto durante o processo de degradação oxidativa, quanto submetendo ao aumento do grau de agitação térmica. Deste modo, devemos salientar a importância deste estudo sobre a degradação oxidativa do biodiesel, essencial para compreender e melhorar a estabilidade do biodiesel. Além de fornecer informações das propriedades térmicas do biodiesel ao ser submetido à degradação acelerada ou variação da temperatura. Dados estes que são difíceis de encontrar na literatura e que são primordiais para o desenvolvimento de projetos operacionais da indústria do biodiesel.

Apêndice A. RESOLUÇÃO DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

Nota: Revogada pela Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012 – Efeitos a partir de 18.5.2012.

Tabela A1 - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	- EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 (6)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116

Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8)	-
			-	-	EN 14105 (8)
			-	-	EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	-
					-
					EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Apêndices B. Modelo Matemático aberrante da Técnica LT no modo descasado

Na configuração de modo descasado, a amostra é iluminada por dois feixes lasers. Essa configuração apresenta uma maior sensibilidade quando comparado ao modo casado ou de feixe único devido ao aumento da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação na amostra ($\omega_p > \omega_{0e}$). O aumento da sensibilidade é uma consequência da difusão de calor que faz com que o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ seja mais longo do que o perfil de intensidade do feixe de excitação. A cintura do feixe de prova se encontra na origem ao longo do eixo Z e a posição da amostra em Z_1 . O posicionamento do plano do detector é em $Z_1 + Z_2$.

Conforme mencionamos acima, Sheldon et al. propõem um modelo que descreve a natureza aberrante da LT, ou seja, considerando a absorção da energia em toda a amostra de forma radial, e não somente em uma área de raio ω_0 . O modelo teórico aberrante de LT no modo descasado foi proposta por Shen et al. em 1992 (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

Para a derivação do modelo, algumas considerações devem ser observadas:

1) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;

2) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;

3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;

4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser;

5) A potência do laser de prova deve ser pequena quando comparada à do laser de excitação a fim de evitar a formação de LT estacionária adicional.

Portanto, devemos seguir três passos principais para a dedução do modelo aberrante (Pedreira et al, 2003 and Nunes, 2008):

- Primeiro, a equação de difusão de calor deve descrever a distribuição de calor no interior da amostra, e assim determinar o aumento de temperatura $\Delta T(\mathbf{r}, t)$ induzida pela LT;
- Segundo, é determinar o perfil do índice de refração dn/dT , devido à distribuição de temperatura $\Delta T(\mathbf{r}, t)$.
- Terceiro, determinar a intensidade ($I(t)$) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Neste passo, utiliza-se a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra após passar pela LT até o plano do detector.

Sendo na última etapa que os diversos modelos se distinguem. É usada a teoria de difração de Fresnel para calcular a distribuição de intensidade do laser de prova no plano do detector (ROBERTO; PEDREIRA, 2005).

Gradiente de temperatura

A distribuição de temperatura que surge na amostra após a luz laser ter sido absorvida pode ser tratada calculando a evolução temporal do perfil de temperatura na amostra $\Delta T(\mathbf{r}, t)$. O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r+dr$ pode ser determinado pela equação de condução de calor (Lei de Fourier), que é dada por:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = -k \cdot \nabla[\Delta T(\vec{r}, t)] \quad (\text{B.1})$$

onde, $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ é o fluxo de calor (fluxo térmico), k a condutividade térmica e $\Delta T(\vec{r}, t)$ a diferença de temperatura, sendo t o tempo e \vec{r} a posição. O sinal negativo no lado direito da equação (C.1) indica que o fluxo de calor flui da temperatura mais alta para a mais baixa. A variação da quantidade de calor Q com o tempo num volume unitário é correspondente ao fluxo de calor que atravessa, mais a taxa de calor gerado [$E_g = dV \cdot \dot{Q}(\vec{r}, t)$] (ou absorvido) por fontes (ou sumidouros) nesse volume:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - \oint_S d\vec{S} \cdot \vec{Q}''(\vec{r}, t) + \int_V dV \cdot \dot{Q}(\vec{r}, t) \quad (\text{B.2})$$

$\dot{Q}(\vec{r}, t)$ representa a fonte de calor, que está associada à taxa de geração de energia térmica no volume de controle. Substituindo a equação (B.1) na equação (B.2), temos:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k \oint_S d\vec{S} \cdot \nabla[\Delta T(\vec{r}, t)] + \int_V dV \cdot \dot{Q}(\vec{r}, t) \quad (\text{B.3})$$

O fluxo através da superfície fechada S que envolvem um volume V do corpo. Fazendo o uso do teorema da divergência de Gauss.

$$\oint_S d\vec{S} \cdot \vec{A} = \int_V dV \cdot \nabla \vec{A} \quad (\text{B.4})$$

Chegamos à seguinte equação:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \int_V dV \cdot [k \cdot \nabla^2[\Delta T(\vec{r}, t)] + \dot{Q}(\vec{r}, t)] \quad (\text{B.5})$$

A variação de calor Q que induz uma variação na temperatura de um material é expressa:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T(\vec{r}, t) \quad (\text{B.6})$$

Onde m é a massa e c é o calor específico do material. Deste modo, a taxa de variação de calor em relação ao tempo é:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = m \cdot c \frac{\partial[\Delta T(\vec{r}, t)]}{\partial t} \quad (\text{B.7})$$

sabendo que $m = \rho \cdot V$, expressando em termos da densidade (ρ) do meio, temos:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \rho \cdot c \int_V dV \frac{\partial[\Delta T(\vec{r}, t)]}{\partial t} \quad (\text{B.8})$$

Substituindo a equação (B.8) na equação (B.5) temos:

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial[\Delta T(\vec{r}, t)]}{\partial t} = k \cdot \nabla^2[\Delta T(\vec{r}, t)] + \dot{Q}(\vec{r}, t) \quad (\text{B.9})$$

Podemos reescrever a equação da seguinte forma:

$$k \nabla^2[\Delta T(\vec{r}, t)] + \dot{Q}(\vec{r}, t) = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial[\Delta T(\vec{r}, t)]}{\partial t} \quad (\text{B.10})$$

Dessa forma, a equação acima está de acordo com o postulado da equação de calor que “em qualquer ponto do meio, a taxa líquida de transferência de energia por condução para o interior de um volume unitário somado a taxa volumétrica de geração de energia térmica deve ser igual à taxa de variação da energia térmica armazenada no interior deste volume” (INCROPERA ET AL., 2008).

Quando o corpo é homogêneo, o que implica k constante, a equação (B.10) assume a forma:

$$\alpha \cdot \nabla^2[\Delta T(\vec{r}, t)] + \frac{\dot{Q}(\vec{r}, t)}{\rho \cdot c} = \frac{\partial[\Delta T(\vec{r}, t)]}{\partial t} \quad (\text{B.11})$$

onde $\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c}$ é a difusividade térmica do meio. Tanto a equação (B.10) quando a (B.11) são conhecidas como equação da difusão de calor.

Considerando amostras de baixos coeficientes de absorção óticas e com dimensões infinitas, tanto na direção radial, como na direção axial e utilizando também a simetria cilíndrica, a resolução da equação (B.11) se resume a encontrar a solução para o aumento de temperatura apenas na direção radial ($\Delta T(\vec{r}, t) \rightarrow \Delta T(r, t)$).

A condição de contorno inicial em relação ao tempo é única, uma vez que, é de primeira ordem no tempo,

$$\Delta T(r, 0) = 0 \quad (r < \infty)$$

ou seja, para o tempo igual a zero não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a LT ainda não foi gerada.

As condições de contorno apropriadas para à posição no sistema em questão são,

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (t > 0)$$

ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando, portanto, aumento de temperatura nesta região.

Este modelo é chamado de radial infinito, uma vez que a temperatura induzida pelo laser só vai a zero quando $r \rightarrow \infty$. Para a solução da equação de difusão, para as condições de contorno acima, a variação $\Delta T(r, t)$ pode ser expressa por:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt' \quad (\text{B.12})$$

onde, P_e potência do laser de excitação, A coeficiente de absorção, ω_{0e} o raio da cintura do feixe de excitação na amostra e t_c o tempo característico da difusão de calor e é dado por:

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4 \cdot \alpha} \quad (\text{B.13})$$

Determinação da variação do índice de refração

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser expressa como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (\text{B.14})$$

Para conhecermos a dependência espaço-temporal explícita do índice de refração, basta substituir a equação (B.12) na equação (B.14)

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt' \quad (\text{B.15})$$

Dessa forma, se comporta como se fosse um elemento ótico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova. Em que n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial. O laser de prova ao se propagar pela amostra sofrerá mudança no seu caminho ótico devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos óticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra.

Essa alteração no índice de refração n mudará a velocidade da luz no meio e, conseqüentemente, teremos uma diferença de fase entre as frentes de onda do feixe laser de prova que pode ser encontrada por meio da expressão (SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982):

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \int_0^t [n(r, t) - n(0, t)] \quad (\text{B.16})$$

Substituindo a equação (B.15) na equação (B.16), temos:

$$\Phi(r, t) = \frac{4P_e AL}{c \rho \lambda_p \omega_{0e}^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt' \quad (\text{B.17})$$

Para simplificar a expressão, usaremos:

$$\theta = -\frac{P_e AL}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (\text{B.18})$$

A grandeza definida acima representa a magnitude da lente térmica formada, ou seja, a amplitude do sinal de LT, θ , é proporcional a sua variação de fase. (Baesso et al., 1992 e Baesso et al., 1994)

Substituindo a equação (B.12), (B.13) e (B.18) na equação (B.17), temos:

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right\} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \left(\frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt \quad (\text{C.19})$$

Intensidade do Laser de Prova no Detector

O modelo proposto por Shen et al. trata a propagação do laser de prova que sai da amostra e chega até o detector como um fenômeno de difração usando a teoria de difração de Fresnel. Esse modelo se diferencia do modelo de Gordon et al.(1965), visto que eles analisaram a propagação do laser como um raio, se apoiando na ótica geométrica, tanto dentro da amostra quanto fora dela, até o feixe atingir o detector.

Para intensidade do feixe, podemos escrever:

$$I(r = 0) = \frac{2P}{\pi\omega^2(Z)} \quad (\text{B.20})$$

em que: P é a potência do laser e w é o raio do feixe em função da distância Z até a lente, temos:

$$\omega(Z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c}\right)^2 \right] \quad (\text{B.21})$$

Substituindo a equação B.20 na equação B.21 obtemos a dependência da intensidade axial em função da distância Z, escrita como:

$$I(0) = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{B.22})$$

onde Z_c é o comprimento Rayleigh, também conhecido como “distância confocal”.

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda_p} \quad (\text{B.23})$$

é a posição no feixe de laser em que o raio de curvatura da frente de onda é mínimo e, conseqüentemente, a alteração relativa da curvatura da frente de onda (proporcional à magnitude da lente) devido à lente térmica é máxima. O modelo aberrante de LT prevê precisamente a variação do efeito em função do tempo de medida e da posição relativa entre o foco do feixe laser (ω_0) e a amostra. De acordo com este modelo, a intensidade de LT é máxima quando a amostra estiver a $\pm\sqrt{3}Z_c$ do ω_0 .

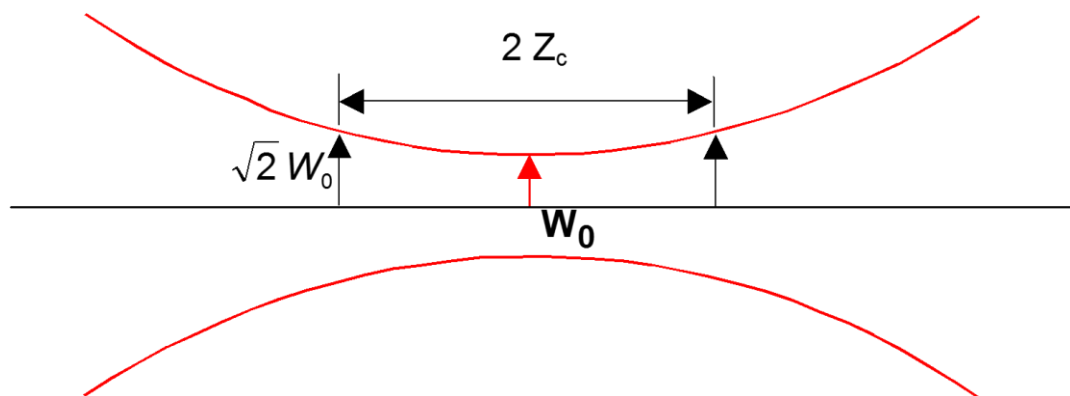


Figura B.1. Parâmetro confocal em um feixe laser.

Como mencionado, o efeito de Lente Térmica (LT) é causado pela deposição de calor no material, gerado após uma energia de radiação laser ter sido absorvida pela amostra, criando uma distribuição de temperatura. A propagação de um

feixe através da lente formada resulta em uma variação na intensidade axial, $I(t)$, que é calculada usando a teoria da integral de difração. No regime contínuo, $I(t)$ é dado por (SHEN; SNOOK, 1992):

$$I(t) = I(0) \left[1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (\text{B.24})$$

Em que: $m = (w_p/w_e)^2$, w_p e w_e são os raios do feixe de prova e de excitação, respectivamente; $V=z/z_0$, z_0 é o parâmetro confocal do feixe de prova e $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ é zero.

A equação B.24 descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica. Portanto, é a que deve ser utilizada no ajuste dos dados experimentais da LT na configuração de modo descasado.

O sinal de Lente Térmica pode apresentar dois tipos de formato, como mencionado anteriormente, que são divergente (Figura B.1), onde se detecta uma diminuição na intensidade do sinal característico na maioria dos líquidos ou convergente (Figura B.2), onde se detecta um aumento de intensidade do sinal característico na maioria dos sólidos. O ajuste matemático é obtido a partir da linha vermelha; ajustamos as curvas características do sinal de LT e, mantendo os parâmetros m e V fixos da equação B.24, obtemos os valores do tempo característico (t_c) e a partir da equação B.13, determinamos o valor da difusividade térmica.

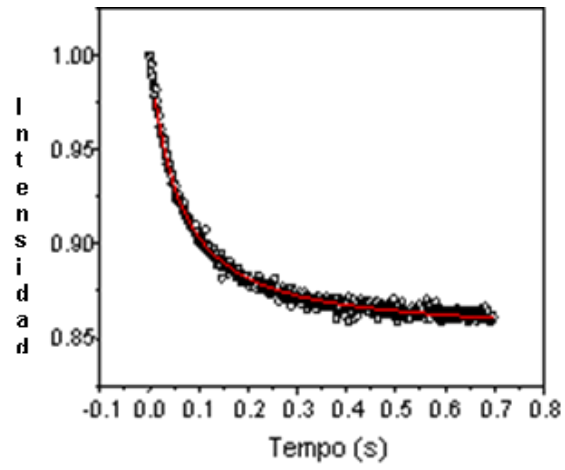


Figura B.2 Curva típica do sinal de LT divergente.

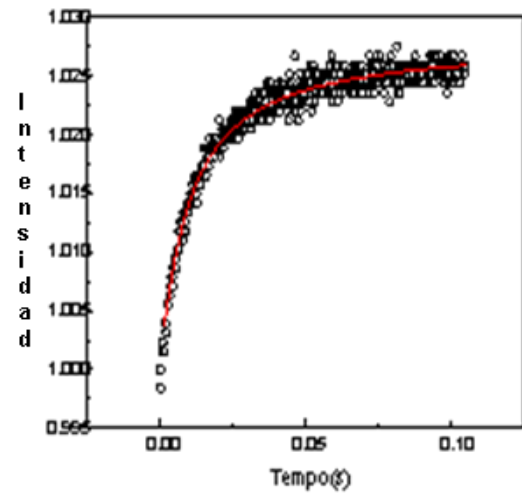


Figura B.3. Curva típica do sinal de Lt convergente.

Referências bibliográficas

A. M. ROCHA, W. C. SILVA, L. F. M. SANGIORGIO, M. S. SHEL, A. A. C. ANDRADE, D. A. G. ARANDA, M.; CASTRO, P. P. Thermal Diffusivity Measurements of Biodiesel Fuel Using Thermal Lens Technique. n. November, 2009.

ABBOTT, D.; ANDREWS, R. S.. An introduction to chromatography. 2ª edição, editora Longnan group Ltd, 1970.

AGARWAL, A. K.; KHURANA, D.; DHAR, A. Improving oxidation stability of biodiesels derived from Karanja, Neem and Jatropha: step forward in the direction of commercialisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, p. 646–652, 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis . Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>.

AQUINO NETO, F.R.;NUNES, S.; SILVA, D.Cromatografia princípios básicos e técnicos afins. Editora Interciências, 2003.

ASHRAFUL, A. M. et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202–228, abr. 2014a.

ASHRAFUL, A. M. et al. Study of the Effect of Storage Time on the Oxidation and Thermal Stability of Various Biodiesels and Their Blends. 2014b.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, fev. 2011.

AVILA OROZCO, F. D. et al. An ultrasonic-accelerated oxidation method for determining the oxidative stability of biodiesel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 820–825, 2013.

ÁVILA, R. N. D. A.; SODRÉ, J. R. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 38, n. 1, p. 54–57, 2012.

AZHAR KHAN, M. et al. Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 336–344, jan. 2014.

BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal lens

determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3732, 1994.

BERRIOS, M. et al. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 119–125, 2012.

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

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 93–99, 2007b.

CANEVAROLO Jr., S. V.; Ciências dos polímeros. 2ª edição, 2006.

CANHA, N. et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352–357, 2012.

CASTRO, M. P. P. et al. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1-3, p. 18–22, ago. 2005.

CHANG, S. S.; KUMMEROW, F. A.; TECHNOLOGY, F. The Relationship Between the Oxidative Polymers of Soybean Oil and Flavor Reversion I. p. 2–5, [s.d.].

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 99, p. 210–216, set. 2012.

CHIEN, Y. C. et al. Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 1, p. 202–206, 2009.

CHIRTOC, M.; MIHAILESCU, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. **Physical Review B**, v. 40, No: 14, n. November, p. 9606–9617, 1989.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

CHUCK, C. J. et al. A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. **Fuel**, v. 96, p. 426–433, jun. 2012.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S..Introdução a métodos cromatográficos. 7ª edição, Editora Unicamp, 1997

CONCEIC, M. M. et al. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. n. 8, p. 1522–1527, 2007.

COSTA, A. O. et al. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 407–412, nov. 2013.

COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. **Applied Physics Letters**, v. 44, n. 1, p. 59–61, 1984.

DĂDÂRLAT, D.; CHIRTOC, M.; BICANIC, D. On the photopyroelectric detection of phase transitions - Application to ferroelectric materials. **Applied Physics A Solids and Surfaces**, v. 50, n. 4, p. 357–360, 1990.

DANTAS, M. B. et al. Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 847–851, 2007.

DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773–778, fev. 2011.

DE SOUSA, L. S. et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420–428, out. 2014.

EBNA ALAM FAHD, M. et al. Experimental study and empirical correlation development of fuel properties of waste cooking palm biodiesel and its diesel blends at elevated temperatures. **Renewable Energy**, v. 68, p. 282–288, ago. 2014.

ESHTON, B.; KATIMA, J. H. Y.; KITUYI, E. Greenhouse gas emissions and energy balances of jatropha biodiesel as an alternative fuel in Tanzania. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 95–103, nov. 2013.

ESKINER, M. et al. Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy. **Fuel**, v. 143, p. 327–333, 2015.

FLITSCH, S. et al. Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test. 2014.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; ROMERO, J. T.. Reorogia na indústria de biocombustíveis. 1ª edição, 2012.

GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3, 1965.

GROB, R. L.; BARRY, E. F.. Modern practice of gas chromatography. 4ª edição, 2004.

GRABOSKI, M.S.; et al. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines progress in energy and combustion. **Science**, v. 24, p.125-164, 1998.

GUIMARÃES, A. O. et al. Investigating thermal properties of biodiesel/diesel mixtures using photopyroelectric technique. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 125–130, out. 2011.

GUIMARÃES, A. O. et al. Thermal effusivity and thermal conductivity of biodiesel/diesel and alcohol/water mixtures. **International Journal of Thermophysics**, v. 33, n. 10-11, p. 1842–1847, 2012.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, jan. 2012.

HONG, I. K.; LEE, J. R.; LEE, S. B. Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: Higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 335–340, 2015.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A.; AGHILI, N. The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, n. December 1997, p. 400–409, dez. 2013.

HU, C.; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied optics**, v. 12, n. 1, p. 72–9, 1 jan. 1973.

IMAHARA, H. et al. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, n. 1, p. 1–6, 2008.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 4ª edição, editora LTC, 1998.

INSAUSTI, M. et al. Screening analysis of biodiesel feedstock using UV-vis, NIR and synchronous fluorescence spectrometries and the successive projections algorithm. **Talanta**, v. 97, p. 579–83, 15 ago. 2012.

ISMAIL, H. M. et al. Development of Thermophysical and Transport Properties for the CFD Simulations of In-Cylinder Biodiesel Spray Combustion. **Energy &**

Fuels, v. 26, n. 8, p. 4857–4870, 16 ago. 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 438–448, jan. 2011.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154–163, fev. 2014.

JENNINGS, W.; MITTLEFEHLDT, E.; STREMPLE, P.. Analytical gas chromatography. 2^a edição, 1987.

KHOR, C. S.; LALCHAND, G. A review on sustainable power generation in Malaysia to 2030: Historical perspective, current assessment, and future strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 952–960, jan. 2014.

KIVEVELE, T.; HUAN, Z. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Eastern Africa origin (Croton megalocarpus and Moringa oleifera oils). **Fuel**, v. 158, p. 530–537, 2015.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, jul. 2007.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 364–373, jun. 2010.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, out. 2003.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005.

KOVÁCS, A. et al. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 59–64, 2015.

KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Quantification of ethanol in ethanol-petrol and biodiesel in biodiesel-diesel blends using fluorescence spectroscopy and multivariate methods. **Journal of fluorescence**, v. 22, n. 1, p. 339–47, jan. 2012.

KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T. Calculation of iodine value from

measurements of fatty acid methyl esters of some oils: Comparison with the relevant American Oil Chemists Society method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1235–1238, dez. 2000.

LEAL, R. V. P. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2008.

LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; WHINNERY, J. R. Low absorption measurements by means of the thermal lens effect using an HeNe laser. **Applied Physics Letters**, v. 5, n. 7, p. 141–143, 1964.

LEŠNIK, L. et al. The influence of biodiesel fuel on injection characteristics, diesel engine performance, and emission formation. **Applied Energy**, v. 111, p. 558–570, nov. 2013.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. **Fuel**, v. 106, p. 593–604, abr. 2013.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Effect of thermal decomposition on biodiesel viscosity and cold flow property. **Fuel**, v. 117, p. 981–988, jan. 2014.

LÓPEZ, J. M. et al. Kinetic study by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 391–397, 2011.

MACHADO, F. A. L. et al. Thermal Properties of Biodiesel and Their Corresponding Precursor Vegetable Oils Obtained by Photopyroelectric Methodology. **International Journal of Thermophysics**, v. 33, n. 10-11, p. 1848–1855, 12 jul. 2012.

MAGALHÃES, K. F. et al. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p. 120–128, mar. 2014.

MAIA, E. C. R. et al. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750–1755, set. 2011.

MANDELIS, A.; ZVER, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 9, p. 4421–4430, 1985.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D. et al. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, nov. 2013.

- MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 212, p. 23–30, set. 2013.
- MARQUEZINI, M. V et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 396–401, 1999.
- MCCORMICK, R. L.; ROSS, J. D.; GRABOSKI, M. S. Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1144–1150, 1997.
- MELO, M. A. **Avaliação dos Parâmetros de Biodiesel e Blendas Durante Armazenamento**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2014.
- MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, V: gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils. **Chromatographia**, p. 623–626, 1993.
- MORADI, G. R.; DEGHANI, S.; GHANEI, R. Measurements of physical properties during transesterification of soybean oil to biodiesel for prediction of reaction progress. **Energy Conversion and Management**, v. 61, p. 67–70, set. 2012.
- MOTA, L. et al. Thermal characterisation of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 168–174, 2008.
- MOTHÉ, C. G.; DE CASTRO, B. C. S.; MOTHÉ, M. G. Characterization by TG/DTG/DSC and FTIR of frying and fish oil residues to obtain biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 811–817, 2011.
- NAIK, C. V. et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 383–389, 2011.
- ÖZENER, O. et al. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance , emission and combustion characteristics. v. 115, p. 875–883, 2014.
- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à espectroscopia, 4ª edição, editora Cengage learning, 2010.
- PERSTON, B.; HARRIS, N. Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371

and EN 14078). **Spectrum**, p. 0–3, 2009.

PHYSICS, A. et al. Applied Photopyroelectric Detection of Phase Transitions in Solids. v. 122, p. 117–122, 1985.

PINTO, L. M. et al. Comparative evaluation of the effect of antioxidants added into peanut (*arachis hypogae* L.) oil biodiesel by P-DSC and rancimat. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 277–282, 2014.

PINZI, S. et al. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 354–359, 2012.

PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 223–235, set. 2014.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

RAJASEKAR, E.; SELVI, S. Review of combustion characteristics of CI engines fueled with biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, n. x, p. 390–399, jul. 2014.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction : A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, v. 35, n. 10, p. 4142–4148, 2010.

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

RASHEDUL, H. K. et al. Effect of antioxidant on the oxidation stability and combustion–performance–emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel–biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 849–858, 2015.

RIOS, M. A S. et al. Evaluation of antioxidants on the thermo-oxidative stability of soybean biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 921–927, 2013.

ROBERTO, P.; PEDREIRA, B. Desenvolvimento De Um Protótipo De Lente Térmica Resolvida No Tempo Para Estudos De Líquidos Em Condições

Transitórias Em Tempo Real. **Tempo**, 2005.

ROCHA, A. M. et al. Evaluation of Nitrous Oxide Emitted from Diesel/Biodiesel Blends during Combustion in a Diesel Engine at Laboratory Scale by a Photoacoustic Spectroscopy Technique. 2014.

RODRIGUES FILHO, M. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etilico de Algodão**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2010.

SALAHHELDEEN, M. et al. Physicochemical characterization and thermal behavior of biodiesel and biodiesel–diesel blends derived from crude *Moringa peregrina* seed oil. **Energy Conversion and Management**, v. 92, p. 535–542, 2015.

SANTOS, A. G. D. et al. Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 18–22, 2014.

SANTOS, R. C. R.; VIEIRA, R. B.; VALENTINI, A. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 46–50, jul. 2013.

SEO, Y.; KIM, S.-M. Estimation of greenhouse gas emissions from road traffic: A case study in Korea. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 777–787, dez. 2013.

SERRANO, M. et al. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. **Fuel**, v. 113, p. 50–58, nov. 2013.

SHAHABUDDIN, M. et al. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 616–622, ago. 2012.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, dez. 2011.

SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied optics**, v. 21, n. 9, p. 1663–9, 1 maio 1982.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, D. A model for cw laser induced mode-mismatched lens spectrometry dual-beam thermal. v. 165, p. 385–396, 1992.

SHEN, J.; SNOOK, R. D. > I. v. 197, n. 3, p. 255–258, 1992.

SHEN, J.; SNOOK, R. D. A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 10, p. 5286, 1993.

SILVA, M. D. DA; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, n. 12, p. 1476–1478, 2000.

SILVA, W. C. et al. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. **Fuel**, v. 130, p. 105–111, ago. 2014.

SILVA, G. B.. Estudo da influência de antioxidantes na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel pelo método petroOXY. Dissertação, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

SILVA, W. DA C. **Caracterização das propriedades térmicas e reológicas de biodiesel de diversas fontes: efeito sobre sua degradação sob condições controladas de temperatura**. Tese - Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2011.

SINGER, P.; RÜHE, J. On the mechanism of deposit formation during thermal oxidation of mineral diesel and diesel/biodiesel blends under accelerated conditions. **Fuel**, v. 133, p. 245–252, out. 2014.

SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3401–3408, jun. 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5ª edição, editora Bookam, 2002.

SOARES, C. M. et al. Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3725–3729, 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.. Química orgânica. 7ª edição, editora LTC, volume 1, 2001.

SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Thermogravimetry and

Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 133–140, 2013.

SPECTROSCOPY, F. P. et al. 2 . I . Pfiropwoelecrric ceil characierizarim. **Physics Letters**, v. 108, n. 1, 1984.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SULISTYO, H.; ALMEIDA, M. F.; DIAS, J. M. Influence of synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel produced from acid raw *Jatropha curcas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 133–138, 2015.

THOMAS J. BRUNO, P. D. N. S. **CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis**. Third Edit ed. [s.l: s.n.].

TÜCCAR, G. et al. Diesel engine emissions and performance from blends of citrus sinensis biodiesel and diesel fuel. **Fuel**, v. 132, p. 7–11, set. 2014.

USTRA, M. K. et al. Effect of temperature and composition on density, viscosity and thermal conductivity of fatty acid methyl esters from soybean, castor and *Jatropha curcas* oils. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 460–466, mar. 2013.

VALENTE, O. S. et al. Exhaust emissions from a diesel power generator fuelled by waste cooking oil biodiesel. **The Science of the total environment**, v. 431, n. X, p. 57–61, 1 ago. 2012.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports**, v. 161, n. 2, p. 43–101, abr. 1988.

VEGA-LIZAMA, T. et al. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, v. 156, p. 158–162, 2015.

VENTURA, M. et al. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. **Review of Scientific Instruments**, v. 83, n. 4, 2012a.

VENTURA, M. et al. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. **The Review of scientific instruments**, v. 83, n. 4, p. 043902, abr. 2012b.

VENTURA, M. et al. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends. **Fuel**, v. 103, p. 506–511, jan. 2013.

VIEIRA, F. S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1004–1009, 2014.

WAYNICK, J. A.; et al. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. Technical literature review: SWRI Project, 2005.

WESTBROOK, C. K. et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 4, p. 742–755, 2011.

WESTBROOK, C. K. et al. Detailed chemical kinetic modeling of the effects of CC double bonds on the ignition of biodiesel fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 3049–3056, 2013.

XIE, W.; LI, H. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 869–872, out. 2006.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, jul. 2014.

YANG, Z. et al. Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage conditions. **Fuel**, v. 115, p. 366–377, 2014.

YANG, Z. et al. A preliminary study for the photolysis behavior of biodiesel and its blends with petroleum oil in simulated freshwater. **Fuel**, v. 139, p. 248–256, 2015.

ZABALA, S. et al. Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements. **Fuel**, v. 121, p. 157–164, abr. 2014.

A. M. ROCHA, W. C. SILVA, L. F. M. SANGIORGIO, M. S. SHEL, A. A. C. ANDRADE, D. A. G. ARANDA, M.; CASTRO, P. P. Thermal Diffusivity Measurements of Biodiesel Fuel Using Thermal Lens Technique. n. November, 2009.

AGARWAL, A. K.; KHURANA, D.; DHAR, A. Improving oxidation stability of biodiesels derived from Karanja, Neem and Jatropha: step forward in the direction of commercialisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, p. 646–652, 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis .
Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>.

ASHRAFUL, A. M. et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202–228, abr. 2014a.

ASHRAFUL, A. M. et al. Study of the Effect of Storage Time on the Oxidation and Thermal Stability of Various Biodiesels and Their Blends. 2014b.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, fev. 2011.

AVILA OROZCO, F. D. et al. An ultrasonic-accelerated oxidation method for determining the oxidative stability of biodiesel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 820–825, 2013.

ÁVILA, R. N. D. A.; SODRÉ, J. R. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 38, n. 1, p. 54–57, 2012.

AZHAR KHAN, M. et al. Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 336–344, jan. 2014.

BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3732, 1994.

BERRIOS, M. et al. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 119–125, 2012.

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

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 93–99, 2007b.

CANHA, N. et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352–357, 2012.

CASTRO, M. P. P. et al. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1-3, p. 18–22, ago. 2005.

CHANG, S. S.; KUMMEROW, F. A.; TECHNOLOGY, F. The Relationship Between the Oxidative Polymers of Soybean Oil and Flavor Reversion I. p. 2–5, [s.d.].

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 99, p. 210–216, set. 2012.

CHIEN, Y. C. et al. Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 1, p. 202–206, 2009.

CHIRTOC, M.; MIHAILESCU, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. **Physical Review B**, v. 40, No: 14, n. November, p. 9606–9617, 1989.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

CHUCK, C. J. et al. A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. **Fuel**, v. 96, p. 426–433, jun. 2012.

CONCEIC, M. M. et al. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. n. 8, p. 1522–1527, 2007.

COSTA, A. O. et al. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 407–412, nov. 2013.

COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. **Applied Physics Letters**, v. 44, n. 1, p. 59–61, 1984.

DĂDÂRLAT, D.; CHIRTOC, M.; BICANIC, D. On the photopyroelectric detection of phase transitions - Application to ferroelectric materials. **Applied Physics A Solids and Surfaces**, v. 50, n. 4, p. 357–360, 1990.

DANTAS, M. B. et al. Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 847–851, 2007.

DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773–778, fev. 2011.

DE SOUSA, L. S. et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v.

134, p. 420–428, out. 2014.

EBNA ALAM FAHD, M. et al. Experimental study and empirical correlation development of fuel properties of waste cooking palm biodiesel and its diesel blends at elevated temperatures. **Renewable Energy**, v. 68, p. 282–288, ago. 2014.

ESHTON, B.; KATIMA, J. H. Y.; KITUYI, E. Greenhouse gas emissions and energy balances of jatropha biodiesel as an alternative fuel in Tanzania. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 95–103, nov. 2013.

ESKINER, M. et al. Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy. **Fuel**, v. 143, p. 327–333, 2015.

FLITSCH, S. et al. Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test. 2014.

GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3, 1965.

GUIMARÃES, A. O. et al. Investigating thermal properties of biodiesel/diesel mixtures using photopyroelectric technique. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 125–130, out. 2011.

GUIMARÃES, A. O. et al. Thermal effusivity and thermal conductivity of biodiesel/diesel and alcohol/water mixtures. **International Journal of Thermophysics**, v. 33, n. 10-11, p. 1842–1847, 2012.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, jan. 2012.

HONG, I. K.; LEE, J. R.; LEE, S. B. Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: Higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 335–340, 2015.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A.; AGHILI, N. The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, n. December 1997, p. 400–409, dez. 2013.

HU, C.; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied Optics**, v. 12, n. 1, p. 72–9, 1 jan. 1973.

IMAHARA, H. et al. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**,

v. 87, n. 1, p. 1–6, 2008.

INSAUSTI, M. et al. Screening analysis of biodiesel feedstock using UV-vis, NIR and synchronous fluorescence spectrometries and the successive projections algorithm. **Talanta**, v. 97, p. 579–83, 15 ago. 2012.

ISMAIL, H. M. et al. Development of Thermophysical and Transport Properties for the CFD Simulations of In-Cylinder Biodiesel Spray Combustion. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 8, p. 4857–4870, 16 ago. 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 438–448, jan. 2011.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154–163, fev. 2014.

KHOR, C. S.; LALCHAND, G. A review on sustainable power generation in Malaysia to 2030: Historical perspective, current assessment, and future strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 952–960, jan. 2014.

KIVEVELE, T.; HUAN, Z. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Eastern Africa origin (*Croton megalocarpus* and *Moringa oleifera* oils). **Fuel**, v. 158, p. 530–537, 2015.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, jul. 2007.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 364–373, jun. 2010.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, out. 2003.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005.

KOVÁCS, A. et al. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 59–64, 2015.

KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Quantification of ethanol in ethanol-petrol and biodiesel in biodiesel-diesel blends using fluorescence spectroscopy and multivariate methods. **Journal of fluorescence**, v. 22, n. 1, p. 339–47, jan. 2012.

KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T. Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: Comparison with the relevant American Oil Chemists Society method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1235–1238, dez. 2000.

LEAL, R. V. P. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2008.

LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; WHINNERY, J. R. Low absorption measurements by means of the thermal lens effect using an HeNe laser. **Applied Physics Letters**, v. 5, n. 7, p. 141–143, 1964.

LEŠNIK, L. et al. The influence of biodiesel fuel on injection characteristics, diesel engine performance, and emission formation. **Applied Energy**, v. 111, p. 558–570, nov. 2013.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. **Fuel**, v. 106, p. 593–604, abr. 2013.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Effect of thermal decomposition on biodiesel viscosity and cold flow property. **Fuel**, v. 117, p. 981–988, jan. 2014.

LÓPEZ, J. M. et al. Kinetic study by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 391–397, 2011.

MACHADO, F. A. L. et al. Thermal Properties of Biodiesel and Their Corresponding Precursor Vegetable Oils Obtained by Photopyroelectric Methodology. **International Journal of Thermophysics**, v. 33, n. 10-11, p. 1848–1855, 12 jul. 2012.

MAGALHÃES, K. F. et al. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p. 120–128, mar. 2014.

MAIA, E. C. R. et al. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750–1755, set. 2011.

MANDELIS, A.; ZVER, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids.

Journal of Applied Physics, v. 57, n. 9, p. 4421–4430, 1985.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D. et al. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, nov. 2013.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 212, p. 23–30, set. 2013.

MARQUEZINI, M. V et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 396–401, 1999.

MCCORMICK, R. L.; ROSS, J. D.; GRABOSKI, M. S. Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1144–1150, 1997.

MELO, M. A. **Avaliação dos Parâmetros de Biodiesel e Blendas Durante Armazenamento**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2014.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, V: gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils. **Chromatographia**, p. 623–626, 1993.

MORADI, G. R.; DEGHANI, S.; GHANEI, R. Measurements of physical properties during transesterification of soybean oil to biodiesel for prediction of reaction progress. **Energy Conversion and Management**, v. 61, p. 67–70, set. 2012.

MOTA, L. et al. Thermal characterisation of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 168–174, 2008.

MOTHÉ, C. G.; DE CASTRO, B. C. S.; MOTHÉ, M. G. Characterization by TG/DTG/DSC and FTIR of frying and fish oil residues to obtain biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 811–817, 2011.

NAIK, C. V. et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 383–389, 2011.

ÖZENER, O. et al. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance , emission and combustion characteristics. v. 115, p. 875–883,

2014.

PERSTON, B.; HARRIS, N. Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078). **Spectrum**, p. 0–3, 2009.

PHYSICS, A. et al. Applied Photopyroelectric Detection of Phase Transitions in Solids. v. 122, p. 117–122, 1985.

PINTO, L. M. et al. Comparative evaluation of the effect of antioxidants added into peanut (*arachis hypogae* L.) oil biodiesel by P-DSC and rancimat. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 277–282, 2014.

PINZI, S. et al. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 354–359, 2012.

PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 223–235, set. 2014.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

RAJASEKAR, E.; SELVI, S. Review of combustion characteristics of CI engines fueled with biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, n. x, p. 390–399, jul. 2014.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction : A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, v. 35, n. 10, p. 4142–4148, 2010.

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

RASHEDUL, H. K. et al. Effect of antioxidant on the oxidation stability and combustion–performance–emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel–biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 849–858, 2015.

RIOS, M. A. S. et al. Evaluation of antioxidants on the thermo-oxidative stability of soybean biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 921–927, 2013.

ROBERTO, P.; PEDREIRA, B. Desenvolvimento De Um Protótipo De Lente Térmica Resolvida No Tempo Para Estudos De Líquidos Em Condições Transitórias Em Tempo Real. **Tempo**, 2005.

ROCHA, A. M. et al. Evaluation of Nitrous Oxide Emitted from Diesel/Biodiesel Blends during Combustion in a Diesel Engine at Laboratory Scale by a Photoacoustic Spectroscopy Technique. 2014.

RODRIGUES FILHO, M. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2010.

SALAHHELDEEN, M. et al. Physicochemical characterization and thermal behavior of biodiesel and biodiesel–diesel blends derived from crude Moringa peregrina seed oil. **Energy Conversion and Management**, v. 92, p. 535–542, 2015.

SANTOS, A. G. D. et al. Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 18–22, 2014.

SANTOS, R. C. R.; VIEIRA, R. B.; VALENTINI, A. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 46–50, jul. 2013.

SEO, Y.; KIM, S.-M. Estimation of greenhouse gas emissions from road traffic: A case study in Korea. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 777–787, dez. 2013.

SERRANO, M. et al. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. **Fuel**, v. 113, p. 50–58, nov. 2013.

SHAHABUDDIN, M. et al. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 616–622, ago. 2012.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, dez. 2011.

SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied optics**, v. 21, n. 9, p. 1663–9, 1 maio 1982.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, D. A model for cw laser induced mode-mismatched lens spectrometry dual-beam thermal. v. 165, p. 385–396, 1992.

SHEN, J.; SNOOK, R. D. > I. v. 197, n. 3, p. 255–258, 1992.

SHEN, J.; SNOOK, R. D. A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 10, p. 5286, 1993.

SILVA, M. D. DA; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, n. 12, p. 1476–1478, 2000.

SILVA, W. C. et al. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. **Fuel**, v. 130, p. 105–111, ago. 2014.

SILVA, W. DA C. **Caracterização das propriedades térmicas e reológicas de biodiesel de diversas fontes: efeito sobre sua degradação sob condições controladas de temperatura.** [s.l.] State University of North Fluminense Darcy Ribeiro., 2011.

SINGER, P.; RÜHE, J. On the mechanism of deposit formation during thermal oxidation of mineral diesel and diesel/biodiesel blends under accelerated conditions. **Fuel**, v. 133, p. 245–252, out. 2014.

SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3401–3408, jun. 2012.

SOARES, C. M. et al. Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3725–3729, 2010.

SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 133–140, 2013.

SPECTROSCOPY, F. P. et al. 2 . I . Pfiropwoelecrric ceil characierizarim. **Physics Letters**, v. 108, n. 1, 1984.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fulels,

polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SULISTYO, H.; ALMEIDA, M. F.; DIAS, J. M. Influence of synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel produced from acid raw *Jatropha curcas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 133–138, 2015.

THOMAS J. BRUNO, P. D. N. S. **CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis**. Third Edit ed. [s.l: s.n.].

TÜCCAR, G. et al. Diesel engine emissions and performance from blends of citrus sinensis biodiesel and diesel fuel. **Fuel**, v. 132, p. 7–11, set. 2014.

USTRA, M. K. et al. Effect of temperature and composition on density, viscosity and thermal conductivity of fatty acid methyl esters from soybean, castor and *Jatropha curcas* oils. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 460–466, mar. 2013.

VALENTE, O. S. et al. Exhaust emissions from a diesel power generator fuelled by waste cooking oil biodiesel. **The Science of the total environment**, v. 431, n. X, p. 57–61, 1 ago. 2012.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports**, v. 161, n. 2, p. 43–101, abr. 1988.

VEGA-LIZAMA, T. et al. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, v. 156, p. 158–162, 2015.

VENTURA, M. et al. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. **Review of Scientific Instruments**, v. 83, n. 4, 2012a.

VENTURA, M. et al. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. **The Review of scientific instruments**, v. 83, n. 4, p. 043902, abr. 2012b.

VENTURA, M. et al. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends. **Fuel**, v. 103, p. 506–511, jan. 2013.

VIEIRA, F. S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1004–1009, 2014.

WESTBROOK, C. K. et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 4, p. 742–755,

2011.

WESTBROOK, C. K. et al. Detailed chemical kinetic modeling of the effects of CC double bonds on the ignition of biodiesel fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 2, p. 3049–3056, 2013.

XIE, W.; LI, H. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 869–872, out. 2006.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, jul. 2014.

YANG, Z. et al. Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage conditions. **Fuel**, v. 115, p. 366–377, 2014.

YANG, Z. et al. A preliminary study for the photolysis behavior of biodiesel and its blends with petroleum oil in simulated freshwater. **Fuel**, v. 139, p. 248–256, 2015.

ZABALA, S. et al. Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements. **Fuel**, v. 121, p. 157–164, abr. 2014.