

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS
DE BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES
IMPORTANTES DE COMBUSTÍVEIS**

JULIANA BAPTISTA SIMÕES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
CAMPOS DOS GOYTACAZES
FEVEREIRO, 2010**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS
DE BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES
IMPORTANTES DE COMBUSTÍVEIS.**

JULIANA BAPTISTA SIMÕES

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para a obtenção
do título de Mestre em Ciências
Naturais.

Orientador: Prof^o Dr^o Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
FEVEREIRO, 2010

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E
TÉRMICAS DE BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM
PROPRIEDADES IMPORTANTES DE COMBUSTÍVEIS.**

JULIANA BAPTISTA SIMÕES

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para a obtenção
do título de Mestre em Ciências
Naturais.

Aprovado em 12 de fevereiro de 2010

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Novo Gatts - UENF

Prof. Dr. Marcelo Sthel - UENF

Prof. Dr. Pedro de Azevedo Castelo Branco - IFF

Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda - UNICAMP

Ao meu querido esposo, Rogério, por sempre me apoiar nos estudos e não reclamar da minha ausência. À minha família pela educação e carinho, essenciais para minha formação.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e capacitação para realização deste trabalho.

Ao prof. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda, pela orientação e amizade.

À prof^a. Rosana Giacomini pela ajuda e amizade.

À minha grande família, Angélica, Hudson, Marcela, Mikaella, Manoella, Allan, João Paulo e Sônia pelo incentivo e apoio.

Aos amigos do laboratório Patrícia, Almir, Neide, Léo, Max, Carol, Lindomar, Marlon, Letícia, Fernanda e Adriana pelo convívio e ajuda.

À minha amiga Karla pelos incontáveis “favores”.

Aos colegas de pós-graduação Larissa e Gláucia pelo companheirismo e a todos os professores do LCQUI pela aprendizagem.

À FAPERJ pela bolsa concedida.

“A sabedoria já edificou a sua casa, já lavrou as suas setes colunas e já preparou a sua mesa, já anda convidando desde as alturas da cidade, dizendo: *Quem é simples volta-se para aqui. Vinde, comei do meu pão e bebei do meu vinho. Deixai os insensatos, e vivei, e andai pelo caminho do entendimento.*”

Provérbios 9:1-6

RESUMO

Este trabalho visa correlacionar a composição dos óleos com propriedade relevantes de combustíveis através de seus espectros. Para isso foram preparados os biodíeseis de soja – partindo-se do óleo novo e também o usado em processo de fritura – girassol, mamona, dendê, cambre, nabo forrageiro e pinhão manso, além dos principais componentes individuais de biodíeseis, ésteres dos ácidos: mirístico, palmítico, esteárico, oléico e ricinléico. Quatro ésteres graxos foram comprados, nominalmente, linoleato de etila, linolenato de etila, erucato de etila e araquidato de etila.

As composições dos biodíeseis foram determinadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Para análise espectral foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e a técnica de espectrometria de massas (EM). Para estudos das propriedades térmicas foram usadas as técnicas fototérmicas: lente térmica e fotopiroelétria e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As informações obtidas por RMN de ^1H , EM e IV permitiram obter um banco de dados experimentais e qualidade para validação e uma futura formulação de modelos teóricos capazes de prever propriedades de combustíveis, já que as técnicas RMN de ^1H e EM mostraram grande diferenciação nas assinaturas espectrais de ésteres saturados e insaturados e a existência ou não de insaturação na cadeia carbônica tem interência significativa em propriedades como o número de cetanas. A partir das técnicas fototérmicas e de DCS foi possível obter-se as propriedades térmicas (efusividade, difusividade, condutividade térmica e calor específico) de biodíeseis.

ABSTRACT

This work proposes to correlate the composition of the oils with relevant property of fuel by their spectra. The biodiesels were prepared soy, soy used in the frying process, sunflower, castor, palm, cambre, raphanus sativus and jatropha, as well as major individual components of Biodiesel, esters of fatty acids: myristic, palmitic, stearic, oleic and ricinléico. Four fatty esters were purchased by name, ethyl linoleate, ethyl linolenate, ethyl erucato and arachidate ethyl.

The compositions of biodiesels were determined by gas chromatography mass spectrometer (GC-MS). For spectral analysis we have used the technique of infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance of hydrogen (^1H NMR) and mass spectrometry (MS). For studies of thermal properties were used photothermic techniques: thermal lens and fotopiroelétria and differential scanning calorimetry (DSC).

Information obtained by ^1H NMR, MS and IR provided a database of experimental data for validation and quality and the future form of theoretical models that can predict properties of fuels, since the technical ^1H NMR and MS showed great differences in the spectral signatures of esters saturated and unsaturated, and the presence or absence of unsaturation in the carbon chain has significant implication on properties such as cetane number. From the techniques photothermic and DCS was possible to obtain the thermal properties (thermal effusivity, thermal diffusivity, thermal conductivity and specific heat) of biodiesels.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	O Biodiesel.....	17
2.1.1	Histórico.....	17
2.1.2	Definição.....	21
2.1.3	Viabilidade econômica do uso do biodiesel	22
2.1.4	Matriz energética	28
2.1.5	Importância ambiental.....	30
2.1.6	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel	32
2.1.7	Especificações.....	37
2.2	Propriedades De Biodíeseis Versus Estrutura Química.....	39
2.2.1	Propriedades a baixa temperatura.....	41
2.2.2	Número de cetanas.....	42
2.2.3	Estabilidade oxidativa	45
2.2.4	Viscosidade e densidade	47
2.2.5	Índice de acidez.....	49
2.3	Análise e Caracterização	50
2.3.1	Métodos analíticos multivariados na análise de biodiesel.....	51
2.4	Obtenção do Biodiesel	52
2.4.1	Reação de Transesterificação	53
2.5	Caracterização Térmica.....	58
2.5.1	Técnicas Fototérmicas.....	58
2.5.2	Lente térmica	59
2.5.3	<i>Espectrometria fotopiroelétrica</i>	62
2.6	Calorimetria de Varredura Diferencial	64
3	OBJETIVOS.....	68
3.1	Objetivos Gerais.....	68
3.2	Objetivos Específicos.....	68
4	METODOLOGIA	69
4.1	Preparo dos biodíeseis	69
4.1.1	Procedimento para obtenção de biodíeseis.....	70
4.2	Quantificação de Ácidos Graxos Livres	71
4.2.1	Reação de esterificação com DCC.....	72
4.3	Preparo Dos Ésteres Graxos Puros	73
4.3.1	Preparo dos ésteres metílicos.....	73
4.3.2	Preparo dos ésteres etílicos, propílicos e butílicos	75
4.3.3	Clatrato com uréia.....	77
4.4	Caracterização Espectroscópica.....	78
4.5	Caracterização térmica	78
4.5.1	Espectroscopia de Lente térmica.....	78
4.5.2	Espectroscopia Fotopiroelétrica.....	79
4.5.3	Calorimetria exploratória diferencial.....	79
4.6	Determinação da Densidade.....	80
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81

5.1	Preparo dos biodíesels	81
5.2	Preparo dos ésteres graxos	86
5.2.1	Preparo dos ésteres graxos metílicos	86
5.2.2	Preparo dos ésteres graxos etílicos, propílicos e butílicos	87
5.3	Espectrometria de massas	92
5.3.1	Ésteres saturados	93
5.3.2	Ésteres monoinsaturados	99
5.3.3	Ésteres poliinsaturados	104
5.3.4	Ésteres hidroxilados	106
5.4	Espectroscopia de Infravermelho	110
5.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	111
5.5.1	Ésteres etílicos	114
5.5.2	Ésteres metílicos	119
5.5.3	Ésteres de propílicos	120
5.5.4	Ésteres de butílicos	120
5.6	Técnicas Fototérmicas	127
5.7	Calorimetria exploratória diferencial	132
5.7.1	Comparação entre as técnicas fototérmica e calorimétrica exploratória diferencial	139
6	CONCLUSÃO	142
	REFERÊNCIAS	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção por hectare de plantas utilizadas na produção de biocombustíveis a) fontes para produção de álcool, b) fontes de óleo.....	24
Figura 2 - Produção mundial de biodiesel em milhões de litros de 1991-2009.	27
Figura 3 – Oferta interna de energia no Brasil em 2007.....	28
Figura 4– Oferta de energia no mundo em 2007.....	29
Figura 5 – Reações envolvidas na interconversão dos óxidos de nitrogênio na atmosfera: (A) processo cíclico (B) processo na presença de COV levando ao acúmulo de ozônio.	31
Figura 6 – Glicerol e triglicerídeos, o principal componente dos óleos e gorduras	34
Figura 7 – Estruturas do ácido palmítico, esteárico e linoléico.....	36
Figura 8 – Estrutura química do hidrocarboneto hexadecano.....	42
Figura 9 - Estrutura química do hidrocarboneto 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano..	42
Figura 10 – Estruturas do ácido palmítico, esteárico e linoléico.....	44
Figura 11 – Estabilização dos radicais livres alílicos.....	46
Figura 13 – Obtenção de combustíveis a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (I) craqueamento de óleos ou gorduras; (II) craqueamento de ácidos graxos; (III) transesterificação de óleos ou gorduras e (IV) esterificação de ácidos graxos.	53
Figura 14 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com etanol.	54
Figura 15 – Esquema do processo de produção do biodiesel.....	55
Figura 16 – Formação da lente térmica.....	60
Figura 17 – Formação da lente térmica: (a) divergente (b) convergente.....	60
Figura 19 – Configuração para ELT no modo descasado.....	61
Figura 21 – Representação da amostra com efeito da Lente Térmica no modo descasado.....	62
Figura 23 – Esquema das configurações das medidas feitas pelo sensor fotopirolétrico a) SPPE, b) IPPE e c) DSPPE.....	63
Figura 24 – Aparelhagem de DSC com compensação de energia (FALLERIO, 2009).....	65
Figura 25 – Aparelhagem de DSC com fluxo de calor (FALLEIRO, 2009).....	65
Figura 26 – Esquema da reação de transesterificação de óleos ou gorduras.....	69
Figura 27 – Reação de esterificação de ácidos graxos.....	73
Figura 28 – Reação de esterificação com diazometano.....	73
Figura 29 – Esquema de preparo da <i>p</i> -N-metil-N-nitrosotoluenossulfonamida.	75
Figura 30 – Esquema de síntese do diazometano.....	75
Figura 31 – Esquema da reação de esterificação de ácidos graxos.	76
Figura 33 - Esquema de mecanismo proposto para reação de transesterificação.	81
Figura 34 – Esquema de reação de esterificação usando uma carbodiimida.....	84
Figura 35 – Estruturas de ressonância para uma carbodiimida.....	84
Figura 36 – Proposta mecanística para a esterificação com diazometano.....	86
Figura 37 – Proposta mecanística para a preparação dos ésteres graxos por A _N D _N	87
Figura 38 – Ésteres sintetizados para estudo de suas propriedades espectroscópicas e térmicas.	89

Figura 39 – Ésteres comprados para análise das assinaturas espectrais e obtenção das propriedades térmicas	90
Figura 40 – Estrutura de fita dos canais hospedeiros, os quais repetem-se a cada seis moléculas de uréia.....	91
Figura 41 – Cromatograma do oleato de etila: a) antes de submetido ao clatrato b) depois de submetido ao clarato.....	92
Figura 42 – Espectro de massas do estearato de metila	94
Figura 43 – Rearranjo de McLafferty para ésteres metílicos.....	95
Figura 44 – Fragmentação γ à carbonila para ésteres metílicos	95
Figura 45 – Rearranjo de McLafferty para ésteres etílicos.....	96
Figura 46 – Espectro de massas do estearato de etila	97
Figura 47 – Espectro de massas do estearato de propila	97
Figura 48 – Espectro de massa do estearato de butila	98
Figura 49 – Espectro de massas do oleato de etila.....	100
Figura 50 – Sugestão mecanística para a fragmentação do íon molecular do oleato de etila gerando o íon $m/z = 166$	100
Figura 51 – Sugestão mecanística para a fragmentação do íon molecular do oleato de etila gerando o íon $m/z = 152$	101
Figura 52 – Espectro de massas do oleato de metila.....	102
Figura 53 – Espectro de massas do erucato de etila	102
Figura 54 – Espectro de massas do oleato de propila	103
Figura 55 – Espectro de massas do oleato de butila.....	103
Figura 56 – Espectro de massas do linoleato de etila	105
Figura 57 – Espectro de massas para o linolenato de etila.....	106
Figura 58 – Espectro de massas do ricinoleato de etila	107
Figura 59 – Rearranjo para o ricinoleato de etila com $m/z = 212$	107
Figura 60 – Espectro de massas do ricinoleato de metila	108
Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do óleo de dendê em CDCl_3 ...	113
Figura 62 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de etila em CDCl_3 .	114
Figura 63 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do oleato de etila em CDCl_3	115
Figura 64 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ricinoleato de etila em CDCl_3	116
Figura 65 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do linoleato de etila em CDCl_3 .	117
Figura 66 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do linolenato de etila em CDCl_3	118
Figura 67 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de metila em CDCl_3	119
Figura 68 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de propila em CDCl_3	120
Figura 69 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de butila em CDCl_3	121
Figura 70 – Espectros de RMN de ^1H para o linolenato de etila. Parte superior: espectro experimental. Parte inferior: espectro teórico.	127
Figura 72 - Configuração IPPE para a espectroscopia fotopiroelétrica de materiais graxos.	129

Figura 75 - Curva de DSC para o biodiesel de nabo forrageiro com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min ⁻¹).	133
Figura 76 - Curvas de DSC para o biodiesel de dendê com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min ⁻¹).	134
Figura 77 - Curva de DSC a) para o óleo de mamona b) para o biodiesel de mamona com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min ⁻¹).	135
Figura 78 - Curvas de DSC para o biodiesel dendê com temperatura variando de +80 a -80°C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min ⁻¹).	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de diferentes óleos vegetais	36
Tabela 2 – Especificações americana e brasileira para o biodiesel	39
Tabela 3 - Número de cetanas para alguns ésteres graxos e óleos transesterificados (biodiesel).....	44
Tabela 4 – Valores de viscosidade dinâmica para ésteres alquílicos de ácidos graxos, óleos vegetais e diesel	48
Tabela 6 – Quantificação de ácidos graxos livres	72
Tabela 7 – Rendimentos reações de transesterificação e códigos das amostras dos biodíeseis	82
Tabela 8 - Composição percentual dos biodíeseis.....	85
Tabela 9 – Rendimentos das reações de esterificação de ácidos graxos e código das amostras preparadas.....	88
Tabela 10 – Principais fragmentos propostos para os ésteres graxos saturados .	99
Tabela 11 – Principais fragmentos propostos para os ésteres monoinsaturados	104
Tabela 12 – Número de cetanas, principais sinais apresentados no espectro de massas e intensidade do sinal referente ao íon de MacLafferty dos ésteres graxos.	109
Tabela 13 – Regiões da janela espectral dos hidrogênios de ésteres graxos.....	122
Tabela 14 – Integração relativa dos hidrogênios dos biodíeseis dividida nas sete regiões do espectro RMN de ¹ H características.	122
Tabela 15 – Número de cetanas, viscosidade e valor da integração nas regiões A, C e E do espectro de RMN de ¹ H de ésteres graxos e biodíeseis.	125
Tabela 16 – Difusividade térmica de biodíeseis e ésteres graxos.....	128
Tabela 17 - Propriedade térmica de biodíeseis etílicos e de óleos	130
Tabela 18 - Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel	131
Tabela 19 – Valores de Cp da Safira	137
Tabela 20– Capacidade calorífica (Cp em J/°C) de biodíeseis e óleos determinada próximo às temperaturas 26,85 e 36,85 °C. Medidas realizados com o padrão safira (α -Al ₂ O ₃ , m = 22,7 mg).	138
Tabela 21 – Difusividade térmica, efusividade térmica, calor específico, densidade de óleos vegetais e biodíeseis etílicos.....	140
Tabela 22 – A grandeza ρc calculada por meio das técnicas fototérmicas e pela DSC.....	141

LISTA DE ABREVIações

ANP.....	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DCC.....	Dicicloexilcarboxidiimida
DMF	N,N- Dimetilformamida
DSPPE.....	Dual sensor da espectrometria fotopiroelétrica
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG.....	Cromatografia gasosa
CG/DIC.....	Cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama
CG/EM.....	Cromatografia gasosa acoplado a espectrômetria de massas
COV.....	Compostos orgânicos voláteis
DSC.....	Calorimetria exploratória diferencial
EM.....	Espectrometria de massa
GB.....	Glicerina bruta
IV	Infravermelho
IPPE.....	Inversa da espectrometria fotopiroelétrica
<i>J</i>	Constante de acoplamento
LT.....	Lente térmica
δ	Deslocamento químico
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
PEFF.....	Ponto de entupimento do filtro frio
PF	Ponto de fluidez
PNPB.....	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PN.....	Ponto de névoa
PPE.....	Espectroscopia fotopiroelétrica
ppm	Parte por milhão
SPPE.....	Standard da espectroscopia fotopiroelétrica
RMN.....	Ressonância magnética nuclear

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis têm contribuído para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, que sejam mais baratos e de menor impacto ambiental. O biodiesel é uma destas opções (KNOTHE, 2005).

O biodiesel é derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de energias, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, ou seja, ele é um substituto para o diesel. No Brasil o principal produto derivado do petróleo consumido é o óleo diesel, fruto da estrutura de transporte rodoviário de cargas (DABDOUB & RAPIN, 2009).

O biodiesel já é uma realidade no Brasil e no mundo, frotas de transporte público alemãs já usam o biodiesel puro há mais de dez anos. No Brasil vigora a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 que determina o uso obrigatório de 2% de biodiesel adicionado ao diesel desde o início de 2008, e permite o uso de até 5% do mesmo. Em dezembro de 2008, existiam no Brasil 62 plantas de biodiesel autorizadas para operação, 23 novas plantas em processo de autorização, oito em processo de ampliação, além de duas autorizadas para comercialização de B100 (ANP, 2008).

O Brasil tem se destacado no cenário mundial para produção de biodiesel. Isto se deve, em parte, pela tecnologia da utilização do etanol como combustível, mas também devido à grande extensão de terras cultiváveis e à diversidade de oleaginosas existentes no país.

Em virtude do crescimento do interesse na utilização do biodiesel, faz-se necessário obter métodos capazes de padronizar e certificar o produto. Este trabalho dedicou-se a obter informações espectroscópicas de biodíeseis provenientes de óleos usuais como soja, girassol e dendê; e de óleos não tão comuns como mamona, óleo usado em fritura, cambre e pinhão manso, e correlacioná-las com parâmetros de qualidade usuais. Além dos biodíeseis, os seus componentes individuais, ésteres de ácidos graxos, também foram estudados. As informações, aqui coletadas serão usadas para estabelecer

modelos de calibração através de análise multivariada. Tais modelos apresentam vantagens de não serem métodos destrutivos, não necessitarem de reagentes e tratamento da amostra, de possuírem aceitável precisão e exatidão. Assim é possível extrair informações muito importantes e, muitas vezes, não perceptíveis numa análise visual de registros de espectros, cromatogramas ou outra propriedade medida (resposta instrumental).

Outra parte do trabalho é a caracterização térmica de biodíeseis por meio de técnicas fototérmicas e calorimétricas. As técnicas calorimétricas já são bastante conhecidas e estabelecidas (WENDHAUSEN *et alii*, 2002). Através das técnicas fototérmicas é possível determinar a efusividade, a difusividade e a condutividade térmica dos materiais. Utilizando a calorimetria exploratória diferencial pode-se determinar o calor específico. Estas propriedades são grandezas físicas que estão correlacionadas entre si. Neste trabalho tentamos correlacionar as duas técnicas através das medidas experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Biodiesel

2.1.1 Histórico

O motor de combustão interna com o ciclo Diesel foi inventado em 1895 por Rudolf Diesel com intuito de criar um motor que utilizasse diversos óleos vegetais como combustível. No entanto, os motores de combustão interna com o ciclo Otto (ignição por centelha), que empregam a gasolina como combustível, sempre foram os mais difundidos. Com o aumento da demanda por gasolina e querosene a indústria do petróleo começou a produzir um subproduto em grande escala, um tipo de óleo denominado de “Óleo Diesel” que, por ser mais barato que os demais combustíveis, passou a ser largamente empregado para os motores do ciclo Diesel (SHUCHARDT *et alii*, 1999).

O óleo vegetal como combustível foi usado oficialmente pela primeira vez pelo próprio inventor do motor de combustão interna com o ciclo Diesel, na França em 1898 na Feira Mundial de Paris, utilizando o óleo de amendoim. Entretanto, a utilização do óleo vegetal *in natura* em motores de combustão interna demonstrou uma série de problemas como o depósito de sólidos e resíduos gordurosos, dificultando a manutenção do motor devido principalmente a algumas de suas propriedades físicas como sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado (ENCINAR *et alii*, 2002 e AGARWAL & DAS, 2001). Esses problemas, juntamente com o maior custo do óleo vegetal e a menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo recém desenvolvidos, foram responsáveis pelo abandono dos óleos vegetais ainda na primeira metade do século passado.

Entretanto, o aparecimento de efeitos ambientais e a escassez do petróleo aliada ao aparecimento de conflitos políticos nas regiões produtoras, que elevou consideravelmente o preço de todos derivados do petróleo, recolocou novamente em evidência a preocupação com a produção e uso de óleos vegetais em motores

(SHUCHARDT *et alii*, 1999). Diferentes e numerosos óleos vegetais foram testados como combustível ou como matéria-prima para produção de novos combustíveis. Além dos óleos vegetais, outras fontes vêm sendo estudadas, como as gorduras animais e óleos de fritura usados.

Durante a década de 70, devido aos problemas que acarretavam o uso do óleo *in natura* como combustível, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através de processos químicos. Inicialmente os objetivos eram de melhorar as características do combustível, como a qualidade de ignição, o ponto de fluidez, ajustar os índices de viscosidade e de densidade específica, ou seja, tornar suas características físico-químicas compatíveis com o óleo Diesel (MITTELBACH *et alii*, 1983; SHAY, 1993; STOURNAS *et alii*, 1995; MA & HANNA, 1999). Para isso diferentes alternativas foram testadas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (ENCINAR *et alii*, 1999). Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, 1998; ENCINAR *et alii*, 1999), sendo este um processo relativamente simples (SHUCHARDT *et alii*, 1999) que gera como produto o biodiesel.

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol. O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol ou etanol. A reação de transesterificação foi estudada inicialmente na Bélgica, por Chavanne, e em 1937 surgiu a primeira patente de autoria deste, relatando a transesterificação de óleos vegetais gerando uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos, de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. (CHAVANNE, 1937).

Em 1942, Chavanne, que é considerado o inventor do biodiesel, relatou que foram realizados diversos testes do uso em larga escala, tendo inclusive percorrido mais de 20.000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol (CHAVANNE, 1942). Nesta mesma época, outros países desenvolveram pesquisas para a produção de

biodiesel, por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo que realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios (GATEAU *et alii*, 1985). Pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel. (KEIM, 1945).

No Brasil, como em outros países, também na década de 40 ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna. Além do estudo e uso de óleos *in natura*, existem relatos apenas sobre o estudo da reação de craqueamento de óleos, tendo sido publicado nesse período um artigo de revisão (OTTO, 1945). No entanto, não se tem notícias de que a rota da transesterificação tenha sido estudada nesta época.

Em 1975, o governo brasileiro deu início ao Programa Brasileiro de Etanol, o Pró-álcool. O programa consistia em desenvolver o uso do etanol como combustível. Ele podia ser utilizado para substituir o 2-metil-2-metoxipropano (MTBE, do inglês *methyl tert-butyl ether*) da gasolina ou utilizado na forma pura como combustível de veículos automotores. De 1975 a 2000, foram produzidos aproximadamente 5,6 milhões de automóveis com motores a álcool. Além da implementação dos automóveis a álcool, em menos de um quarto de século o governo aprovou o aumento da proporção de etanol na mistura com a gasolina de 1,1% para 25% em cada litro de combustível. Com isso o Brasil evitou a emissão de 110 milhões de toneladas de gás carbônico na atmosfera e a importação de 550 milhões de barris de petróleo, equivalentes a US\$ 11,5 bilhões (ANP, 2008).

O Pró-álcool não foi a única tentativa brasileira de desenvolver combustíveis renováveis. Também em 1975 o governo brasileiro criou, mas não implementou, o Pro-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos – transformando-o em programa em 1983, quando se dá início ao Programa Nacional de Óleos Vegetais para Produção de Energia, também chamado de Pró-óleo. O foco deste programa foi o desenvolvimento e a produção de biodiesel a partir de algodão, babaçu, resíduos, palma, algodão, canola,

girassol, nabo forrageiro, mamona, soja e gordura animal para misturá-lo ao diesel.

O Pró-óleo foi elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista. Neste contexto, destacam-se os estudos realizados por Parente, 1980 e Schuchard, 1984, respectivamente, que resultaram nas primeiras patentes brasileiras sobre os processos de transesterificação.

No entanto, com a queda do preço do petróleo, os esforços para pesquisa em biodiesel foram descontinuados em 1985 e retomados em 2003, com o *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)*. Neste período, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental e passou para as fases iniciais de produção industrial. Foi instalada a primeira indústria para produção de biodiesel no Estado de Mato Grosso em novembro de 2000, começando com uma produção de 1.400 ton·mês⁻¹ de biodiesel etílico de óleo de soja (PARENTE, 2003).

Além dos fatores econômicos e políticos discutidos anteriormente, o aumento da conscientização acerca dos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis a partir da década de 90 incentivou o uso do biodiesel. De fato, diversos estudos apontam que o uso deste biocombustível diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, este último responsável pela chuva ácida. Entretanto, dependendo da qualidade do biocombustível, ainda há um aumento dos óxidos de nitrogênio (KNOTHE, 2005).

A principal ação legal do PNPB foi à introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097/05, esta foi o marco regulatório. Esta lei determinou o uso obrigatório de

2% de biodiesel adicionado ao diesel até o início de 2008 e previa o uso de 5% até 2013. Outra lei, a de número 9.478 também de 2005, determinou que no Brasil a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) seria o órgão responsável pela regulamentação, fiscalização e comercialização do biodiesel. Em março de 2008, a ANP implantou a resolução nº 7 de 2008 determinando o uso de 4% de biodiesel em diesel a partir de julho de 2009. Esta regra foi publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 18 de maio de 2008. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhão de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros. (QUINTELLA *et alii*, 2009).

2.1.2 Definição

A Lei nº 11.097/05, no artigo 4º, define biodiesel da seguinte forma:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil”.

Por esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), na Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam esses obtidos por transesterificação ou esterificação. A Resolução ANP nº 41 de 24 de novembro de 2004 regulamentou, ainda, que, para funcionar em nível comercial, as indústrias de biodiesel devem receber autorização dessa agência e obedecer a suas especificações de qualidade.

O biodiesel pode ainda ser definido como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em

motores de ciclo diesel (KNOTHE *et alii*, 1997; GRABOSKI & MCCORMICK, 1998; BENEDETTI *et alii*, 2006).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. (BENEDETTI *et alii*, 2006). Segundo a *National Biodiesel Board* (EUA) o biodiesel é definido como um éster alquílico derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel. Refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel usando a denotação “BXX”, em que o XX representa a percentagem de biodiesel nessa mistura, isto é, B20 é 20% biodiesel, 80% diesel mineral (BENEDETTI *et alii*, 2006).

2.1.3 Viabilidade econômica do uso do biodiesel

No século 20 a indústria química tornou-se muito dependente do petróleo e a petroquímica assumiu um papel central. Entretanto, no início do século 21, devido à ameaça de escassez, instabilidade de preços, distribuição desigual que tem causado guerras, e necessidade de se diminuir o atual processo de mudanças climáticas causadas pelas atividades antrópicas, especialmente pelas emissões de CO₂, surgiram fortes pressões para o desenvolvimento de fontes de energia alternativas ao petróleo. Atualmente o desenvolvimento científico e tecnológico tem priorizado a emergência de novas tecnologias e a meta global de transição para uma economia sustentável, apoiada em recursos renováveis. O contexto da transição para a sustentabilidade teve como principal determinante a necessidade de se substituir o petróleo por outras matérias-primas, mas outros elementos estão adquirindo importância crescente, como a disponibilidade de água, a contaminação dos oceanos, a perda da qualidade e a disponibilidade da extensão de áreas agrícolas. Uma estratégia para esta transição sustentável está em grande parte baseada no uso crescente de matérias-primas produzidas pela

agricultura, criando o risco de uma competição pelo uso da terra para produção de alimentos, energia e matérias-primas industriais. Entretanto, esta competição pode ter mais bases políticas e culturais do que tecnológicas (GALEMBECK *et alii*, 2009). No biênio 2007-2008 houve um crescimento no preço de alimentos como trigo (130%), arroz (98%) e milho (38%) (SUAREZ *et alii*, 2007). Este crescimento não pode ser atribuído exclusivamente à questão dos biocombustíveis, vários fatores devem ser considerados, tais como adversidades climáticas (que podem ou não estar relacionadas ao aquecimento global), especulação, criação de estoques regulatórios preventivos e políticas equivocadas de embargo de alimentos (SUAREZ *et alii*, 2007).

É provável que ocorra o deslocamento das áreas destinadas à produção de alimentos para que se possam produzir biocombustíveis, mas no Brasil há várias opções viáveis para que não haja este problema. Por exemplo, pastagens já abandonadas pela pecuária no Centro-Oeste ou áreas degradadas da Amazônia poderiam servir, respectivamente, de terras para o plantio de cana-de-açúcar e palmáceas oleaginosas, sem prejudicar a produção de alimentos. Em suma, a realidade brasileira garante alguma tranquilidade no que diz respeito à disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis para abastecer o mercado local. (SUAREZ *et alii*, 2007)

É consenso entre estudiosos, autoridades, empresários e consumidores que o contínuo suprimento de energia pode propiciar um maior crescimento econômico e melhor qualidade de vida. Na maior parte dos trabalhos acadêmicos e relatórios governamentais a energia é claramente relacionada à segurança nacional e a estabilidade econômica global. O crescimento da demanda por energia tem pressionado o desenvolvimento de sistemas e tecnologias mais eficientes e a diversificação de fontes de suprimento, especialmente de energias limpas e renováveis. Fontes de energia como a nuclear, a elétrica, a eólica e a dos biocombustíveis somam-se gradativamente às tradicionais, como o carvão, o petróleo e o gás (GALEMBECK *et alii*, 2009).

Alguns estudiosos e organizações não governamentais chamam à atenção para os limitados ganhos ambientais e econômicos com a expansão da produção

dos biocombustíveis. Segundo estes, o impacto pode até mesmo ser negativo, pois o cultivo em larga escala de vegetais para a produção de bioenergia requer grandes quantidades de água, fertilizantes e pesticidas. Outro aspecto negativo, e que gradativamente vem sendo superado pelos avanços tecnológicos, é a baixa taxa de retorno energético de algumas culturas utilizadas no processo de produção de etanol e biodiesel. Enquanto o etanol de cana-de-açúcar possui uma taxa de retorno energético de aproximadamente 8 e o biodiesel de óleo de dendê de aproximadamente nove, o etanol de milho apresenta este valor em torno de 1,5 e o biodiesel de soja, por sua vez, três (SUAREZ *et alii*, 2007).

Nos cálculos das taxas de retorno energético dos biocombustíveis o rendimento das diferentes culturas por hectare de terra cultivada é uma das variáveis mais importantes. A figura 1 apresenta o rendimento das culturas mais utilizadas para a produção de etanol com as utilizadas para o processamento de biodiesel.

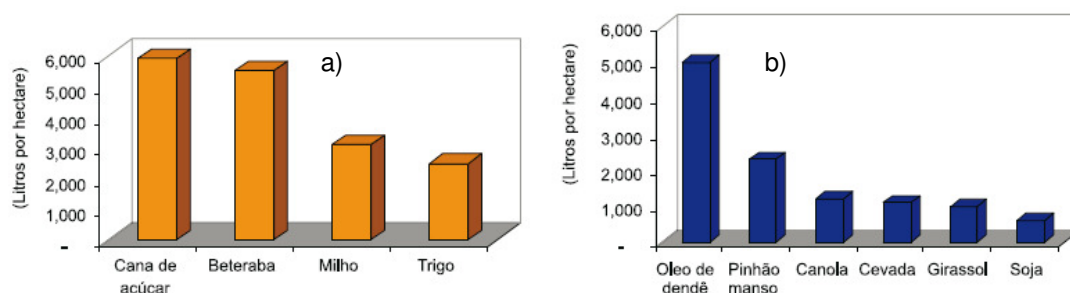


Figura 1 – Produção por hectare de plantas utilizadas na produção de biocombustíveis a) fontes para produção de álcool, b) fontes de óleo.

Fonte: *International Energy Agency, Biofuels for Transport: Na International Perspective* (OECD, 2004).

Economicamente, para que o biodiesel tenha um papel ativo no mercado de energia sendo mais do que um aditivo, precisa ser produzido a um custo bem baixo e atender às especificações de qualidade brasileiras e internacionais. Para que a cadeia do biodiesel gere produto interno bruto (PIB) e melhore os índices de desenvolvimento humano (IDH) é necessário que esteja apoiada por uma política

de Estado envolvendo aspectos econômico-financeiros, incentivos fiscais e vantagens econômicas, além de aspectos legais como normas e especificações e obrigatoriedade de inserção na matriz energética. A dimensão do mercado no Brasil e no planeta assegura grande oportunidade para o setor agrícola, fazendo com que milhares de famílias brasileiras sejam beneficiadas, principalmente as do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização dos óleos obtidos de plantas oleaginosas (SUAREZ *et alii*, 2007).

As principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel são o óleo de soja (78%), sebo (16%) e algodão (2,5%), evidenciando que o biodiesel produzido é essencialmente de agricultura não familiar (soja e sebo), o que é preocupante por comprometer o objetivo de melhoria do IDH. Trabalhos anteriores têm mostrado que cooperativas para produção de biodiesel são economicamente viáveis se tiverem subsídios, sendo importante que as matérias-primas sejam diversificadas, já que a economia do biodiesel é extremamente volátil por depender fortemente do preço de mercado da matéria-prima e dos preços de outros combustíveis, como petróleo e gás natural (DABDOUB & RAPIN, 2009).

No Brasil, o PNPB, iniciado em 2003 com o Decreto Presidencial, instituiu um Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) para viabilizar a utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia. Este programa está fundamentado em três pontos: energia, ambiente e social, determinando os seguintes pontos:

I - Obrigatoriedade de autorização prévia para produção e uso, e clareza de especificação (Resoluções 41 e 42 da ANP, 2004);

II - Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira de combustíveis líquidos e percentual anual aumentando gradativamente até no mínimo 5% de biodiesel adicionado ao diesel para o consumidor final (Lei 11.097, de 13/01/2005 e subseqüentes atos legislativos);

III - Criação do selo combustível social promotor de inclusão social e gerador de emprego e renda, a ser concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário para empresas produtoras que priorizarem a aquisição de matérias-primas da agricultura familiar, assegurando como contrapartida benefícios tributários, acesso a linhas de financiamento e direito de concorrência em leilões de compra

de biodiesel. Permite ainda que os agricultores familiares sejam sócios ou quotistas das indústrias extratoras de óleo ou de produção de biodiesel, de forma direta ou através de associações ou cooperativas de produtores (IN nº 516 da Secretaria de Receita Federal em 22/02/05, IN 02 do MDA de 30/10/05).

Os industriais que adquirirem matéria-prima em arranjos produtivos que incluam a agricultura familiar, com uma garantia de compra a preços pré-estabelecidos, recebem o Selo “Combustível Social”. Este selo garante ao industrial, além das isenções fiscais, melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outros bancos.

De fato, a produção de biodiesel em nível internacional é refém de poucas culturas, sendo uma das preocupações da estratégia da comunidade europeia para bioenergia. Na Europa, a matéria-prima principal é o óleo de colza, cuja produtividade se situa entre 350 e 400 kg de óleo por hectare, tendo sido considerada satisfatória para as condições europeias. Já nos EUA predominam o milho e a soja, que também são utilizados como produtos alimentares (WORLD WATCH INSTITUTE, 2009).

O Brasil, entretanto, apresenta diferenciais significativos: diversidade de culturas que não competem com as de alimentação, terras agricultáveis, clima, solo, mão-de-obra, tecnologia e mercado interno crescente. No Brasil existe grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel que incluem a mamona, o babaçu, a palma ou dendê, a soja, o algodão, o girassol, o amendoim e outras oleaginosas nativas que carecem ainda de muita pesquisa. Existem ainda perspectivas interessantes para algumas matérias-primas pouco citadas, entre elas o abacate, com uma produtividade estimada de 1.200 L·ha⁻¹, porém sem culturas comerciais, e o pinhão manso. Atualmente, a maior parte do biodiesel é produzida a partir do óleo de soja por já existir uma infraestrutura de produção bem estabelecida (BENEDETTI *et alii*, 2006).

Quanto ao potencial de terras cultiváveis, o Brasil tem uma área total de 851 milhões de hectares, dividida em pastagens naturais e cultivadas (220 milhões ha), lavouras anuais (47 milhões ha), culturas permanentes (14 milhões ha), plantações de florestas (5 milhões ha), outras (20 milhões ha), e área agricultável

disponível (cerca de 90 milhões ha). A esta última parcela pode-se acrescentar cerca de 60 milhões de hectares que atualmente são utilizados como pastagens. No Brasil cerca de 7 milhões de hectares estão sendo ocupados com cana-de-açúcar, sendo cerca de metade para produção de etanol. A soja ocupa cerca de 22 milhões e o milho 13 milhões de hectares (GALEMBECK *et alii*, 2009).

Atualmente existem centenas de usinas produtoras de etanol combustível principalmente nos Estados Unidos e no Brasil, mas ainda são poucas as que se dedicam à produção de biodiesel. O crescimento do número de usinas produtoras de biodiesel vem expandindo a taxas superiores às das produtoras de etanol. Nos primeiros cinco anos deste século o número de usinas produtoras de etanol praticamente dobrou enquanto as produtoras de biodiesel, partindo de uma base menor, quadruplicaram. A produção mundial de biodiesel ainda é embrionária se comparada com a produção de etanol. A Figura 2 demonstra o crescimento da produção de biodiesel entre os anos 1991 e 2009.

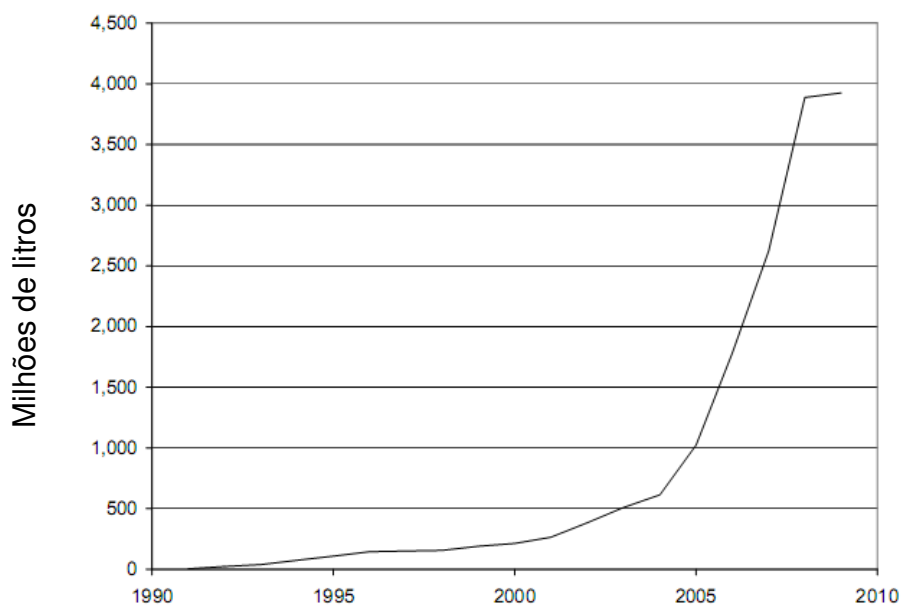


Figura 2 - Produção mundial de biodiesel em milhões de litros de 1991-2009.

Fonte: World Watch Institute.

Das 62 plantas de biodiesel instaladas no Brasil, 39 são de rota metílica, 18 metílica e etílica, e cinco da etílica. O estado de Mato Grosso se destaca com 22 plantas, seguido de São Paulo com oito e Minas Gerais com cinco, Goiás e Rio Grande do sul com quatro, Paraná, Ceará e Bahia com três, Pará, Roraima e Tocantins com dois, Mato Grosso do Sul, Maranhão e Rio de Janeiro com uma (ANP, 2009).

A produção de biodiesel no Brasil aumentou de $736 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ em 2005 para $918.340 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ em 2008. Nove empresas foram responsáveis por 72% do total: Brasil Ecodiesel (18,8%), Granol (12,0%), Biocapital (7,5%), ADM (6,2%), Agrenco (6,0%), Oleoplan (6,0%), Caramuru (5,7%), Petrobrás (5,1%) e Fragil (4,8%) (ANP, 2009).

2.1.4 Matriz energética

A matriz energética, numa definição simplificada, é uma descrição de toda produção e consumo de energia de um país, discriminada por fonte de produção e setores de consumo. A Figura 3 mostra a oferta interna de energia no Brasil em 2007, enquanto a Figura 4 (página 29) mostra a oferta de energia no mundo. Nota-se um grande contraste entre as participações de biomassa e da energia hidráulica entre o Brasil e os demais países. Enquanto que o Brasil tem 31,1% de participação da biomassa no mundo esse valor cai para 10,5% (GALEMBECK *et alij*, 2009).

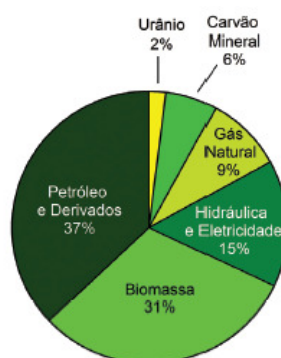


Figura 3 – Oferta interna de energia no Brasil em 2007

FONTE: Ministério das Minas e Energia, 2007

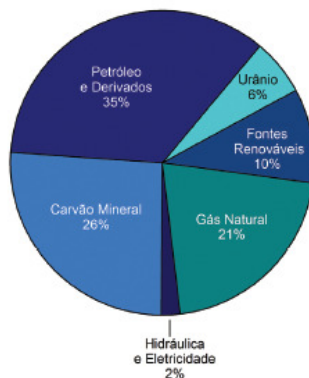


Figura 4– Oferta de energia no mundo em 2007

FONTE: Ministério das Minas e Energia, 2007

O principal produto derivado do petróleo consumido no Brasil é o óleo diesel, fruto de nossa estrutura de transportes. Em 2007, houve um crescimento de 6% no consumo de óleo diesel com relação ao ano anterior. Outro ponto importante que deve ser destacado é que a necessidade de substituição do petróleo como fonte de energia não é apenas desejável sob o ponto de vista ambiental. Além da geração de energia, existem frações do petróleo que são de extrema importância como matéria-prima para a indústria química. Ao contrário do setor energético, ainda não há alternativas economicamente viáveis para substituição do petróleo como insumo industrial (GALEMBECK *et alii*, 2009).

A produção mundial de biodiesel teve um forte crescimento em 1991 e 2005. Os maiores produtores mundiais são Alemanha, França, Estados Unidos e Itália (WORLD ENERGY COUNCIL, 2007).

Outro incentivo econômico a produção dos biocombustíveis é o mercado de créditos de carbono estabelecido pelo protocolo de Kyoto. O que é comumente chamado de “mercado de carbono” é uma coleção de diversas transações por meio das quais volumes de reduções de emissões de gases do efeito estufa (GEE) são comercializados. Em relação aos valores, o montante observado em 2005 girou em torno de US\$ 10 bilhões referente aos mercados de carbono em geral. Em 2006 observou-se um total de cerca de US\$ 20 bilhões, o dobro de 2005. Há uma forte tendência de crescimento do mercado de carbono. Essa

tendência pode ser observada tanto no que tange ao volume financeiro quanto das emissões de CO₂ (WORLD ENERGY COUNCIL, 2007).

2.1.5 Importância ambiental

A queima de combustíveis fósseis tem contribuído significativamente para o aumento de poluentes na atmosfera. Esse acúmulo depende de fatores como constituição química do combustível, teor de oxigênio na mistura, entre outros. Assim, a combustão de biodiesel requer maiores estudos para melhorar a sua eficiência e reduzir as emissões.

Teoricamente, hidrocarbonetos ao serem queimados nos motores de combustão interna deveriam produzir apenas CO₂ e água. Porém, impurezas no combustível e deficiências no processo de combustão levam à formação de poluentes primários (CO, NO, fumaça) e secundários (ozônio, nitrato de peroxiacetila - PAN, aldeídos etc.) (DABDOU & RAPIN, 2009).

As substâncias liberadas durante o processo de combustão podem ser divididas em duas classes: as que não causam danos à saúde, CO₂, H₂O, N₂, O₂, e as que apresentam riscos à saúde e têm suas emissões regulamentadas, como CO, NO_x, SO_x, material particulado, fumaça, entre outros. Adicionalmente, existem substâncias prejudiciais que ainda não foram regulamentadas como amônia, benzeno, cianetos, acroleína, aldeídos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (DABDOU & RAPIN, 2009).

Independentemente da composição do biodiesel, observa-se uma redução significativa na taxa de gases tóxicos como o monóxido de carbono e o dióxido de enxofre. A emissão de material particulado normalmente é reduzida, a menos que haja uma grande proporção de polinsaturados (MCCORMICK *et alii*, 2001). Segundo Knothe e colaboradores (1997) e Graboski e McCormick, (1998) estas reduções ocorrem devido ao fato de o biodiesel ser um combustível oxigenado. A redução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) também é significativa (ZHANG & BOEHMAN, 2007)

Porém, a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) aumenta de forma considerável, principalmente para misturas de combustíveis com elevado teor de biodiesel (KNOTHE *et alii*, 1997 e KNOTHE *et alii*, 2003). As emissões de NO_x são menores quando há uma redução do número de ligações duplas carbono-carbono (KNOTHE *et alii*, 2003). Os NO_x estão envolvidos em diversos fenômenos de poluição urbana incluindo a formação do “*smog*”, a inconveniente produção do ozônio na troposfera e a chuva ácida (ATKINSON, 2000). A quantidade de espécies envolvidas nestes processos é grande e nem todas são conhecidas, uma esquematização simplificada é mostrada na Figura 5.

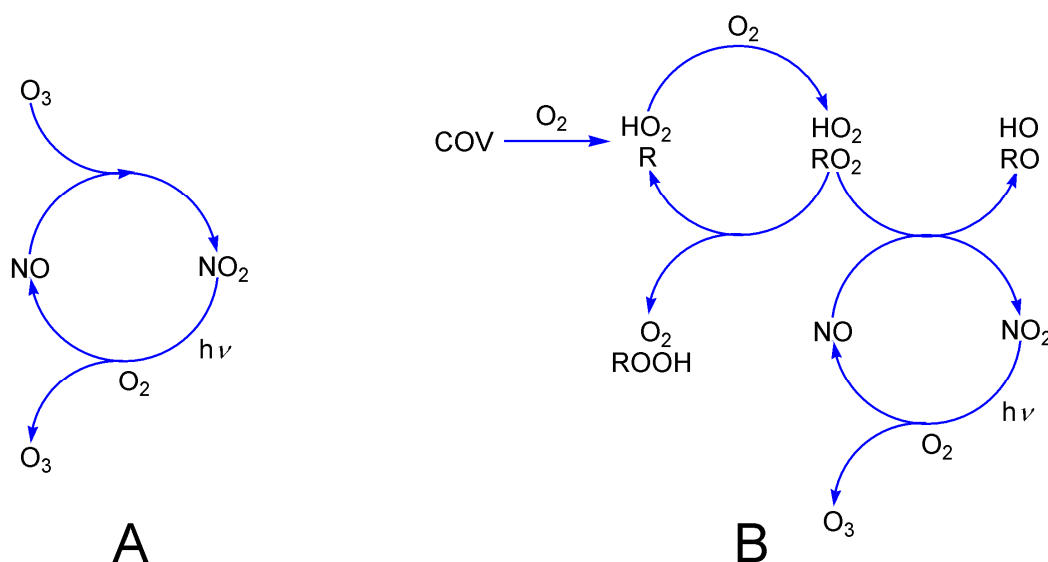


Figura 5 – Reações envolvidas na interconversão dos óxidos de nitrogênio na atmosfera: (A) processo cíclico (B) processo na presença de COV levando ao acúmulo de ozônio.

FONTE: ATKINSON, 2000.

Na ausência de compostos orgânicos voláteis (COV) acontece na troposfera o ciclo descrito na figura 5A. Percebe-se que os óxidos de nitrogênio estão envolvidos na geração do ozônio em um processo cíclico que envolve a fotólise do dióxido de nitrogênio. Entretanto, não há outro agente oxidante além do ozônio capaz de promover a oxidação do monóxido de nitrogênio para o dióxido de nitrogênio. Desta forma não há qualquer aumento na proporção de ozônio na atmosfera, visto que a quantidade gerada pela fotólise do dióxido de nitrogênio é,

exatamente, a quantidade consumida pela oxidação do monóxido de nitrogênio. Entretanto, se houver a presença de compostos orgânicos voláteis (COV) haverá a formação de outras espécies oxidantes como os radicais hidropoxila e alquilperoxila, como podem ser observados na figura 5B (página 31). Estas espécies competem com o ozônio pela oxidação do monóxido de nitrogênio acarretando, inexoravelmente, um acúmulo de ozônio na troposfera. Tanto o acúmulo de ozônio como o de outros oxidantes inorgânicos na troposfera, assim como a presença de peróxidos orgânicos, compostos carbonilados e nitratos de alquila, levam à formação do “*smog*”, que é um aerossol com uma composição complexa (HOFFMANN *et alii*, 1997; KAVOURAS *et alii*, 1998 e RASCOE & CLEMITSHAW, 1997) que, em geral, formam substâncias irritantes para os olhos e vias respiratórias.

Entre os principais problemas ambientais decorrentes das emissões prejudiciais, está o risco à saúde humana, aquecimento global, chuva ácida, danos à vegetação e às estruturas materiais com significativas perdas econômicas.

2.1.6 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel

Diante das diversas fontes de óleos e gorduras com potencial para produzir um combustível que venha substituir parcial ou totalmente o diesel fóssil, deve-se ter clareza que três aspectos possam ser atendidos: viabilidade técnica e econômica para a produção, obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender a demanda pelo biocombustível, e garantias de que a qualidade do biocombustível atenderá as especificações e normas.

A princípio todas as fontes de óleos poderiam vir a ser matéria-prima para obtenção de biodiesel, entretanto é necessário que o biodiesel formado atenda os aspectos acima mencionados.

As primeiras rotas alternativas a utilizar resíduos domésticos e agroindustriais de baixo valor agregado como matéria-prima foram o uso de óleos residuais de frituras, que já estão em funcionamento comercial no Brasil, e a

esterificação de ácidos graxos, que permitem a produção de biodiesel utilizando passivos ambientais de residências ou restaurantes e indústrias de processamento de óleos e gorduras (COSTA NETO, 2000). Recentemente tem sido apontado na literatura o potencial de fontes oleaginosas não usuais consorciadas ou não com oleaginosas perenes, entre elas podemos citar: a macaúba, o pinhão-manso e o cambre.

O óleo de cambre vem se destacando atualmente como uma fonte promissora de óleo para produção de biodiesel, sua produtividade varia entre 1000 a 1500 Kg por hectare é uma cultura temporária que tem produtividade nas entressafras, tem plantio e colheita mecanizados, cultura precoce, com a colheita em 90 dias, sendo a porcentagem média de óleo obtido de 38% e não compete com o consumo humano. O óleo de cambre apresenta alto teor de ácido erúxico, cerca de 60%, porém ainda não existem estudos detalhados sobre a qualidade do biodiesel obtido a partir do óleo de cambre (SUAREZ *et alii*, 2007).

A soja lidera hoje no Brasil a produção de biodiesel e possui uma produtividade muito baixa em lipídeos, demandando enormes quantidades de terra para suprir o mercado de biocombustíveis. Fica claro que o aumento na demanda por óleos para produção de biocombustíveis dificilmente poderá ser atendido pela soja ou outros cereais como milho ou canola. Uma maior produtividade é alcançada com o uso de palmáceas, tidas por muitos especialistas em produção agrícola como as únicas viáveis hoje para atender programas de biodiesel em larga escala (GALEMBECK *et alii*, 2009).

Estudos recentes têm mostrado o cultivo de microalgas como promissor para produção de biocombustíveis, além da alta produtividade, outras vantagens têm sido apontadas como o curto ciclo de vida que permite colheitas contínuas e a possibilidade de utilizar o CO₂ como insumo para a fotossíntese das algas. No entanto, a produção industrial de óleos a partir de microalgas ainda apresenta uma série de problemas tecnológicos, como por exemplo, a produção de óleo a partir do cultivo de algas tem hoje um custo de 20 vezes superior ao custo a partir da soja (SUAREZ *et alii*, 2007).

Entre as culturas temporárias, podemos destacar o amendoim, o girassol, a mamona e a canola. A mamona é considerada pelo agronegócio a cultura de sequeiro mais rentável em certas áreas do semi-árido nordestino. Seu sistema de produção pode ser praticado por pequenos produtores, gerar empregos, além de utilizar pouco agrotóxico e adaptar-se perfeitamente as regiões semi-áridas do Nordeste. Entretanto, o biodiesel oriundo da mamona apresenta algumas qualidades inadequadas, como o alto teor de ácido ricinoléico que confere ao biodiesel produzido características indesejáveis (SUAREZ *et alii*, 2007).

Entre as culturas permanentes, destaca-se o dendê. A cultura do dendê é uma importante fonte de óleo vegetal, pois apresenta a extraordinária produtividade de mais de 5.000 kg de óleo por hectare a cada ano. Esse valor é cerca de vinte e cinco vezes maior que o da soja. Contudo, esse valor somente é atingido cinco anos após o plantio (GALEMBECK *et alii*, 2009).

A composição dos biodiéseis irá variar com o tipo de matéria-prima empregada na produção.

Os óleos e gorduras de origem vegetal e animal são formados, principalmente, por triglicerídeos. Essas substâncias apolares e insolúveis em água são triésteres de glicerol com ácidos graxos (Figura 6).

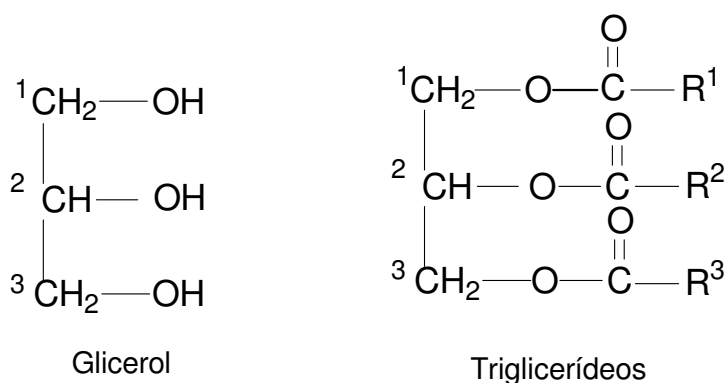


Figura 6 – Glicerol e triglicerídeos, o principal componente dos óleos e gorduras

Os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di-, ou triacilglicerídeos. Além dos ácidos graxos e seus

derivados, outros compostos em menor quantidade podem estar presentes, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo (KNOTHE, 2005).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas. Nas plantas e animais superiores, os resíduos de ácidos graxos predominantes são os de C₁₆ e C₁₈, entre eles: ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico e ácido esteárico. Ácidos graxos com número de átomos de carbono menor que 14 e maior que 20 são raros.

Na maioria dos resíduos de ácidos graxos insaturados a primeira ligação dupla ocorre entre os carbonos C₉ e C₁₀, contando a partir do carbono da carboxila. Essa ligação é chamada Δ^9 ou ligação dupla 9. Em ácidos graxos poliinsaturados, as ligações duplas tendem a ocorrer a cada três átomos de carbono e, assim, não são conjugadas. Geralmente as ligações duplas dos ácidos graxos adotam a configuração *cis* (*Z*). Isso implica em uma dobra rígida de 30° na cadeia de hidrocarbonetos. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados interagem de forma menos efetiva do que os ácidos graxos saturados, que possuem cadeias laterais de hidrocarbonetos lineares. (BERG *et alii*, 2004)

Considerando as diferentes fontes possíveis de óleo, a variação estrutural esperada seria de ácidos graxos contendo entre doze e vinte e quatro átomos de carbono, com até quatro ligações duplas carbono-carbono, que são os ácidos graxos mais comuns encontrados na natureza. A tabela 1 (página 37) mostra a composição de alguns óleos vegetais. Normalmente se utiliza a notação CXX:Y, onde XX é o número de átomos de carbono da cadeia do ácido graxo e Y é o número de ligações duplas carbono-carbono. Por exemplo, o ácido palmítico tem a notação C16:0, o esteárico C18:0, e o linoléico C18:2 (Figura 7, página 37) (GRABOSKI & MCCORMICK, 1998 e KNOTHE *et alii*, 2003).

Tabela 1 – Composição de diferentes óleos vegetais

Óleos	Composição de ácidos graxos (%)							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babaçu	44,0-45,0	15,0-17,0	5,8-9,0	2,5-5,5	12,0-16,0	1,4-3,0		
Canola			4,0-5,0	1,0-2,0	55,0-63,0	20,0-31,0	9,0-10,0	1,0-2,0
Coco	44,0-51,0	13,0-18,5	7,5-10,5	1,0-3,0	5,0-8,2	1,0-2,6		
Milho			7,0-13,0	2,5-5,0	30,5-43,0	39,0-52,0	1,0	
Algodão		0,8-1,5	22,0-24,0	2,6-5,0	19,0	50,0-52,5		
Oliva		1,3	7,0-18,3	1,4-3,3	55,5-84,5	4,0-19,0		
Palma		0,6-2,4	32,0-46,3	4,0-6,3	37,0-53,0	6,0-12,0		
Amendoim		0,5	6,0-12,5	2,5-5,0	37,0-61,0	13,0-41,0		1,0
Cártamo			6,4-7,0	2,4-29,0	9,7-13,8	73,3-80,5		
Soja			2,3-11,0	2,4-6,0	22,0-30,8	49,0-53,0	2,0-10,5	
Girassol			3,5-6,5	1,3-5,6	14,0-43,0	44,0-68,7		

Fonte: KNOTHE, 2003.

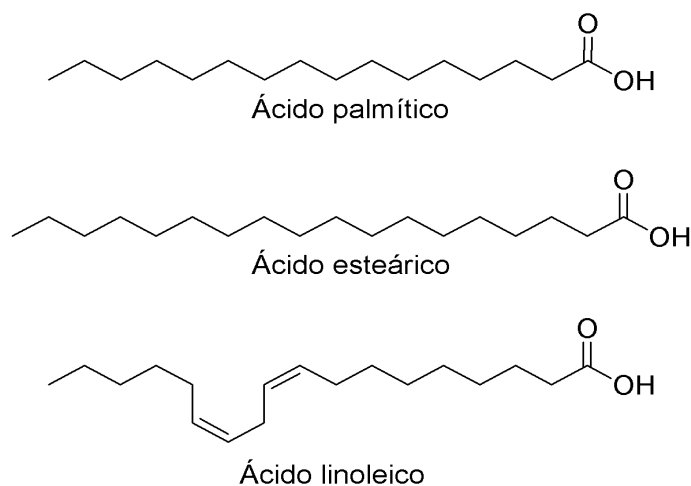


Figura 7 – Estruturas do ácido palmítico, esteárico e linoléico.

É de fundamental importância relacionar a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria-prima, pois estas refletirão não só nas propriedades físico-químicas do biocombustível, mas poderão afetar a sua queima no motor, a formação de depósitos no sistema de injeção, e ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos. A composição química

de alguns óleos tem sido objeto de revisões na literatura podendo servir de base para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não do seu uso como matéria-prima para produção de biodiesel que atenda às especificações de qualidade (GALEMBECK *et alii*, 2009).

É necessário contar com matérias-primas abundantes e de composição química adequada que permitam atender os parâmetros de qualidade do biodiesel em termos físico-químicos. Estes parâmetros estão muito bem definidos técnica e cientificamente, o que permite ao químico prever se uma determinada matéria-prima é apropriada ou não para produção de um biodiesel que atenda os parâmetros desejados, baseando-se na sua composição química (ASTM, 2009).

2.1.7 Especificações

As especificações impostas para um combustível estão associadas à capacidade de produção, ao bom desempenho dos motores, aos aspectos ambientais e aos relacionados à saúde da população. A qualidade mínima é atingida obedecendo às especificações técnicas, estabelecidas por lei, e que asseguram a uniformidade do combustível na produção. Podem ocorrer modificações nas características físico-químicas do combustível no transporte até os postos finais de revenda, seja devido à degradação natural, manuseio ou estocagem inadequados, ou seja, por adulteração. Dessa forma, estudos visando o acompanhamento e a melhoria da qualidade e dos métodos de sua análise são importantes para garantir a eficiência do combustível, minimizando os efeitos ambientais nocivos e os possíveis danos à saúde.

No Brasil, a Resolução ANP N^o 7 de 19/03/2008 estabelece a especificação do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados, sendo assim importante que sejam realizadas também a caracterização e o controle da qualidade de suas misturas com diesel.

As normas e os métodos analíticos preconizados pela ANP, apesar de gerarem resultados confiáveis, foram na sua maioria desenvolvidos na primeira

metade do século passado e, em geral, requerem longos tempos de análise. São laboriosos, envolvem equipamentos caros e sofisticados, consomem grande quantidade de solventes e reagentes, além de terem sido desenvolvidos para a realidade do biodiesel produzido na América do Norte e Europa. Dessa forma, é importante o desenvolvimento de procedimentos alternativos para monitoramento da qualidade do biodiesel, visando métodos analíticos automatizados e que permitam monitoramento remoto em campo e ao longo de toda a cadeia produtiva, priorizando rapidez, simplicidade e baixo custo. Algumas das oportunidades de pesquisa se encontram em propostas de procedimentos rápidos, de menor custo, em tempo real, não intrusivo e não destrutivo, como as diversas espectroscopias (QUINTELLA *et alii*, 2009) e outros métodos de análises químicas, associados ou não à quimiometria, para monitoramento de adulterações, contaminações e acompanhamento da reação; desenvolvimento de sistemas de análise em fluxo visando simplificação e automatização.

Uma vez que existe no Brasil um grande potencial para produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, é importante também que as especificações evoluam de modo a não só atender às exigências ambientais e ao bom funcionamento e desempenho dos motores, mas também incluir as várias possibilidades de uso de matéria-prima.

As técnicas de análise precisam ser precisas, confiáveis, reprodutíveis, rápidas e simples, e utilizar equipamentos disponíveis. A cromatografia gasosa tem sido o método mais aceito para análise do biodiesel (KNOTHE, 2003) por causa da sua simplicidade e pelo alto nível de precisão. A tabela 2 (página 39) permite uma comparação entre as especificações de biodiesel da *American Standard for Testing and Materials* (ASTM) e a especificação da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Tabela 2 – Especificações americana e brasileira para o biodiesel

Propriedade	Unidade	Portaria ANP Óleo Diesel	ASTM	ANP Biodiesel
Ponto de fulgor	°C	38	130	100
Água e sedimentos	%vol	0,05	0,05	0,05
Viscosidade a 40°C	mm ³ ·s ⁻¹	2,5-5,5	1,9-6,0	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% (m·m ⁻¹)	0,02	0,02	0,02
Enxofre, máx.	mg·Kg	0,2	500	10,0
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	3	1
Número de cetanas, min.	-	42	47	45
Resíduo de carbono, máx.	% (m·m ⁻¹)	0,25	0,05	0,05
Índice de acidez	mgKOH·g ⁻¹	-	0,80	0,80
Glicerina livre, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	0,24	0,25
Massa específica a 20°C	Kg·m ⁻³	820-865	-	850-900
Fósforo, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	0,001	0,001
Destilação (90%), máx.	°C	360 (85%)	360	360 (95%)
Metanol ou etanol, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	-	0,10
Na + K, máx.	mg·Kg ⁻¹	-	-	10,0
Ca + Mg, máx.	mg·Kg ⁻¹	-	-	10,0
Índice de iodo, máx	-	-	-	anotar
Monoglicerídeo, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	-	0,80
Diglicerídeo, máx.	% (m·m ⁻¹)	-	-	0,20
Triglicerídeo, máx	% (m·m ⁻¹)	-	-	0,20
Estabilidade oxidativa a 110°C, min.	-	-	a definir	anotar

2.2 Propriedades De Biodíeseis Versus Estrutura Química

Pela especificação americana ASTM, o biodiesel deve ser composto por ésteres de cadeias hidrocarbônicas entre C₁₂ e C₂₂. Cadeias maiores do que C₂₂ não atenderiam as especificações de 90 a 95% do limite do ponto de ebulição estar abaixo de 360 °C como especificado na norma ASTM 6751D, e outras especificações de qualidade para B100. Além disso, ésteres monoalquílicos com cadeias hidrocarbônicas acima de C₂₀, assim como cadeias saturadas de C₁₆ e C₁₈, têm uma tendência maior a se solidificarem a baixa temperatura. Essa característica, tendência de se solidificar, é medida através do ponto de névoa (PN) e o ponto de entupimento do filtro frio (PEFF) (LÔBO *et alii*, 2009).

As cadeias saturadas em contrapartida têm a vantagem de apresentarem uma maior estabilidade oxidativa à auto-oxidação e um alto valor do número de cetanas. O ponto de névoa não elimina a possibilidade do uso dos ésteres obtidos

a partir de óleos com cadeias saturadas (C₁₆ e C₁₈) serem utilizados na produção de biodiesel, apenas limita seu uso na forma pura ou em misturas maiores que B20 em clima tropicais. O número de cetanas é maior de acordo com o aumento do grau de saturação do biodiesel. Para evitar que o NC muito alto resulte em um PN e em um PEFf inadequados, as normas americanas (ASTM 6751D PS 121-99) têm limitado o NC ao valor máximo de 65.

O grau de insaturação total do biodiesel nas especificações é medido pelo índice de iodo, limitado a 120g I₂ por 100g de óleo para uso veicular e 130g I₂ por 100g para óleo de aquecimento, de acordo com as especificações europeias. Estes limites estão baseados no fato da presença de posições alílicas (CH₂ vizinhos às duplas ligações) reagirem com oxigênio do atmosférico por via radicalar, formando peróxidos que se decompõem dando origem a compostos de cadeia carbônica menor como, por exemplo, aldeídos. O maior problema decorrente da decomposição dos peróxidos é a possibilidade de reação dos radicais livres com os sítios insaturados através de ligações cruzadas, dando origem a materiais poliméricos que causariam depósitos nos motores (LÔBO *et alii*, 2009).

A presença de teores elevados de ácido linolênico (C18:3) ou ácidos graxos com quatro ou mais insaturações no óleo resultará em uma tendência muito elevada a oxidação, em função da presença de posições metilênicas *bis*-alílicas, que são muito mais reativas do que os metilenos alílicos. Um exemplo desse tipo de óleo, inapropriado, é o óleo de peixes marinhos que contêm elevados teores ômega-3-poliinsaturados, como o docosa-hexenóico (C22:6). Algumas plantas também apresentam esse tipo de limitação como é o caso da *Swietenia mahagoni Jacq.* de origem indiana que, mesmo apresentando índice de iodo e NC dentro da normas, não é apropriada para produção de biodiesel, uma vez que o conteúdo de ácido linolênico em sua composição é extremamente alto – 16,1% (HILDITCH & WILLIAMS, 1964). Um óleo mais familiar é o obtido das sementes da seringueira (*rubber seed oil*), que tem um teor de ácido linolênico em torno de 16,3% (DABDOUB & RAPIN, 2009), porém o índice de iodo e a estabilidade oxidativa

não foram determinados, mas certamente a estabilidade oxidativa ficará altamente comprometida.

A composição química de ácidos graxos e teores individuais de cada um destes também influenciarão em outros parâmetros, porém de forma menos crítica, como é o caso da viscosidade e densidade.

2.2.1 Propriedades a baixa temperatura

Em temperaturas baixas o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e ao entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor. A partir deste comportamento foram elaborados três ensaios de laboratório: o ponto de névoa (PN), que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento onde se observa formação dos primeiros cristais (método ASTM D2500); o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado (método EN ISO 116); e o ponto de fluidez (PF), que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste (método EN ISO 3016) (LÔBO *et alii*, 2009).

Estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores destes parâmetros. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. Na análise de um mesmo biodiesel verifica-se que o PN, quando comparado com PEFF e PF, apresentará sempre os maiores valores de temperatura, podendo ser considerado como o mais restritivo. Nestas circunstâncias o PF será, então, o menos restritivo.

No Brasil, excetuando o biodiesel puro de mamona, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos ABNT NBR 14747 e ASTM D6371 (ANP, 2009).

2.2.2 Número de cetanas

A qualidade de ignição do motor a diesel pode ser medida pelo seu número de cetanas (NC) ou calculado pelo índice de cetano (IC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor monocilíndrico, onde compara-se o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido. O combustível padrão é uma mistura equivalente de hexadecano ou cetano com número de cetanas igual a 100, (Figura 8) e heptametilnonano (Figura 9), com número de cetanas igual a 15 (TAYLOR *et alii*, 2004).

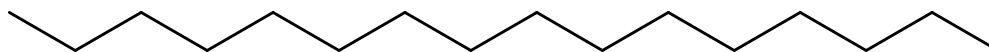


Figura 8 – Estrutura química do hidrocarboneto hexadecano.

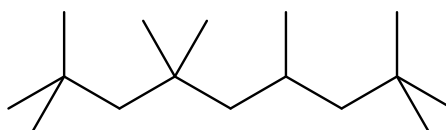


Figura 9 - Estrutura química do hidrocarboneto 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.

O combustível em teste tem seu desempenho comparado com uma mistura destes padrões, de maneira que o valor do número de cetanas (NC) é obtido a partir da seguinte equação:

$$\text{NC} = (\% \text{ em volume de hexadecano}) \times 0,15(\% \text{ em volume de heptametilnonano})$$

O índice de cetanas é calculado através das correlações baseadas em propriedades físicas do combustível. Este índice é em função do ponto de destilação médio de 50% do produto e da densidade. A fórmula utilizada para determinar o IC foi desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials) e é representada pela expressão:

$$IC=454,74-1641,416\frac{D}{gcm^3}+774,74\frac{D^2}{g^2cm^6}-0,554\frac{B}{^\circ C}+97,803(\log\frac{B}{^\circ C})^2$$

Onde, D é a densidade a 15 °C em g.cm⁻³ e B = temperatura da destilação de 50% do produto em °C. O índice de cetano apresenta uma boa correlação com o número de cetanas.

O número de cetanas é o principal indicador da qualidade de um combustível em um motor a diesel. Consiste numa maneira relativa de classificar combustíveis dieleis de acordo com o intervalo de tempo entre sua injeção e sua ignição.

Um combustível com alto número de cetanas tem um pequeno atraso de ignição, uma temperatura de ignição menor, requer uma menor quantidade de combustível na câmara de combustão no momento da ignição e começa a queimar mais rapidamente após ser injetado no motor onde a mistura foi comprimida (KNOTHE, 2005). Como consequência, taxas da elevação da pressão são geralmente mais baixas e picos de pressão são menores, o que significa menos ruído e maior controle na combustão. Em outras palavras, estas características definem a eficiência do motor e seu poder de arranque. Além disto, torna-se mais fácil acionar o motor em temperaturas mais baixas. Um fator extremamente importante associado à redução da temperatura de ignição é a diminuição das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) (MILLER & BOWMAN, 1989).

O número de cetanas tende a diminuir tanto com o aumento do número de ligações duplas carbono-carbono, como com o aumento do número de ramificações do biodiesel em questão (KNOTHE, 2005). Por exemplo, para os ésteres etílicos dos ácidos esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) os números de cetanas são, respectivamente, 98, 68 e 40, (Figura 10, página 43).

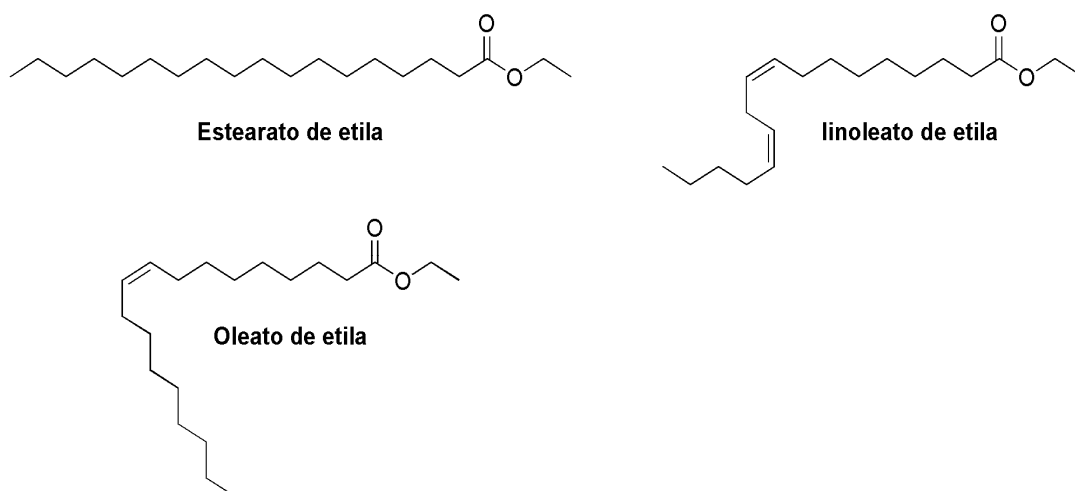


Figura 10 – Estruturas do ácido palmítico, esteárico e linoléico.

O número de cetanas varia consideravelmente com a composição da mistura de origem do biodiesel. Óleos com maior proporção de ácidos insaturados terão um menor número de cetanas. A tabela 3 mostra o número de cetanas para alguns ésteres graxos e óleos transesterificados.

Tabela 3 - Número de cetanas para alguns ésteres graxos e óleos transesterificados (biodiesel).

Ésteres de ácidos graxos	Número de cetanas
Palmítico	
Éster metílico	85,9
Éster etílico	93,1
Palmitoleico	
Éster metílico	51,0
Éster etílico	-
Esteárico	
Éster metílico	101,0
Éster etílico	97,7
Oléico	
Éster metílico	59,3
Éster etílico	67,8
Linoléico	
Éster metílico	38,2
Éster etílico	39,6
Biodiéseis metílicos	
Soja	37,9
Girassol	37,1

<i>Dendê</i>	42,0
<i>Linhaça</i>	34,6
<i>Mamona</i>¹	43,9
<i>Diesel</i>	47,0

Fonte: KNOTHE *et alii*, 2005

¹ CVENGROS *et alii*, 2006

Um alto valor de NC indica uma melhor qualidade do combustível. Este é um importante parâmetro e deve ser considerado durante a seleção dos ésteres de ácidos graxos para serem usados como biodiesel. Entretanto, deve-se observar que um valor muito alto de NC pode tornar o combustível sólido durante o inverno em regiões com clima temperado ou frio.

2.2.3 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos ésteres presentes, como também com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica (BOUAID *et alii*, 2007). A proporção de ésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está essa molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

As razões para a oxidação estar relacionada à presença de ligações duplas nas cadeias carbônicas depende principalmente do número e da posição das ligações duplas, cadeias carbônicas poliinsaturadas como as que constituem alguns ácidos graxos de ocorrência natural tais como o linolênico (ligações duplas em C-9 e em C-12) e o linolênico (ligações duplas em C-9, C-12 e em C-15) são mais susceptíveis a oxidação. As posições CH₂ alílicas e *bis*-alílicas presentes nas cadeias dos ácidos graxos são mais sujeitas a oxidação. Este fato deve-se a razões mecánísticas para a estabilização do radical livre formado durante o processo, conforme mostrado esquematicamente na Figura 11 (KNOTHE, 2005).

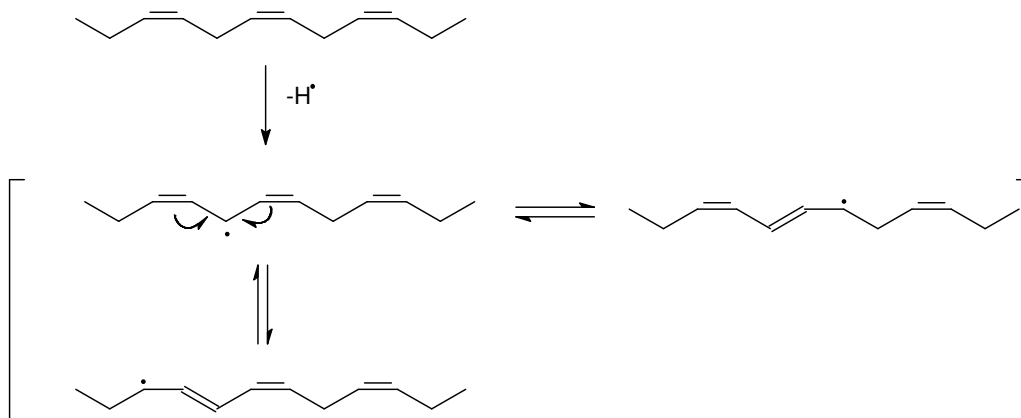


Figura 11 – Estabilização dos radicais livres alílicos

Antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação, no entanto, podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica (FERRARI *et alii*, 2005).

Poucos estudos cinéticos da combustão do biodiesel têm sido realizados. As pesquisas dessa área são realizadas principalmente de duas formas: a experimentação direta e o uso de modelos. Modelos baseados na oxidação de ésteres metílicos de cadeia curta têm revelado características especiais da oxidação destes e da combustão de biodíeseis, admitindo a hipótese de que os ésteres se comportam de forma semelhante aos *n*-alcanos. Herbinet (2008) obteve um estudo detalhado da cinética química da oxidação do maior éster estudado até o momento, o decanoato de metila (C₁₀), e não existem estudos com cadeias entre C₁₆₋₁₈ nem com cadeias insaturadas (HERBINET *et alii*, 2008). Um importante fator de se conhecer o mecanismo das reações de combustão é a habilidade de prever a formação de CO e CO₂. A análise cinética mostrou que a formação dessas duas espécies está ligada à presença do grupo éster na molécula do decanoato de metila. A comparação entre o decanoato de metila e o decano mostrou que a reatividade de ésteres metílicos de cadeia longa é muito similar à reatividade de alcanos de tamanho similar. Entretanto, biodíeseis são misturas de vários ésteres, alguns com uma duas ou três insaturações em suas cadeias, portanto ainda são necessários outros estudos para prever todo o mecanismo de oxidação de biodíeseis.

2.2.4 Viscosidade e densidade

A viscosidade dinâmica é a resistência ao fluxo de líquido devido a um atrito interno de uma parte de um fluido que se desloca sobre outra. A resistência ao fluxo de um líquido sob gravidade é denominada viscosidade cinemática (ν) e é razão entre viscosidade dinâmica e a densidade (ρ) do fluido. Esta propriedade é incluída como uma das especificações nas normas nacionais e internacionais de qualificação do biodiesel. A atomização do combustível após a injeção na câmara de combustão está relacionada com a viscosidade. Quanto maior a viscosidade, maior será a tendência de o combustível causar problemas como o acúmulo de depósitos no motor (TAT & VAN GERPEN 2000).

A viscosidade do biodiesel é cerca de uma ordem de grandeza mais baixa do que a do óleo vegetal ou gordura utilizada como matéria prima. A alta viscosidade dos óleos vegetais foi a principal razão de um abandono como uma alternativa de combustível para motores de queima por compressão. Valores para viscosidade cinemática de inúmeros compostos derivados de ácidos graxos, incluindo ésteres metílicos e etílicos, são relatados na literatura (GOUW *et alii*, 1966 & FORMO, 1979). Dados sobre a viscosidade dinâmica dos óleos e gorduras também estão disponíveis na literatura (ALLEN *et alii*, 1999; KERN & VAN NOSTRAND, 1948; ALPTENKIN & CANAKCI, 2008 e CVENGROS *et alii*, 2006). Alguns valores da viscosidade dinâmica de ésteres alquílicos de ácidos graxos, óleos vegetais e do diesel são mostrados na tabela 4 (página 48).

Tabela 4 – Valores de viscosidade dinâmica para ésteres alquílicos de ácidos graxos, óleos vegetais e diesel

Ésteres	Viscosidade (40°C, mm²/s)
Lauriato de metila	2,38
Palmitato de metila	4,32
Estearato de metila	5,61
Oleato de metila	4,45
Oleato de etila	5,50 (25°C)
Ricinoleato de etila	15,44
Linoleato de metila	3,64

Óleos	Viscosidade (37,8°C, mm²/s)
Soja	32,6
Linhaça	27,2
Girassol	37,1
Cambre	53,6
Diesel	2,4

Biodíeseis	Viscosidade (40°C, mm²/s)
Soja etílico	4,40
Girassol etílico	4,31
Dendê etílico	4,50
Amendoin metílico	3,08

Fonte: KNOTHE *et alii*, 2005

O efeito da viscosidade sobre uma mistura de biodiesel e diesel convencional foi investigada (TAT & VAN GERPEN, 2000 e ALPTEKIN & CANAKCI, 2008). Prever a viscosidade de óleos, gorduras e seus derivados têm recebido uma importância considerável. Os valores de viscosidade do biodiesel, uma mistura de ésteres graxos, são previsíveis a partir das viscosidades dos componentes individuais. A alta viscosidade do biodiesel de mamona (13,34 mm².s⁻¹ a 40°C), por exemplo, é atribuída ao alto teor de ácido ricinoléico do óleo vegetal da mamona, cerca de 90% (ALPTEKIN & CANAKCI, 2008).

A viscosidade tende a aumentar com o aumento do comprimento da cadeia carbônica, e diminuir com o grau de insaturação. Esta correlação estrutura *versus* propriedade tem se mostrado válida também para o grupamento alcóxi dos biodíeseis, já que a viscosidade de ésteres etílicos é ligeiramente maior do que a de ésteres metílicos.

Fatores como a configuração da ligação dupla também têm influência sobre a viscosidade. A configuração *cis*, encontrada nos resíduos de ácidos graxos em óleos vegetais que darão origem ao biodiesel, faz com que a viscosidade seja menor do que na configuração *trans*. Entretanto, a posição da dupla não afeta significativamente a viscosidade. As ramificações na cadeia carbônica também têm pouca influência sobre a viscosidade (TAT & VAN GERPEN, 2000).

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.

A densidade pode ser definida como a razão entre a massa de um objeto pelo seu volume. A densidade é uma propriedade fundamental para um combustível, pois afeta diretamente o desempenho do motor. Ela é responsável, em parte, pela taxa de aquecimento e valor do número cetanas (TAT & VAN GERPEN, 2000). Outro fator é que em sistemas de injeção de combustível para motores diesel é necessária uma medida de combustível por volume. Assim a alteração na densidade do combustível irá influenciar a potência do motor devido a uma diferente massa de combustível injetado.

2.2.5 Índice de acidez

A acidez dos óleos é um dos principais problemas na reação de esterificação dos óleos vegetais. O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. O método recomendado pela norma européia é o que utiliza uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) como titulante e fenolftaleína como indicador. A ASTM, norma americana, recomenda o método potenciométrico D 664. Os métodos adotados pela ANP 07/08 são os mesmos indicados pelas normas americanas e européias. Todas as normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH·g⁻¹ (LÔBO *et alii*, 2009).

O índice de acidez de um biodiesel é definido como a quantidade de hidróxido de potássio em mg, necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. O estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (LÔBO *et alii*, 2009).

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas, sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura.

2.3 Análise e Caracterização

Toda atividade química depende de muito trabalho analítico e o desenvolvimento de produtos e processos requer um intenso trabalho de caracterização dos insumos utilizados como matéria-prima, bem como dos produtos obtidos. São extremamente importantes os métodos normatizados, ou seja, aqueles que são aceitos por consenso entre as partes interessadas, como padrões para legislação de diferentes países ou por acordos internacionais (ASTM, 2009). Os métodos normatizados usam sempre que possível técnicas experimentais acessíveis e de baixo custo, e o seu uso é sempre recomendando, ao se elaborar as folhas de dados (*data sheets, material safety and data sheets – MSDS*) de qualquer matéria-prima ou produto.

A avaliação de óleos é uma tarefa bastante sistemática e demorada. O trabalho de caracterização é quase sempre demorado e complexo, pois cada tipo de material exige um preparo de amostra específico, bem como técnicas analíticas mais adequadas. Mesmo os óleos vegetais que são usados pelo setor produtivo

em um grande número de aplicações em grandes escalas não são suficientemente caracterizados (GALEMBECK *et alii*, 2009), para se poder prever seu comportamento em novas e variadas funções.

Informações analíticas são importantes para compor bancos de dados sobre os recursos brasileiros. A consolidação de uma apreciável quantidade de informação depositada em revistas, teses e publicações em bancos de dados acessíveis aos pesquisadores, empresários, planejadores e ao público em geral é cada vez mais necessária.

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria-prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

2.3.1 Métodos analíticos multivariados na análise de biodiesel

A evolução dos métodos analíticos instrumentais permite hoje a obtenção de um número muito grande de informações acerca da amostra analisada. Não por acaso, o desenvolvimento de técnicas estatísticas e matemáticas, aliado ao desenvolvimento indispensável de sistemas computacionais, tem acompanhado esta evolução, possibilitando o tratamento de grande quantidade de dados.

Embora as técnicas cromatográficas CG e CLAE sejam técnicas instrumentais bastante estabelecidas, capazes de fornecer resultados de análise de biodiesel com precisão e exatidão satisfatórias, não podem ser facilmente aplicadas em determinações *in situ* para monitoramento da reação de transesterificação (ZAGONEL *et alii*, 2004). Métodos espectroscópicos vibracionais, aliados à análise multivariada, têm sido estudados com o objetivo de estabelecer modelos de calibração. Estes apresentam vantagens de não serem métodos destrutivos, não necessitarem de reagentes e tratamento da amostra, de possuírem aceitável precisão e exatidão, serem rápidos e pouco laboriosos, além de poderem ser aplicados ao monitoramento *in situ* da reação de transesterificação.

Com o uso de ferramentas quimiométricas é possível extrair informações muito importantes e, muitas vezes, não perceptíveis numa análise visual de registros de espectros, cromatogramas ou outra propriedade medida (resposta instrumental). Outra grande vantagem é a aplicação na análise em matrizes complexas, ou seja, na presença de interferentes (FERRARI *et alii*, 2005).

As técnicas instrumentais associadas permitem uma rápida e fácil aquisição de dados que, quando tratados por análise multivariada, possibilita a quantificação de analitos, mesmo na presença de interferentes.

2.4 Obtenção do Biodiesel

As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis, estão ilustradas na Figura 13 (página 53). O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras ou ácidos graxos, mostrado de forma genérica nas reações (I) e (II) da Figura 13, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (III) da Figura 13, que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é aquela conhecida por esterificação, reação (IV) da Figura 13, na qual um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ *et alii*, 2007).

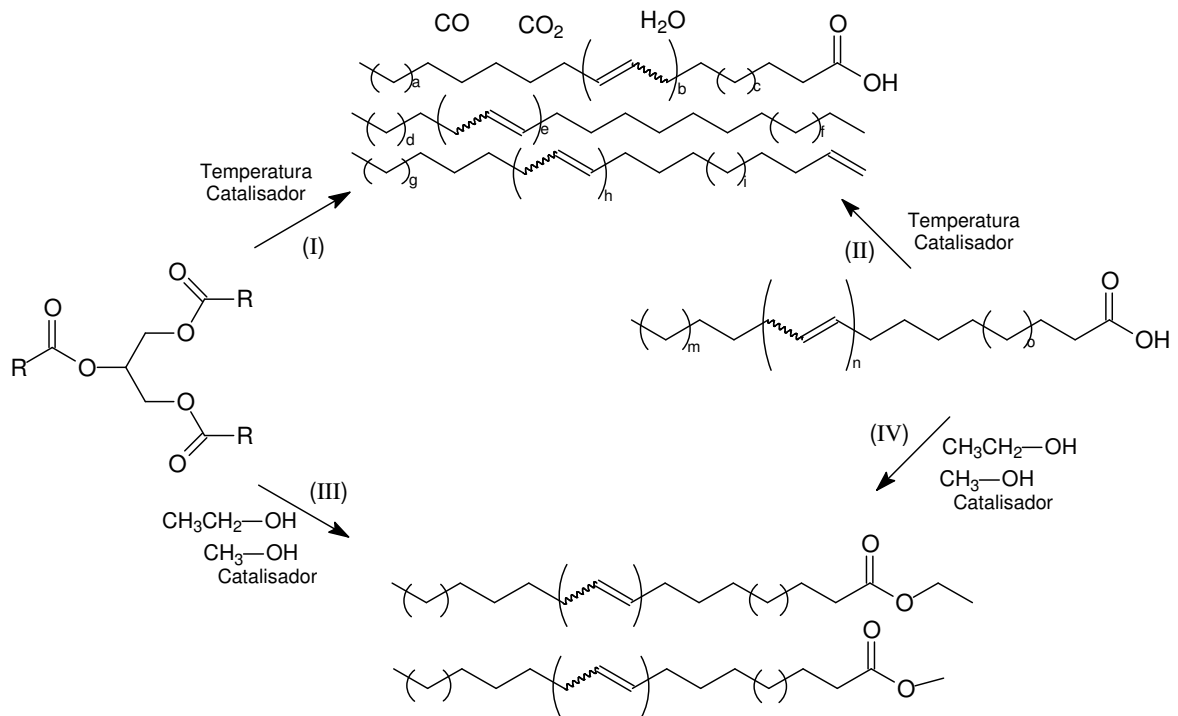


Figura 12 – Obtenção de combustíveis a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (I) craqueamento de óleos ou gorduras; (II) craqueamento de ácidos graxos; (III) transesterificação de óleos ou gorduras e (IV) esterificação de ácidos graxos.

2.4.1 Reação de Transesterificação

O processo de transesterificação está baseado na reação de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou animais, com um álcool de cadeia curta, preferencialmente metanol ou etanol, usando um catalisador ácido ou básico (FREDDMAN *et alii*, 1984) (Figura 14). Entretanto, os catalisadores básicos demonstram maiores rendimentos e seletividade, sendo os mais usados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (ENCINAR *et alii*, 2002).

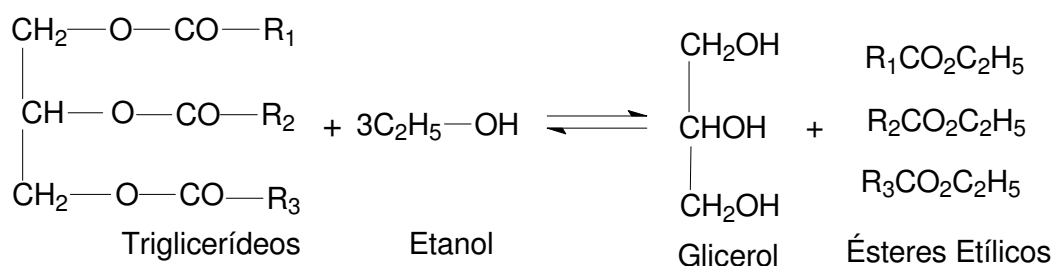


Figura 13 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com etanol.

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcóxila (SCHUCHARDT, 1998). Esta reação é reversível e a presença do catalisador ácido ou básico acelera a reação.

A transesterificação promove a quebra das moléculas de triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres graxos, o biodiesel, e liberando glicerina como subproduto. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, formando mono e diacilglicerídeos como intermediários. Para uma reação de transesterificação estequiometricamente completa, a proporção molar utilizada deve ser três de álcool para um de triglicerídeo. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, utiliza-se o álcool em excesso. (NOUREDDINI & MEDIKONDURU, 1997).

Os óleos vegetais empregados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (LAGO *et alii*, 1998 e DORADO *et alii*, 2004), pois estes durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o que diminui a eficiência de conversão. Os óleos brutos comerciais possuem um índice de acidez entre 0,5 – 3% (KUSDIANA & SAKA, 2001) sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel (DORADO *et alii*, 2004).

O processo de transesterificação apresenta maiores vantagens do que os outros processos pelos quais se podem obter um combustível a partir de óleos e gorduras. Entre as vantagens encontram-se sua baixa temperatura e pressão, alta

conversão (98%) com baixo tempo de reação e conversão direta ao biodiesel sem formação de compostos intermediários (GERIS *et alii*, 2007).

Seguindo o processo de produção do biodiesel após a reação de transesterificação a mistura é decantada e ocorre a separação entre os ésteres e o álcool da glicerina. Posteriormente os ésteres são purificados, o álcool é recuperado e a glicerina é destilada e comercializada. A figura 15 apresenta um esquema simplificado do processo de produção do biodiesel.

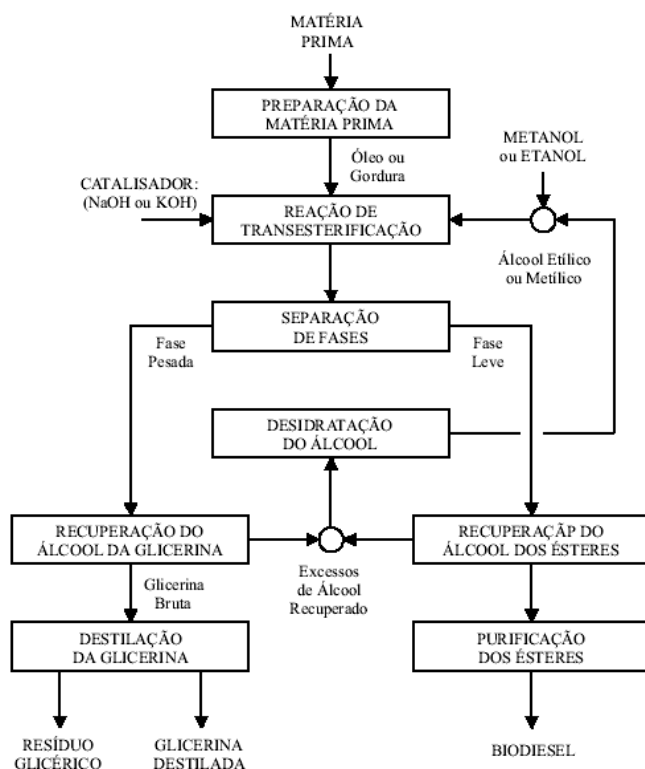


Figura 14 – Esquema do processo de produção do biodiesel

Fonte: PARENTE, 2003.

Os álcoois utilizados na reação de transesterificação geralmente são álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, propanol, butanol), sendo mais usados etanol e metanol por seu preço, disponibilidade e rendimento reacional.

O etanol usado na transesterificação deve ser anidro, ou seja, isento de água. Este tipo de etanol é largamente produzido no Brasil para ser adicionado à gasolina (SHUCHARDT *et alii*, 1999).

A obtenção do biodiesel através da rota metílica, apesar de mais conhecida e consolidada, requer manipulação do metanol, que é bastante tóxico e é obtido geralmente de matéria-prima de origem fóssil. O etanol apresenta as vantagens de baixa toxicidade, produzir biodiesel com maior índice de cetano e maior lubricidade (GERIS *et alii*, 2007). No entanto, o etanol tem menor reatividade sendo que, para se conseguir rendimentos para produção de biodiesel similares aos da rota metílica, é necessário o uso de um maior excesso de etanol, além de maiores tempos de reação e maiores temperaturas, podendo impactar de maneira significativa no custo de produção.

Além dos catalisadores básicos, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, outros catalisadores alcalinos podem ser empregados como os hidróxidos dos demais metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (MA & HANNA, 1999).

No geral os alcóxidos metálicos, como por exemplo o metóxido de sódio (NaOCH_3), são os catalisadores mais ativos (FREDMAN *et alii*, 1984) e utilizados em escala industrial, pois além dos tempos de reação reduzidos, podem ser utilizados em baixas concentrações fornecendo altos rendimentos reacionais sob condições moderadas. Considerando que com o uso deste catalisador a fase da glicerina se separa facilmente da fase leve que contém os ésteres, o processo se torna mais eficiente.

No campo acadêmico ainda se persegue o desenvolvimento do catalisador ideal, esse catalisador deverá fazer parte de um processo ideal ou no mínimo “otimizado”. Neste sentido, a utilização adequada do metóxido de sódio em um processo otimizado, em ciclo fechado, ainda não foi superada em termos de viabilidade técnica, energética ou econômica pelo uso de nenhum outro catalisador (QUINTELLA *et alii*, 2009).

Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, porém sempre sob alta temperatura e pressão, além de longos tempos reacionais serem requeridos. Isso tem limitado a aplicação industrial dos mesmos, a despeito

de simplificarem o processo de produção facilitando a separação entre catalisador e as etapas de produção.

Além dos catalisadores básicos já mencionados, outros catalisadores alcalinos podem ser empregados como outros catalisadores básicos não iônicos entre eles trietilamina, piperidina, guanidinas. O ácido sulfúrico, os ácidos sulfônicos e o ácido clorídrico também podem ser empregados como catalisadores ácidos. (SCHUCHARDT *et alii*, 1999). Os catalisadores ácidos são geralmente empregados para óleos com alto índice de acidez, pois evitam a formação de sabão. Esses catalisadores apresentam rendimentos inferiores e maiores tempo reacionais do que os catalisadores básicos, outra desvantagem é que são mais corrosivos (QUINTELLA *et alii*, 2009).

O uso de enzimas livres no processo de esterificação e transesterificação resulta em dificuldades técnicas, sendo praticamente impossível a recuperação e o reuso das mesmas. Essas dificuldades podem ser superadas pelo uso de enzimas na sua forma imobilizada, permitindo o reuso desse biocatalisador várias vezes, reduzindo custos e ainda melhorando a qualidade do produto obtido (DABDOUB & RAPIN, 2009). Lipases de diversas fontes têm sido imobilizadas e usadas na produção de biodiesel, porém as mais citadas são as obtidas de *Candida antarctica* e *Thermomyces lanuginosus*. Entre os fatores que ainda limitam a aplicação em larga escala dos processos enzimáticos temos o fato dos tempos de reação ser muito longos e os rendimentos distantes de 95 a 99%.

A glicerina produzida na reação de transesterificação é um co-produto do processo. Esta glicerina é denominada glicerina bruta (GB) e consiste de uma mistura de glicerina, ésteres, álcoois e álcalis ou ácidos. Sua formulação varia de 40 a 90% de glicerina, 8 a 50% de água, menos de 2% de álcool e 0 a 10% de sais.

A glicerina bruta pode ser purificada e comercializada, tornando o biodiesel mais viável. A glicerina pura é muito utilizada na indústria cosmética e farmacêutica. As aplicações de maior valor agregado para a glicerina bruta são a injeção da GB para recuperação avançada de petróleo, conforme estudo de

viabilidade técnica e econômica, e a fabricação de materiais compósitos (DOMINGOS *et alii*, 2007).

2.5 Caracterização Térmica

De forma bem geral, pode-se dizer que a caracterização térmica visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em materiais, assim como o comportamento destes em diversas situações.

2.5.1 Técnicas Fototérmicas

Em virtude do rápido crescimento do interesse na utilização do biodiesel e dos óleos utilizados como matéria-prima, faz-se necessário obter métodos para caracterizar o produto. Uma área de estudos é a caracterização do biodiesel a partir da obtenção das propriedades térmicas obtidas por meio de técnicas fototérmicas. Os resultados obtidos através dessas técnicas podem revelar importantes informações físico-químicas destes materiais.

As técnicas fototérmicas têm como base o aumento da temperatura da amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida por um meio resulta na geração de calor. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, sendo as diversas técnicas fototérmicas classificadas em função da propriedade medida.

As técnicas fototérmicas permitem determinar a efusividade e a difusividade térmicas dos materiais. A difusividade térmica é dimensionalmente a área por unidade de tempo, e indica a taxa na qual o calor está se distribuindo no material, esta propriedade também pode ser entendida como o quão rápido o calor se propaga no material. A efusividade térmica, por sua vez, é por definição a razão entre a temperatura e a densidade de fluxo de calor (ALMOND & PATEL, 1996). E expressa a capacidade de um material trocar calor. Esta propriedade caracteriza a

facilidade com que o calor pode ser absorvido pela superfície do material. A importância desses parâmetros reside no fato de estarem diretamente relacionados com a condutividade térmica e com o calor específico (ALMOND & PATEL, 1996).

Conhecendo-se a difusividade e efusividade térmicas podemos determinar a condutividade térmica e calor específico, já que eles encontram-se relacionados pelas expressões,

$$k = e\sqrt{D} \quad (\text{Equação 1})$$

$$c = \frac{e}{\rho\sqrt{D}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde k é a condutividade térmica, e é a efusividade, D é a difusividade térmica ρ densidade e c_s calor específico.

2.5.2 Lente térmica

A lente térmica tem como base o aumento da temperatura de uma amostra induzido pela absorção de feixe de luz com distribuição axial de intensidade, produzindo um gradiente de aquecimento na região iluminada. Com o aumento da intensidade no centro, cria-se uma distribuição radial da temperatura, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento, variando conseqüentemente o caminho ótico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe (Figura 16, página 60). Esta alteração depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica (A), variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade (K) e a difusividade térmica (D).

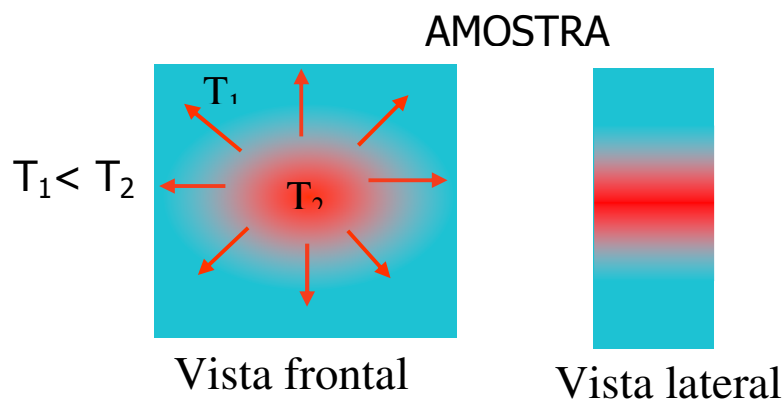


Figura 15 – Formação da lente térmica

Se o coeficiente térmico do índice de refração for negativo, a lente térmica será divergente e se for positivo uma lente convergente será produzida. Na maioria das amostras líquidas a lente formada é divergente, mas em amostras sólidas, dependendo da composição, pode ser tanto divergente como convergente (PROD`HOMME, 1960)(Figura17).

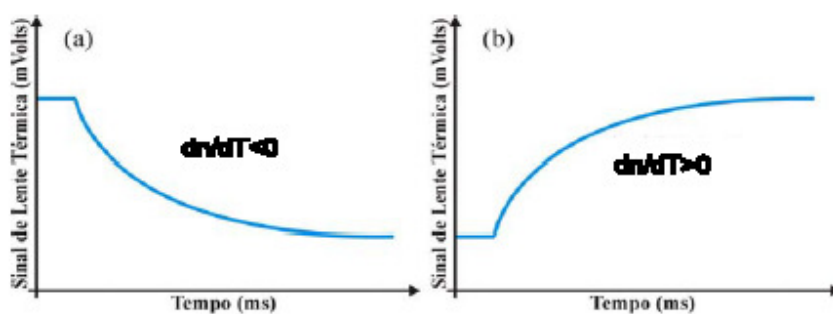


Figura 16 – Formação da lente térmica: (a) divergente (b) convergente

FONTE: CONSTANTINO, 2006.

O primeiro modelo teórico com dois feixes, um de excitação e um de prova, foi desenvolvido em 1976. Esse modelo foi desenvolvido para a configuração de

modo casado, onde os dois feixes têm o mesmo diâmetro na amostra. Neste arranjo experimental os dois lasers são direcionados para a amostra a partir da mesma lente. Utilizando também dois feixes laser, Higaishi e colaboradores desenvolveram, em 1983, o primeiro arranjo experimental no modo descasado. Neste caso os feixes são arranjados de modo a terem diâmetros diferentes na amostra, o que pode ser feito com a utilização de duas lentes (Figura 19). O modelo teórico que considera a natureza aberrante da lente térmica para esta configuração foi desenvolvido por J. Shen e colaboradores em 1992.

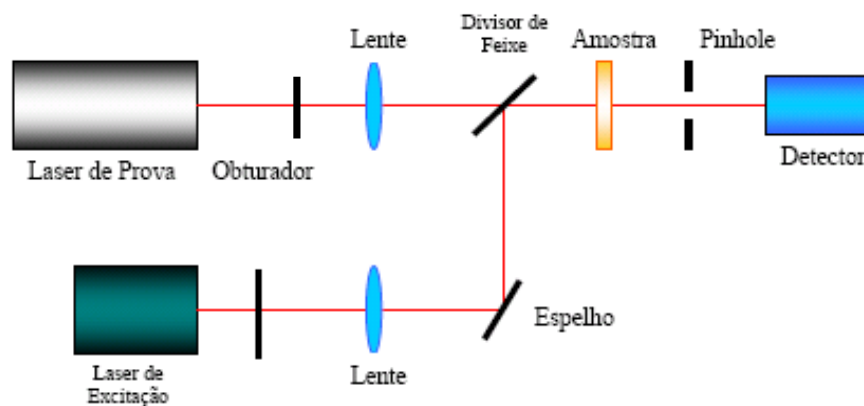


Figura 17 – Configuração para ELT no modo descasado

FONTE: CONSTANTINO, 2006

No modo descasado a formação da lente térmica se dá ao incidimos um laser de excitação sobre uma amostra parcialmente transparente. Ao atravessá-la, parte da energia do feixe é absorvida e convertida em calor. Ao variar a temperatura da região excitada, o índice de refração também muda e apresentará um perfil semelhante ao da distribuição de intensidade gaussiana do laser, se assemelhando a uma lente óptica. Um segundo laser, o de prova, sofrerá o efeito da lente gerada pelo gradiente de temperatura na amostra caracterizando o fenômeno (Figura 21). Este arranjo experimental é altamente sensível tornando possível a detecção de absorbâncias da ordem de 10^{-7} unidades (FREMING *et alii*, 1983).

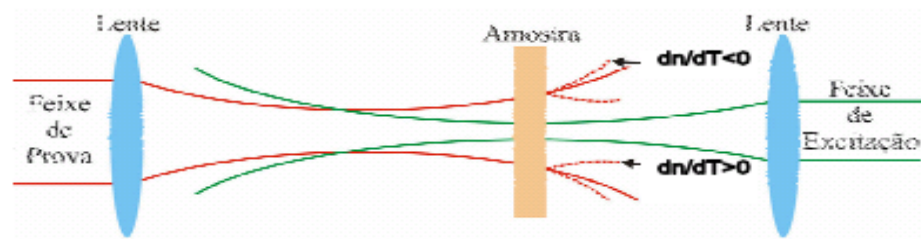


Figura 18 – Representação da amostra com efeito da Lente Térmica no modo descasado.
 FONTE: CONSTANTINO, 2006.

2.5.3 Espectrometria fotopiroelétrica

Na espectroscopia fotopiroelétrica (PPE) a luz incidente sobre a amostra é completa ou parcialmente absorvida pela mesma, sendo que, em ambas as situações algum calor é produzido gerando ondas térmicas que se propagam pela mesma. Tais ondas térmicas são detectadas diretamente por um sensor de calor (sensor piroelétrico), colocado em contato direto com a amostra, que as converte em tensão através do efeito "piroelétrico". De maneira geral, pode-se definir a piroeletricidade como a propriedade apresentada por algumas classes cristalográficas de se alterar a polarização elétrica em virtude de uma variação de temperatura. Este efeito vem da dependência da polarização espontânea de materiais polares com a temperatura.

Os materiais piroelétricos foram descobertos por volta da primeira guerra mundial, quando foi sugerido seu uso como detectores de radiação infravermelha. A idéia de usar piroelétricos para estudos fototérmicos surgiu no início da década de 80, sendo que em 1985 Mandelis e Zver, desenvolveram um modelo matemático baseado na equação de difusão de calor (MANDELIS, 1985). Esse modelo tem sido usado com sucesso até os dias de hoje e é mais conhecido como configuração *Standard* da espectroscopia fotopiroelétrica (SPPE). Nesta configuração o feixe de luz incide na amostra que se encontra sobre um sensor piroelétrico tornando-se possível determinar a difusividade térmica (Figura 23a).

Em 1990 Dadarlat e colaboradores desenvolveram um novo método de detecção fotopiroelétrica que, basicamente, é uma variante do modo SPPE de Mandelis e Zver. Esse método consiste em colocar o elemento piroelétrico na frente da amostra em estudo e incidir luz modulada diretamente no sensor, método que foi denominado de configuração inversa da PPE ou IPPE que pode ser visualizado na Figura 23b. Este modelo tornou possível determinar a efusividade térmica e considerou a contribuição da eletrônica de detecção mais sensor e as reflexões do feixe óptico que podem ocorrer na superfície metalizada do sensor piroelétrico.

Em 1999, Pereira e colaboradores propuseram um modelo que integra os métodos SPPE e IPPE em uma configuração única, conhecida como DSPPE (*Dual Sensor Photopyroelectric*). A detecção simultânea dos sinais dos sensores permite a determinação tanto da difusividade quanto da efusividade e, conseqüentemente, é possível obter a condutividade térmica em uma única medida (Figura 23c).

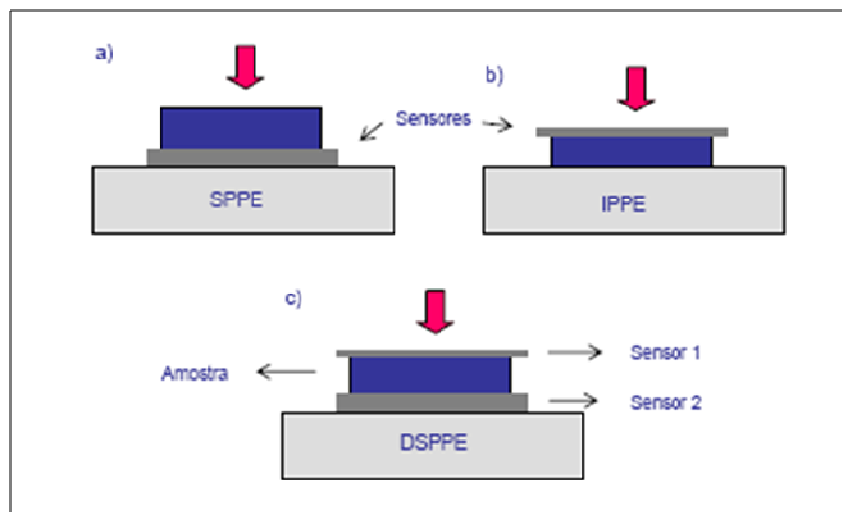


Figura 19 – Esquema das configurações das medidas feitas pelo sensor fotopiroelétrico a) SPPE, b) IPPE e c) DSPPE.

O fenômeno envolvido nas três configurações é basicamente o mesmo: um feixe de luz modulado é absorvido à medida que atravessa um conjunto composto

por suporte, amostra e pelo menos um sensor. A geração de calor faz variar a temperatura ao longo do sensor e um sinal elétrico é então medido.

2.6 Calorimetria de Varredura Diferencial

A calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor em uma substância e na referência são medidas como uma função da temperatura da amostra, enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada. Este é um método calorimétrico no qual são medidas as diferenças entre a amostra e a referência em energia. Dois principais tipos de métodos são empregados para se obter os dados de DSC, DSC de compensação de potências e DSC de fluxo de calor.

A DSC de compensação de potências ou energias foi desenvolvida pela Perkin Elmer (USA), sendo denominada calorimetria de varredura diferencial. Nesta mede-se a energia necessária para manter nula a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura ou do tempo. Assim, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada pelo aumento da energia que ela absorve para manter nula a diferença de temperatura. Como esse acréscimo de energia é exatamente equivalente, em grandeza, à energia absorvida na transição, mede-se diretamente por calorimetria a energia de transição. No registro de uma DSC, a abscissa indica a temperatura de transição e a área do pico mede a transferência total de energia. Na DSC de compensação de potências, a amostra e o material de referência são aquecidos separadamente, o instrumento tem dois fornos independentes, de forma que suas temperaturas sejam mantidas iguais enquanto as temperaturas são aumentadas ou diminuídas linearmente, acima dos fornos estão os suportes para a amostra e a referência (Figura 24).

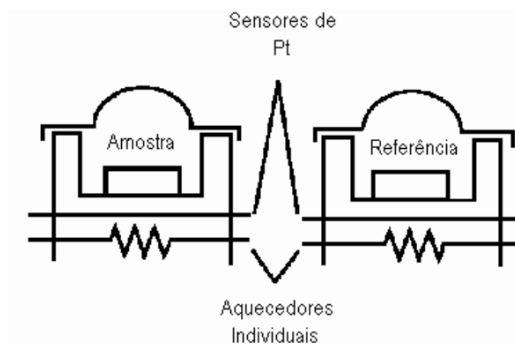


Figura 20 – Aparelhagem de DSC com compensação de energia (FALLERIO, 2009)

No DSC de fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referência é medida conforme a temperatura é aumentada ou diminuída linearmente. O calor flui tanto na amostra como na referência via um disco termoelétrico aquecido eletricamente, pequenas placas de alumínio para a amostra e a referência estão colocadas sobre as plataformas que se encontram sobre disco termoelétrico (Figura 25). Os dois métodos fornecem as mesmas informações (WENDHAUSEN *et alii*, 2002)

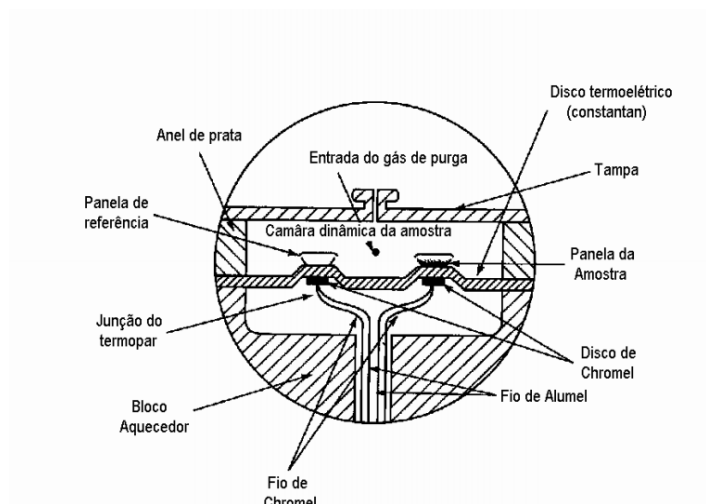


Figura 21 – Aparelhagem de DSC com fluxo de calor (FALLEIRO, 2009)

Os dois tipos de DSC foram estudados por Höhne (1991), que descreveu ambos os equipamentos como capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2 %. Os equipamentos de compensação de potência são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C.

No registro gráfico da técnica DSC, são expressas em temperatura ou tempo (°C, min) no eixo X e em fluxo de calor ($\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$ ou $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$) no eixo Y. A área do pico diretamente sob a curva $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$ é proporcional a entalpia ΔH envolvida no processo de liberação ou absorção de energia, expresso em Joule por grama ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$). Já as transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica (WENDHAUSEN *et alii*, 2002).

O DSC encontra ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas e minerais. Uma das primeiras aplicações da DSC foi a análise de misturas de fibras sintéticas. A calorimetria diferencial exploratória é uma técnica térmica capaz de quantificar a energia envolvida nas reações de modo que as diferenças no fluxo de calor de uma substância e a referência são medidas como uma função da temperatura da amostra, enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada. Atualmente o DSC tem se tornado o mais utilizado de todos os métodos térmicos, com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura e estabilidade oxidativa (WENDHAUSEN *et alii*, 2002).

A comparação entre a PPE a DSC foi descrita por Dadarlat e colaboradores (1996) num estudo sobre a transição de fase (fusão) de ácidos graxos livres. Dadarlat e colaboradores, 1996, mostraram que os dois métodos são

complementares: a DSC fornece informação sobre a temperatura de fusão e o comportamento da temperatura das propriedades térmicas próximo a região de fusão, enquanto a PPE fornece informações sobre a quantidade e o sinal de calor latente envolvido no processo de transição de fase.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

- Estudar a composição de ácidos graxos de diversas fontes de óleos para a produção de biodiesel.
- Correlacionar a composição dos óleos com propriedades relevantes de combustíveis através de seus espectros de ressonância magnética nuclear, massas e infravermelho.
- Fornecer dados experimentais de qualidade para criação de bancos de dados que possam ser usados para o desenvolvimento e validação de modelos que descrevem o comportamento e as propriedades dos ésteres de ácidos graxos e suas misturas.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar biodíesels a partir de diversos óleos: de soja, de soja usado em processos de cozimento, de mamona, de girassol, de dendê, de nabo forrageiro, de crambe e de pinhão manso, com diferentes grupos alquilas, entre os quais: metila, etila, propila e butila.
- Preparar padrões dos principais ésteres graxos que compõem o biodiesel, através de transformações seletivas e brandas, com diferentes grupos alquilas, entre eles: metila, etila, propila e butila.
- Caracterizar as amostras obtidas por RMN de ^1H , infravermelho e espectrometria de massas.
- Medir propriedades térmicas, como a difusividade, efusividade, condutividade e calor específico utilizando técnicas fototérmicas e a técnica de calorimetria exploratória diferencial.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparo dos biodíeseis

Os biodíeseis foram obtidos por meio de uma reação de transesterificação em meio básico. A transesterificação promove a quebra das moléculas de triglicerídeos dos óleos vegetais, gerando uma mistura de ésteres graxos, o biodiesel, e liberando glicerol como subproduto (Figura 26).

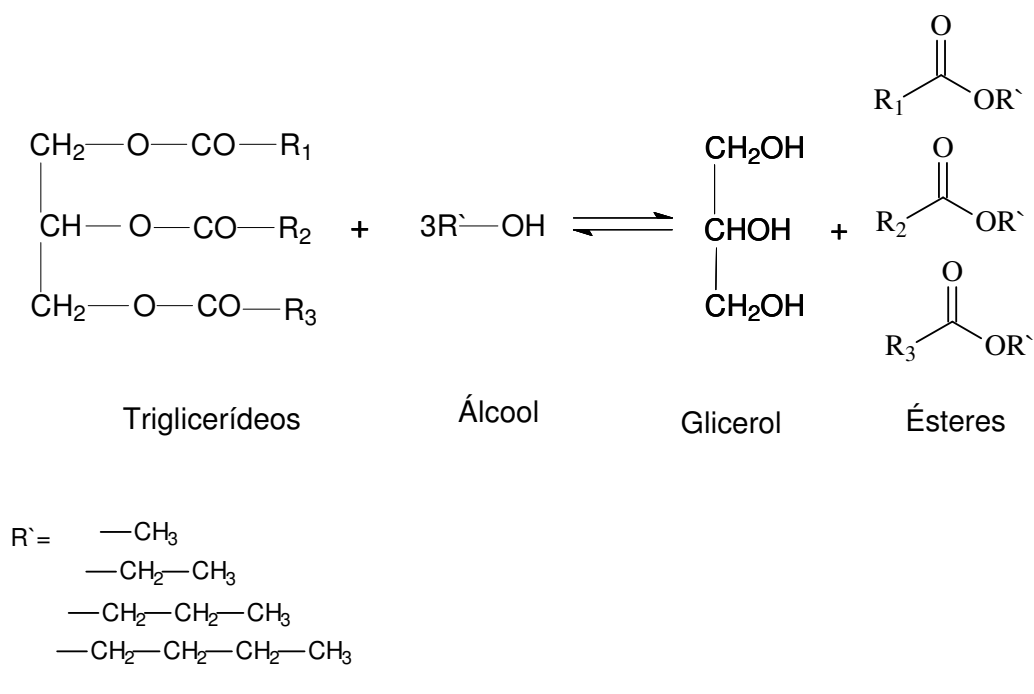


Figura 22 – Esquema da reação de transesterificação de óleos ou gorduras.

Para uma reação de transesterificação estequiometricamente completa, a proporção molar utilizada deveria ser de três partes do álcool para um de triglicerídeo. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, utilizou-se o álcool em excesso (1:6). A reação se processou com a catálise do alcóxido, formado pela adição de sódio metálico no álcool (1% em massa). O alcóxido obtido *in situ* reagiu então, com os triglicerídeos do óleo ou da gordura produzindo o biodiesel e

glicerol. Foram empregados diferentes álcoois nas reações de transesterificações com intuito de se obter biodíeseis com diferentes grupamentos alquílicos. Foram utilizados os álcoois metanol, etanol, propanol e butanol.

Para a reação de transesterificação proporcionar rendimentos máximos, empregaram-se álcoois livres de umidade, segundo procedimento descrito por Perrin e Armarego (1988). Antes da transesterificação, também foi determinado o índice de ácidos graxos livres de cada óleo, através do método AOCS Ca 5a-40 (1988), para garantir um teor de ácido graxo livre inferior a 3,0% e maximizar o rendimento da transesterificação (FREEDMAN *et alii*, 1984).

4.1.1 Procedimento para obtenção de biodíeseis

Adicionaram-se 50mg de sódio metálico a 3,2g de metanol anidro (0,1mol) em um banho a 20°C. Após o consumo do metal e o término da evolução de gás, adicionaram-se 5g do óleo a ser transesterificado. Manteve-se a agitação magnética da solução alcoólica à temperatura ambiente por uma hora. Após o término deste tempo, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde processou-se a separação das fases: o biodiesel na fase superior e a glicerina e o álcool na fase inferior. Removeu-se a fase inferior e adicionaram-se 20mL de hexano na fase alcóolica lavando-a com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 0,1M. A água residual da fase superior foi removida com sulfato de magnésio (MgSO₄) e o solvente foi evaporado no evaporador rotatório.

Para obtenção dos biodíeseis metílico, etílico, propílico e butílicos o procedimento foi o mesmo, variando-se somente a quantidade de álcool empregada:

- Biodiesel etílico – 4,6g de etanol
- Biodiesel propílico – 6,0g de propan-1-ol
- Biodiesel butílico – 7,4g de butan-1-ol

Os biodíeseis obtidos foram submetidos a cromatografia clássica em coluna para purificação empregando como eluente acetato de etila 2% em hexano (v/v). Para determinação da composição dos óleos foi utilizado um cromatógrafo gasoso

SHIMADZU modelo QP5050A (LCQUI-UENF), acoplado a um espectrômetro de massas, utilizando o método com as seguintes especificações:

- Coluna DB-5, 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm
- Gás de arraste: Hélio
- Temperatura do injetor: 280 °C.
- Temperatura do detector 280 °C.
- Programação de temperatura para a coluna:
 - Temperatura inicial: 100 °C,
 - Temperatura final: 280 °C (7min),
 - Gradiente de temperatura: 20 °C·min⁻¹.
- Temperatura do detector: 230 °C
- Programa de pressão
 - Pressão inicial: 111,0 kPa,
 - Pressão final: 194,0 kPa (7 min)
 - Gradiente de gradiente de 9,5 kPa·min⁻¹.

4.2 Quantificação de Ácidos Graxos Livres

O índice de acidez é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Foram preparadas três soluções de 1g de óleo em 25mL de éter dietílico, que foram tituladas com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1M empregando-se fenolftaleína como indicador.

Os resultados obtidos na quantificação dos ácidos graxos estão apresentados na tabela 6 (página 72).

Tabela 5 – Quantificação de ácidos graxos livres

Óleos	Acidez (mgKOH.g⁻¹)
Soja	1,07
Girassol	2,50
Dendê	2,60
Crambe	3,29
Soja fritura	3,45
Mamona	7,40
Nabo forrageiro	19,05

Com base na quantidade de ácidos livres presente em cada óleo optou-se pela melhor metodologia de preparo dos biodiéseis. Para os óleos com um índice de acidez menor que 4 mgKOH.g⁻¹ o empregou-se um excesso de álcool de 1:6. Para o óleo de mamona, que possuía índice de acidez igual a 7,40 mgKOH.g⁻¹, utilizou-se um excesso de álcool de 1:12. No caso do óleo de nabo forrageiro, que apresentou um alto índice de acidez, foi impossível obter o biodiesel exclusivamente pela reação de transesterificação, em rendimentos satisfatórios. Para se obter um óleo compatível com os valores de acidez para os demais óleos, empregou-se a correção dos ácidos graxos livres do óleo com dicicloexilcarbodiimida (DCC) e glicerina. Posteriormente, para a obtenção do biodiesel, utilizou-se o óleo corrigido com DCC, o álcool, e o alcóxido de sódio correspondente como catalisador.

Para o cálculo dos rendimentos, as massas molares dos triglicerídeos e ésteres formados na reação correspondem a uma média ponderada baseada na composição química de cada óleo. Portanto, o cálculo do rendimento dependeu da análise por cromatografia gasosa, descrita posteriormente (seção 5.1).

4.2.1 Reação de esterificação com DCC

A partir do índice de acidez do óleo de nabo forrageiro determinou-se a quantidade de ácido livre em 1g de óleo. Foi, então, adicionado glicerol suficiente para reagir com esses ácidos graxos livres, formando triglicerídeos. Com isso

manteve-se a composição química de triglicerídeos do óleo. A reação se processa em diclorometano seco e utiliza como catalisador a dimetilaminopiridina (DMAP) (Figura 27).

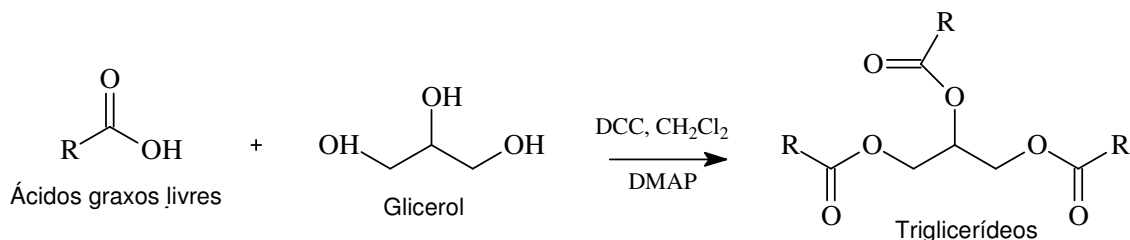


Figura 23 – Reação de esterificação de ácidos graxos

Para 1g do óleo de Nabo Forrageiro, com 19% de ácidos graxos livres, preparou-se uma solução do óleo em 1mL de diclorometano seco, adicionando-se glicerol (0,236 mmol, 22mg) e DMAP (0,03 mmol, 3,7mg) a temperatura ambiente. Adicionou-se, então, gota a gota, por 30 minutos, uma solução de DCC (0,68 mmol, 142 mg) em 0,6 mL de diclorometano, formando uma suspensão que foi agitada por 10 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi removido por filtração, concentrado e purificado por cromatografia em coluna. Obteve-se um óleo com índice de acidez igual a 0,8 mgKOH.g⁻¹.

4.3 Preparo Dos Ésteres Graxos Puros

4.3.1 Preparo dos ésteres metílicos

Os ésteres metílicos foram preparados a partir dos ácidos graxos correspondentes usando diazometano como agente esterificante, em éter etílico (Figura 28).

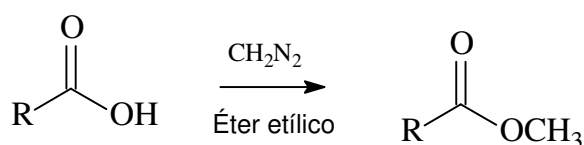


Figura 24 – Reação de esterificação com diazometano

Os ésteres metílicos graxos sintetizados foram miristato de metila, palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e ricinoleato de metila, obtidos com rendimentos de 78 a 91%. Os produtos foram submetidos à cromatografia clássica em coluna para purificação empregando como eluente acetato de etila 2% em hexano (v/v).

Para a obtenção do diazometano, preparou-se primeiramente o *p*-N-nitroso-N-metiltoluenossulfonamida (o diazald[®]) com o seguinte procedimento: adicionaram-se 10g de cloreto de tosila (TsCl) em 5,4 mL de solução aquosa de metilamina. Aqueceu-se a mistura entre 80 e 90°C com agitação vigorosa durante a adição. A mistura foi então, resfriada em água à temperatura ambiente. Adicionaram-se cuidadosamente 1,6 mL hidróxido de sódio (NaOH) 50% tão logo a mistura começou a acidificar e, em seguida, adicionaram-se mais 2,8 g de TsCl. Quando a mistura tornou-se ácida novamente adicionou-se mais 0,8 mL da solução de NaOH 50% e, em seguida, outra adição final de 1,2 g de TsCl. Adicionou-se cuidadosamente solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50% até que a fase líquida final da mistura estivesse alcalina. Aqueceu-se a mistura a 100°C com agitação magnética por mais 15 minutos. A mistura reacional quente foi, então, vertida em um balão com 47 mL de ácido acético glacial, sendo o frasco anterior lavado com 7,8 mL de ácido acético glacial. A solução foi então resfriada em banho de gelo, sendo adicionado uma solução de nitrato de sódio (NaNO₃) aquosa 6M gota a gota, por 45 minutos. A temperatura foi mantida abaixo de 10°C por mais 15 minutos. Durante a reação, o produto se separou como um cristal amarelo. Adicionou-se água destilada e filtrou-se a solução em Büchner. O precipitado foi lavado com água destilada e seco, fornecendo então a *p*-N-metil-N-nitrosotoluenossulfonamida com rendimento de 97% (Figura 29, página 75).

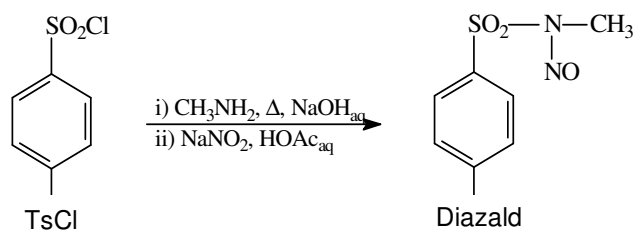


Figura 25 – Esquema de preparo da *p*-N-metil-N-nitrosotoluenossulfonamida.

Para o preparo do diazometano montou-se um sistema adequado para a síntese de um composto com propriedades tóxicas e explosivas. A um balão de fundo redondo adicionou-se uma solução de 4 mL de água, 12 mL de etanol e 2,5 g de KOH. Adicionaram-se, em seguida, 10 g de Diazald dissolvidos em 100 mL de éter etílico, gota a gota, com a ajuda de funil de adição por 3h (Figura 30). Ao final do processo, o erlenmeyer com diazometano foi tampado com rolha de borracha, enrolado em papel alumínio e guardado em freezer.

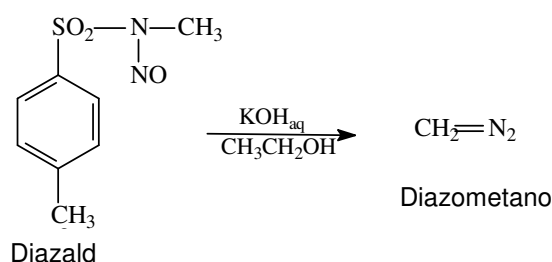


Figura 26 – Esquema de síntese do diazometano

4.3.2 Preparo dos ésteres etílicos, propílicos e butílicos

O processo utilizado foi a alquilação de um carboxilato de potássio, oriundo de um ácido graxo por brometo de alquila em N,N-dimetilformanida (Figura 31, página 76). Como a base a ser empregada é o carbonato de potássio, sendo esta uma base muito fraca, a possibilidade de isomerização das duplas ligações carbono-carbono fica muito reduzida.

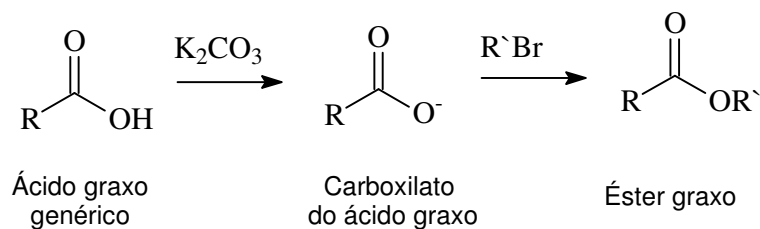


Figura 27 – Esquema da reação de esterificação de ácidos graxos.

Como o biodiesel é uma mistura complexa de diferentes ésteres graxos, foram preparados diferentes padrões de alguns destes ésteres graxos mais comuns, entre eles os ésteres dos ácidos esteárico, palmítico, mirístico, oléico e ricinoléicos. Para cada ácido graxo foi sintetizado o éster etílico, propílico e butílico correspondente, empregando-se o haleto de alquila adequado.

O protocolo usado emprega o ácido graxo, brometo de etila e carbonato de potássio como catalisador em dimetilformamida.

Em 53 mL de N,N-dimetilformamida adicionaram-se 18 mmol de ácido graxo, 54,5 mmol do brometo de alquila e 3,5 g de carbonato de potássio. Após agitação do meio reacional por 1h a 50 °C, adicionaram-se 20 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹. Extraíu-se o meio com duas porções de 20 mL de hexano e lavou-se a fase orgânica com 20 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Os voláteis foram evaporados em evaporador rotatório, fornecendo um óleo residual. Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica com 2,5 cm de diâmetro com 40 g de sílica gel 60 MERCK, empregando como eluente acetato de etila 2% (v/v) em hexano. As reações e colunas cromatográficas para purificação dos ésteres graxos foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (ccd), sendo utilizadas cromatofolhas de alumínio MERCK com sílica gel 60 GF₂₅₄ como fase estacionária.

Para a determinação da pureza das amostras foi utilizado um cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo 17A acoplado a um detector de ionização em chama (LCQUI-UENF). Utilizou-se o método com as seguintes especificações:

- Coluna DB-1, 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm

- Gás de arraste: Hidrogênio,
- Temperatura do injetor: 280 °C,
- Temperatura do detector 230 °C.
- Programação de temperatura para a coluna:
 - Temperatura inicial: 50 °C,
 - Temperatura final: 280 °C (7min),
 - Gradiente de temperatura: 15 °C·min⁻¹.
- Temperatura do detector: 230 °C
- Programa de pressão
 - Pressão inicial: 50 kPa,
 - Pressão final: 65,0 kPa (7 min)
 - Gradiente de gradiente de 1,0 kPa·min⁻¹.

4.3.3 Clatrato com uréia

Comos ésteres do ácido oléico preparados não apresentaram a pureza adequada nas análises realizadas apresentando contaminação com ésteres do ácido esteárico, para purificá-los foi realizada uma técnica de separação chamada de clatrato de uréia.

Para 1 g da mistura de ésteres, preparou-se uma mistura de 1 g de uréia e 1,5 mL de metanol. O óleo foi dissolvido em 3 mL de hexano e adicionado à mistura. O aparecimento de uma estrutura cristalina e desaparecimento da fase líquida indica o início da formação do complexo. A mistura foi, então, deixada em repouso por 12 horas. O complexo foi filtrado e lavado com 10 mL de hexano. A fase líquida foi lavada com água destilada e secada com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄). Evaporou-se o solvente e obteve-se, então, o éster que não complexou com a uréia, ou seja, o que contém uma quebra na linearidade da cadeia.

O sólido proveniente da filtração foi decomposto com água e a mistura resultante foi extraída com hexano (3 x 5 mL). A fase superior (orgânica) foi

secada com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e o solvente evaporado, obtendo-se o éster complexado, ou seja, o éster de cadeia linear (saturado).

4.4 Caracterização Espectroscópica

Foram obtidos os espectros de massas (EM), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) para cada éster graxo e biodiesel.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR-8300) de marca Shimadzu (LCQUI – UENF), usando placas de cloreto de sódio (NaCl), na faixa de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ em filme fino.

Para análises de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM) utilizou-se um equipamento SHIMADZU modelo QP5050A (LCQUI-UENF), utilizando o método com as especificações descritas na seção 4.1.1 (página 76).

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear JEOL (Eclipse+ 400) em 9,4 Teslas (LCQUI – UENF). O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

4.5 Caracterização térmica

4.5.1 Espectroscopia de Lente térmica

Nas medidas de LT realizadas, em colaboração com a professora Priscila Castro (LCFIS), utilizou-se a configuração no modo descasado. O laser de excitação utilizado foi um laser de argônio Spectra – Physics, Stabilite 2017 de comprimento de onda fixado em 488 nm. O laser de prova é um laser de He-Ne (Unilaser, modelo 025), de baixa potência, sem absorção pela amostra e

comprimento de onda em 632,8 nm. O osciloscópio é da marca Tektronix modelo TDS 1002 (LCFIS – UENF), que envia o sinal para o computador, de onde obtemos após um ajuste linear a difusividade (D) do material e a variação de fase (θ). As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 2 mm de caminho óptico. Através desta técnica foi determinada a difusividade térmica das amostras.

4.5.2 Espectroscopia Fotopiroelétrica

As medidas da técnica fotopiroelétrica foram feitas em colaboração com o professor Edson Correa (LCFIS) A configuração experimental utilizada foi a configuração IPPE com sensor de calor do tipo PVDF e como fonte de excitação um laser de diodo (635nm) (Coherent). Através desta técnica foi determinada a efusividade térmica das amostras.

4.5.3 Calorimetria exploratória diferencial

Para determinar o calor específico (c_s) dos biodíeseis e dos óleos foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial. Para obtermos o calor específico foram necessárias três corridas sucessivas, nas mesmas condições experimentais. A primeira corrida com os dois cadinhos vazios, a segunda com a safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e terceira com a amostra. As temperaturas de 80 e -80 °C foram escolhidas para os experimentos.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma balança termogravimétrica SDT 2960 DSC/TGA simultâneos da TA Instruments® sob atmosfera inerte. Os dados foram tratados e as curvas foram construídas com o programa Origin 6.0 da Microcal®.

4.6 Determinação da Densidade

O método utilizado na determinação de densidade consiste na medida do peso de um recipiente, com volume conhecido, volume este que seja calibrado de acordo com o peso de água pura no mesmo recipiente; estes recipientes são chamados picnômetros. Os picnômetros são feitos de vidro resistente, com baixo coeficiente de expansão térmica e têm precisão até a quarta casa decimal. Neste trabalho as medidas de densidade foram feitas com um picnômetro de 5 mL, à temperatura de 26 °C, controlada em um termostato.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo dos biodíeseis

Os biodíeseis foram obtidos com rendimentos variando entre 68% e 98% (Tabela 7). Observa-se uma diminuição do rendimento com o aumento da cadeia do álcool empregado. A reação de transesterificação, utilizada para a obtenção de biodíeseis, ocorre em três etapas consecutivas. Primeiramente forma-se o catalisador adicionando-se sódio metálico ao álcool, gerando o alcóxido e H₂ em seguida o alcóxido ataca uma das carbonilas, gerando um diacilglicerol e um éster graxo. O processo se repete, gerando um monoacilglicerol e por fim o glicerol. (Figura 33)

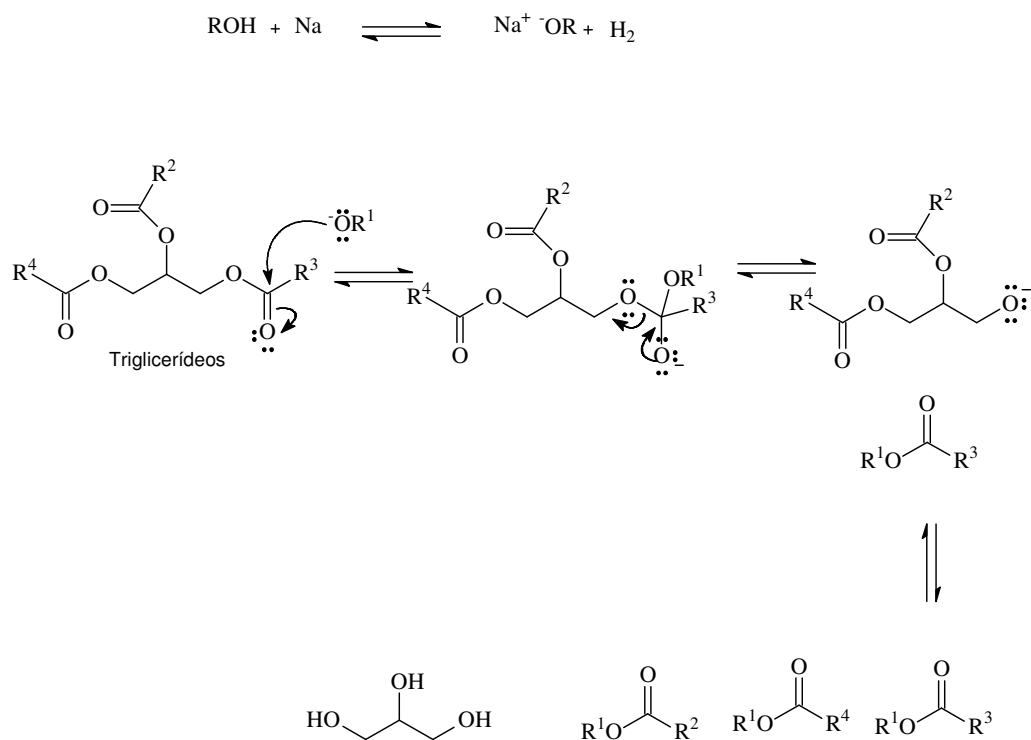


Figura 28 - Esquema de mecanismo proposto para reação de transesterificação.

Os rendimentos das reações de transesterificação dos óleos vegetais encontram-se na tabela 7.

Tabela 6 – Rendimentos reações de transesterificação e códigos das amostras dos biodíeseis

Amostras	Código	Rendimento
Biodiesel de Soja Metílico	BSM	85%
Biodiesel de soja usado Metílico	BSFM	80%
Biodiesel de Nabo Forrageiro Metílico corrigido com DCC	BNM	84%
Biodiesel de Dendê Metílico	BDM	84%
Biodiesel de Girassol Metílico	BGM	90%
Biodiesel de Crambe Metílico	BCM	91%
Biodiesel de Mamona Metílico	BMM	79%
Biodiesel de Soja Etílico	BSE	95%
Biodiesel de Soja usado Etílico	BSFE	91%
Biodiesel de Dendê Etílico	BDE	98%
Biodiesel de Girassol Etílico	BGE	95%
Biodiesel de Crambe Etílico	BCE	97%
Biodiesel de Mamona Etílico	BME	72%
Biodiesel de Soja Etílico	BSE	96%
Biodiesel de Soja usado Etílico	BSFE	91%
Biodiesel de Nabo Forrageiro Etílico não corrigido com DCC	BNE1	43%
Biodiesel de Nabo Forrageiro Etílico corrigido com DCC	BNE	93%
Biodiesel de Dendê Etílico	BDE	95%
Biodiesel de Girassol Etílico	BGE	94%
Biodiesel de Crambe Etílico	BCE	91%
Biodiesel de Mamona Etílico	BME	88%
Biodiesel de Pinhão Manso	BPME	92%
Biodiesel de Soja Propílico	BSP	87%
Biodiesel de Soja usado Propílico	BSFP	85%
Biodiesel de Nabo Forrageiro Propílico corrigido com DCC	BNP	83%
Biodiesel de Dendê Propílico	BDP	86%

Biodiesel de Girassol Propílico	BGP	84%
Biodiesel de Crambe Propílico	BCP	83%
Biodiesel de Mamona Propílico	BMP	78%
Biodiesel de Soja Butílico	BSB	63%
Biodiesel de Soja usado Butílico	BSFB	65%
Biodiesel de Nabo Forrageiro Butílico corrigido com DCC	BNB	58%
Biodiesel de Dendê Butílico	BDB	70%
Biodiesel de Girassol Butílico	BGB	68%
Biodiesel de Mamona Butílico	BCB	61%
Biodiesel de Soja Butílico	BMB	71%

Dentre os óleos vegetais estudados, o óleo de nabo forrageiro apresentou o mais alto índice de acidez ($19,05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ KOH}$) o que não permitiu que alcançássemos sucesso na reação de transesterificação. Para preservar as características e a composição de ácidos graxos no óleo optamos por submetê-lo a uma reação de esterificação com DCC (para correção da acidez), onde os ácidos graxos livres presentes no óleo são ligados ao glicerol. Após esta reação o índice de acidez do óleo foi reduzido para $0,8 \text{ mg/g KOH}$. A partir deste óleo com acidez corrigida foram, então, obtido os biodíeseis de nabo forrageiro (BNM, BNE, BNP e BNB).

A reação entre um ácido carboxílico e um álcool na presença de uma carbodiimida à temperatura ambiente fornece o éster correspondente em alto rendimento. A reação é mais bem realizada em diclorometano como solvente e usando DMAP (4-dimetilaminopiridina) como catalisador (Figura 34) (ULRICH, 2007).

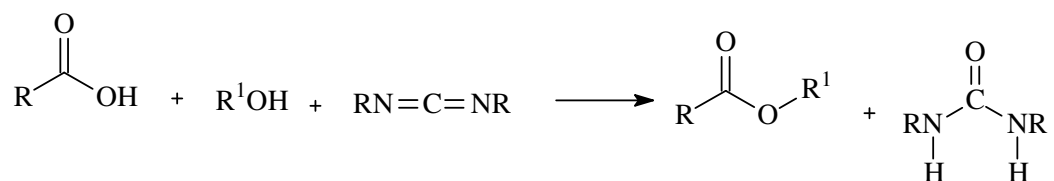


Figura 29 – Esquema de reação de esterificação usando uma carbodiimida

As carbodiimidas participam de reações nucleofílicas com uma grande variedade de nucleófilos. As estruturas de ressonância de carbodiimidas (Figura 35) mostram a nucleofilicidade dos átomos de nitrogênio bem como a eletrofilicidade do átomo de carbono central.

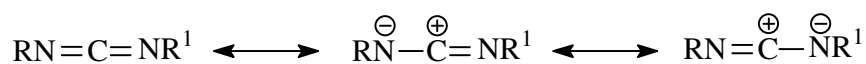


Figura 30 – Estruturas de ressonância para uma carbodiimida

O percentual de ácidos graxos presentes nos óleos de soja, soja usada em fritura, dendê, girassol, mamona, nabo forrageiro e cambre foi determinado a partir da quantificação dos ésteres presentes nos biodíeseis obtidos através dos respectivos óleos, utilizando CG/EM. A tabela 8 (página 85) abaixo apresenta a composição percentual obtida por cromatografia gasosa para todos os biodíeseis estudados neste trabalho. Os cromatogramas podem ser encontrados no APÊNDICE A.

Tabela 7 - Composição percentual dos biodiéseis

<i>Ester graxo do ácido</i>	Soja	Soja usada	Dendê	Girassol	Mamona	Nabo forrageiro	Cambre
<i>Mirístico C14:0</i>	-	0,45	0,72	-	0,57	-	-
<i>Palmítico C16:0</i>	9,59	19,95	38,81	-	2,21	1,12	2,67
<i>Estearico C18:0</i>	3,89	3,86	5,80	5,99	2,61	3,11	1,20
<i>Oléico C18:1</i>	34,31	31,05	44,98	88,04	1,61	15,59	3,81
<i>Linoléico C18:2</i>	52,21	44,35	9,69	5,97	2,21	68,72	8,91
<i>Linolênico C18:3</i>	-	-	-	-	0,69	-	25,08
<i>Ricínolico C18:1 (OH)</i>	-	-	-	-	90,55	-	-
<i>Araquídico C20:0</i>	-	0,35	-	-	-	1,05	1,17
<i>Gandoléico C20:1</i>	-	-	-	-	-	7,80	1,15
<i>Erúcico C22:1</i>	-	-	-	-	-	-	53,04
<i>Behênico C22:0</i>	-	-	-	-	-	-	1,98
<i>C24:1</i>	-	-	-	-	-	-	1,00

O óleo de nabo forrageiro é o óleo que apresentou maior porcentagem de poliinsaturados (68,72%) sendo este, portanto, o óleo com menor estabilidade oxidativa devido aos grupos metilênicos *bis*-alílicos, e, provavelmente, com menor número de cetanas, portanto com maior emissão de gases poluentes (KNOTHE, 2003). O nabo forrageiro apresenta também uma quantidade expressiva de ácido gandolênico, um resíduo não muito comum nas oleaginosas tradicionais.

O óleo de soja apresenta uma grande concentração de ácidos insaturados (86,52%); quando este é usado em processo de cozimento e fritura o teor dos ésteres de ácido linoléico e oléico diminui, o que deve melhorar a estabilidade oxidativa deste óleo. O óleo de soja usado em frituras requer um pré-tratamento antes da reação de transesterificação, como a remoção de partículas de correção e ajuste da acidez.

O óleo de dendê estudado é constituído principalmente por resíduos de ácido oléico e palmítico. O óleo de girassol apresenta a maior proporção de um mesmo resíduo ácido, o oléico. A mamona, como o esperado, é constituída em sua maioria por ácido ricinoléico (90,55%).

O óleo de crambe tem uma grande proporção do resíduo do ácido erúcico (53%) e uma quantidade significativa de resíduos de ácido linolênico, um ácido poliinsaturado.

5.2 Preparo dos ésteres graxos

5.2.1 Preparo dos ésteres graxos metílicos

Os ésteres metílicos foram preparados a partir dos ácidos graxos correspondentes usando diazometano como agente esterificante em éter etílico. A reação ocorre rapidamente à temperatura ambiente (Figura 36).

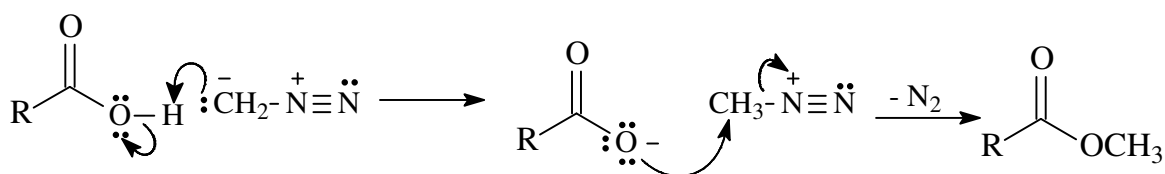
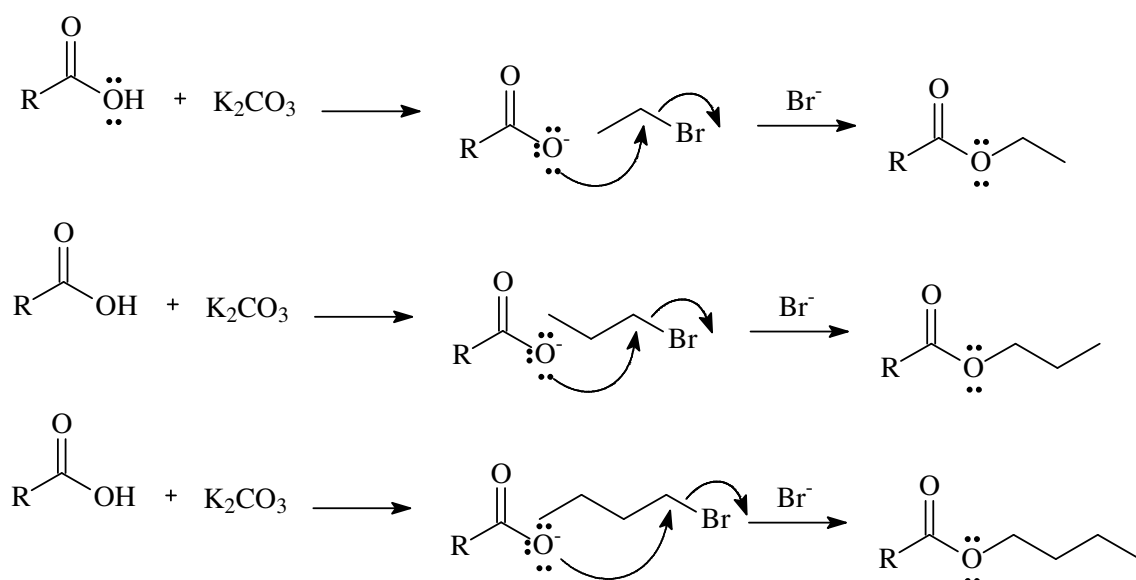


Figura 31 – Proposta mecanística para a esterificação com diazometano

Os ésteres metílicos graxos sintetizados foram miristato de metila, palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e ricinoleato de metila. Com rendimentos de 78 a 91% (Tabela 9, página 87).

5.2.2 Preparo dos ésteres graxos etílicos, propílicos e butílicos

O processo de síntese descrito foi escolhido para evitar reações colaterais, evitando assim a perda da identidade do padrão em questão. A principal preocupação foi com isomerização das ligações duplas carbono-carbono dos ácidos graxos e a desidratação da função álcool do ácido ricinoléico. O processo sintético em questão é a alquilação de um carboxilato de potássio, oriundo do ácido graxo, por brometo de etila ou de propila ou de butila em dimetilformanida (Figura 37).



Neste caso a alquilação ocorrerá via um mecanismo A_ND_N , exclusivamente na função carboxilato. Como a base empregada é fraca, a possibilidade de isomerização das ligações duplas carbono-carbono fica muito reduzida.

Os seguintes ésteres graxos foram sintetizados: miristato de metila, palmitato de metila, estearato de metila, oleolato de metila, ricinoleato de metila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleolato de etila, ricinoleato de etila, miristato de propila, palmitato de propila, estearato de propila, oleolato de

propila, ricinoleato de propila, miristato de butila, palmitato de butila, estearato de butila, oleolato de butila e ricinoleato de butila (Figura 38, página 89).

Os rendimentos obtidos nas reações de preparo dos ésteres graxos são apresentados na tabela 9.

Tabela 8 – Rendimentos das reações de esterificação de ácidos graxos e código das amostras preparadas

Amostras	Código	Rendimento
Estearato de metila	Est-M	85%
Palmitato de metila	Pal-M	89%
Miristato de metila	Mir-M	91%
Oleato de metila	Ole-M	83%
Ricinoleato de metila	Ric-M	78%
Estearato de etila	Est-E	68%
Palmitato de etila	Pal-E	65%
Miristato de etila	Mir-E	80%
Oleato de etila	Ole-E	62%
Ricinoleato de etila	Ric-E	57%
Estearato de propila	Est-P	71%
Palmitato de propila	Pal-P	75%
Miristato de propila	Mir-P	78%
Oleato de propila	Ole-P	64%
Ricinoleato de propila	Ric-P	62%
Estearato de butila	Est-B	60%
Palmitato de butila	Pal-B	60%
Miristato de butila	Mir-B	59%
Oleato de butila	Ole-B	61%
Ricinoleato de butila	Ric-B	55%

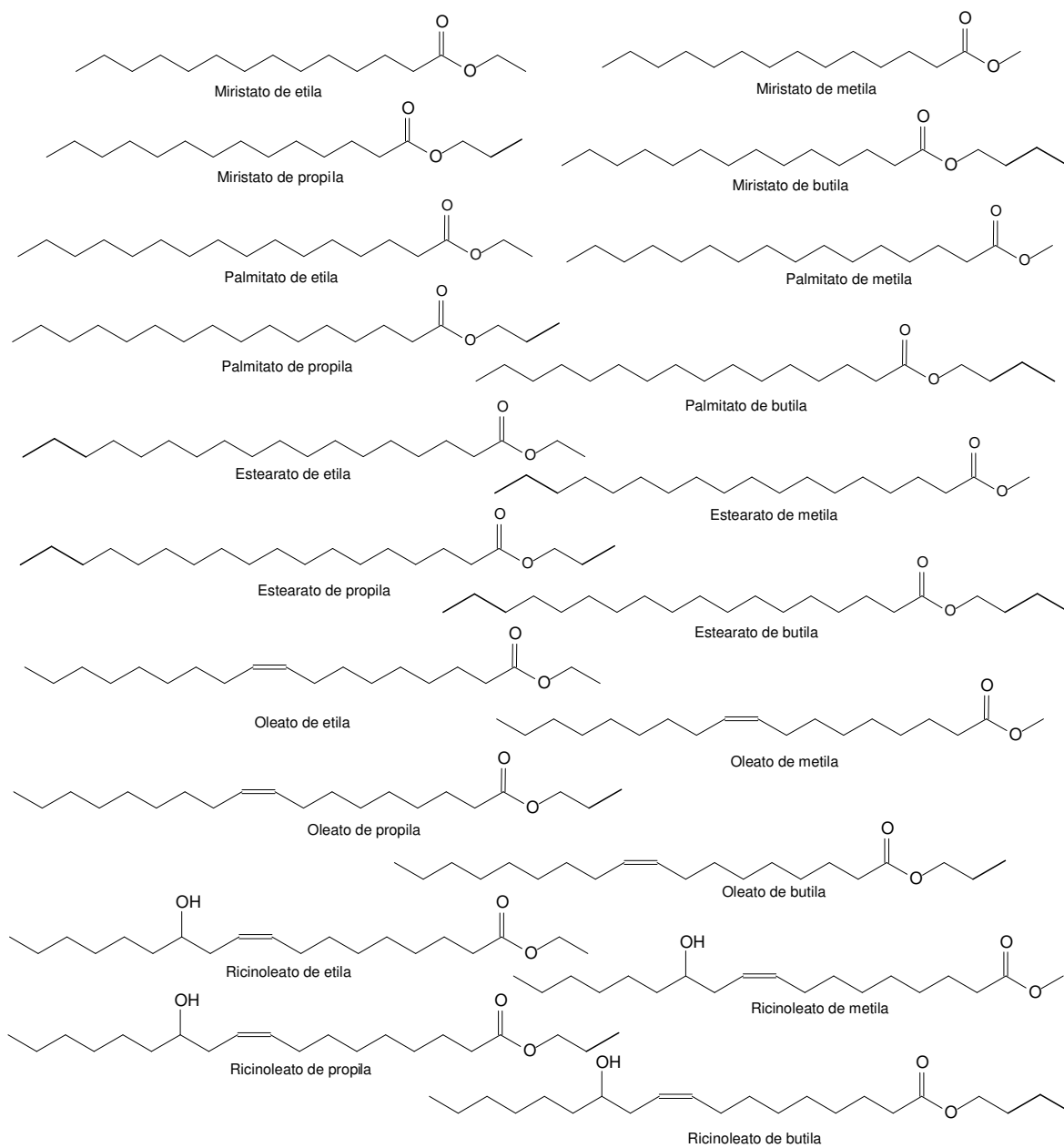


Figura 33 – Ésteres sintetizados para estudo de suas propriedades espectroscópicas e térmicas.

Além desses ésteres, quatro outros (Figura 39) foram comprados para análise espectral e obtenção de suas propriedades térmicas.

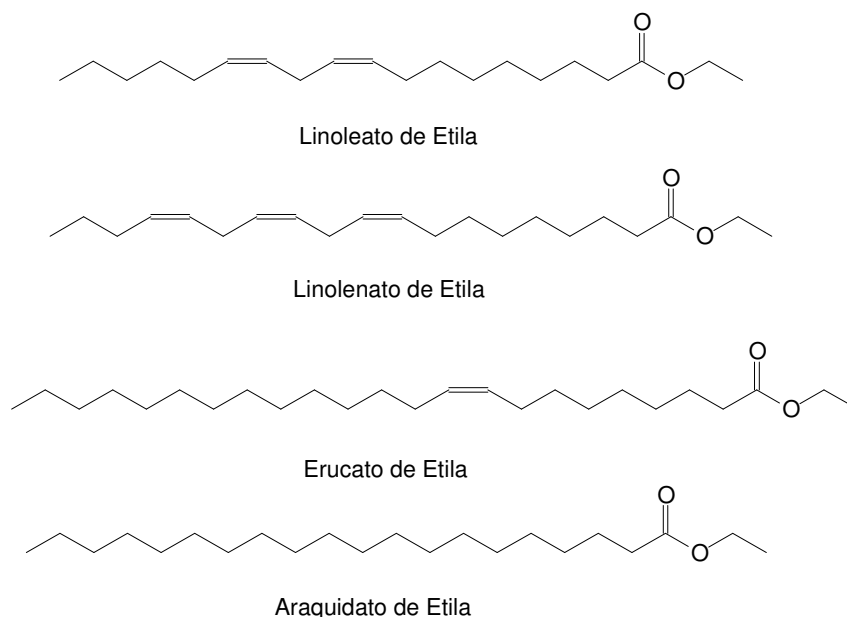


Figura 34 – Ésteres comprados para análise das assinaturas espectrais e obtenção das propriedades térmicas

Após a purificação em coluna cromatográfica de sílica gel, os ésteres graxos foram submetidos à cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama para verificação de suas identidades. Os cromatogramas obtidos encontram-se no Anexo B.

Todas as amostras apresentaram um alto grau de pureza, acima de 95%, com exceção dos ésteres obtidos a partir do ácido oléico (Apêndice B). Neste caso, o próprio ácido já apresentava impurezas, outros ácidos graxos, que também eram esterificados na reação e não eram passíveis de separação por coluna cromatográfica em sílica gel. Assim, para a purificação dos ésteres provenientes do ácido oléico, foi realizada uma técnica de separação conhecida como clatrato com uréia. Os clatratos são compostos de inclusão do tipo hóspede-hospedeiro. Os clatratos de uréia têm uma estrutura cristalina, onde as moléculas de uréia estão conectadas por ligações de hidrogênio na forma de fitas helicoidais, as quais são entrelaçadas simultaneamente, formando túneis hexagonais ordenados linearmente, os quais acomodam as moléculas hóspedes (Figura 40, página 91) (HOLLINGSWORTH e HARRIS, 1996).

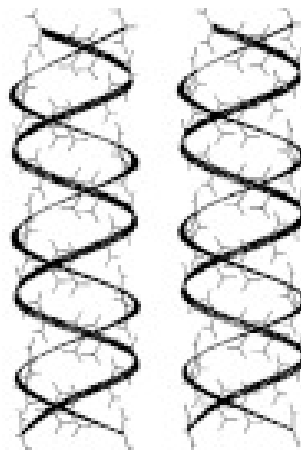


Figura 35 – Estrutura de fita dos canais hospedeiros, os quais repetem-se a cada seis moléculas de uréia. (HOLLINGSWORTH e HARRIS, 1996).

A uréia forma cristais com compostos lineares, de cadeia normal, e não o faz com cadeias não-lineares, como as cadeias ramificadas, cíclicas ou com insaturações de geometria *cis*, devido à angulação que este tipo de ligação causa na molécula (LINSTeAD e WHALLEY, 1950). Estes últimos autores descreveram um procedimento para separar ésteres saturados de cadeia normal e ésteres insaturados com configuração *cis*, formando um complexo cristalino de uréia com ésteres saturados e deixando em solução ésteres insaturados com configuração *cis*. Vários ésteres foram testados, chegando-se aos seguintes resultados: ésteres contendo de 9 a 20 átomos de carbono formam complexo cristalino estável com uréia, desde que a posição do grupo $-CO_2-$ esteja, no máximo, até o segundo carbono, ou seja, para ésteres metílicos e etílicos. Ésteres ramificados e cíclicos não formam complexos com uréia. A proporção foi de 9-14 uréia para 1 de éster e os complexos formados são dissociados em água. Assim, separamos os ésteres do ácido oléico, um éster com uma insaturação na configuração *cis*, de outros ésteres lineares saturados e provavelmente de ésteres insaturados com configuração *trans*. A figura 41 (página 92) mostra o cromatograma do oleato de etila antes e depois do tratamento por clatrato com uréia.

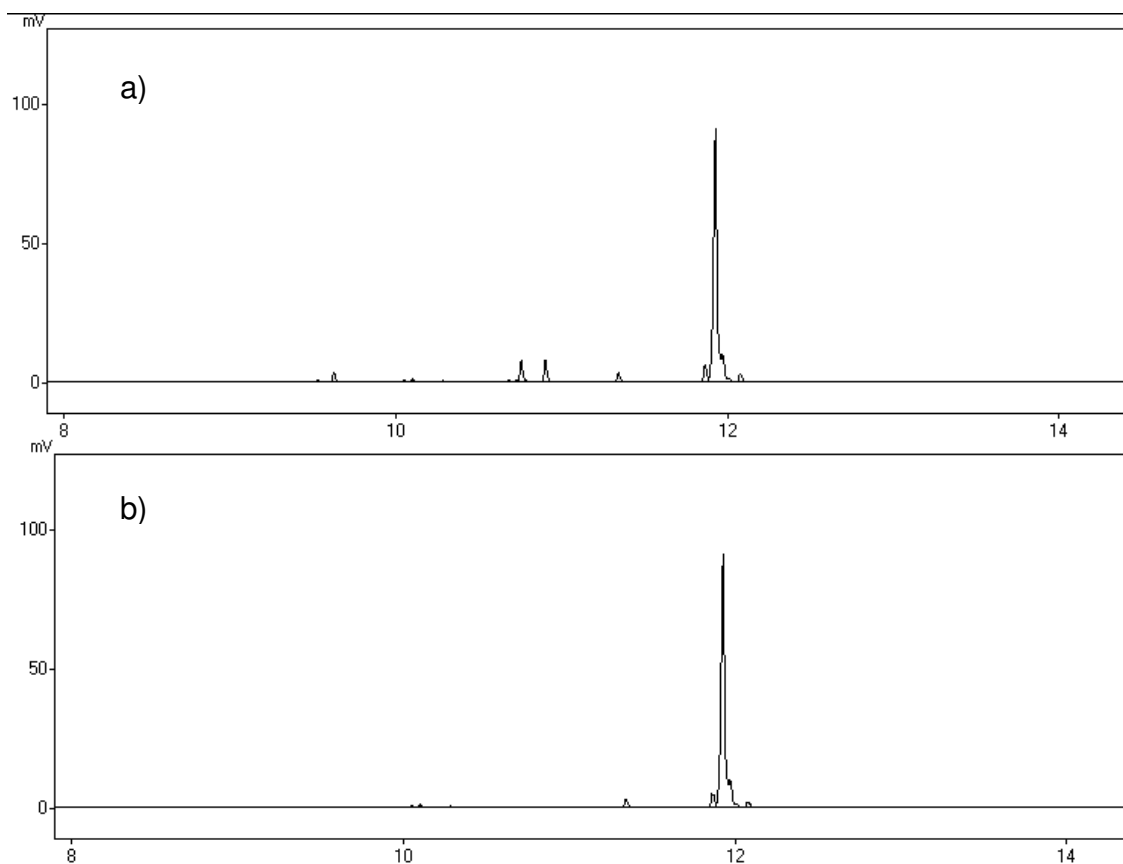


Figura 36 – Cromatograma do oleato de etila: a) antes de submetido ao clatrato b) depois de submetido ao clarato.

5.3 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas permite a identificação da molécula por ionização e fragmentações sucessivas da mesma. O espectro de massas por impacto de elétrons funciona da seguinte maneira: um feixe de elétrons de alta energia bombardeia a amostra, em fase gasosa, e o aparelho detecta e registra os íons gerados pela decomposição do íon original. Os fragmentos gerados podem ser íons, radicais ou moléculas neutras. Na técnica empregada foram detectadas apenas as espécies carregadas positivamente. Estes íons possuem alta energia e são capazes de romper ligações covalentes, fragmentando-se em pedaços menores. A partir de um íon original, portanto, podem surgir vários outros fragmentos menores.

Os ésteres de ácidos graxos têm espectros de massa bastante característicos. Podemos dividir o estudo dos espectros de massas de acordo com os grupos funcionais apresentados pela molécula. Os ésteres de ácidos graxos foram então classificados em ésteres saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e hidroxilados (ésteres derivados do ácido ricinoléico). Os espectros de massas de todos os ésteres estudados encontram-se no APÊNDICE C.

Os espectros de massas destes ésteres são resultantes da combinação dos fragmentos originados da decomposição do ácido graxo que originou o éster e dos originados pela parte alcóxi, proveniente do álcool.

5.3.1 Ésteres saturados

Tanto para ésteres metílicos, etílicos, propílicos e butílicos as fragmentações são bem similares, porém, devido à diferença de massa, os sinais se encontram deslocados por unidades de massas características para cada caso.

Essencialmente, todos os espectros de massas de ésteres metílicos saturados apresentam os mesmos sinais, salvo o íon molecular, e para a perda do grupo metílico, os demais sinais são deslocados devido ao aumento ou redução da cadeia. Os sinais característicos dos ésteres metílicos saturados são $m/z = 74$ e 87 . Na figura 42 é representado o espectro de massas do estearato de metila, tomado como exemplo.

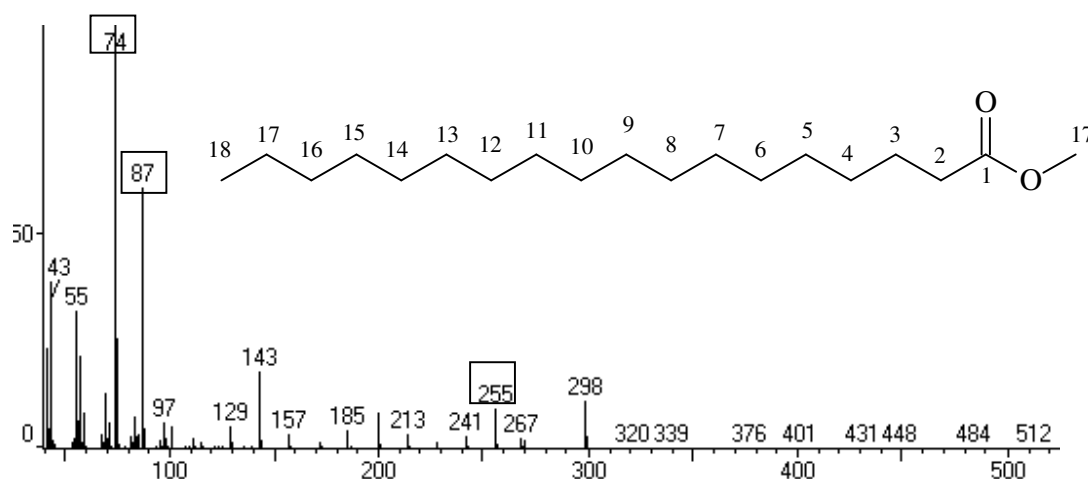


Figura 37 – Espectro de massas do estearato de metila

O íon molecular é geralmente visto no espectro de todos os ésteres saturados com clareza. A perda de 31 unidades de massa origina o íon $[M-31]^+$ que representam a perda do grupo OCH_3 confirmando a estrutura de um éster metílico. O íon $[M-43]^+$ representa a perda de três (carbonos C-16 a C-18), através de um rearranjo complexo, enquanto o íon $[M-29]^+$ é devido à perda de dois carbonos (C-17 e C-18). Acredita-se que o íon em $[M-43]^+$, $m/z = 255$, é formado através de um rearranjo de cadeia e um átomo de hidrogênio, seguido por expulsão de um radical propil (carbonos 15 a 17), através de um estado de transição epóxi de seis membros. Da mesma forma, o íon $[M-29]^+$ se presume existir de maneira análoga seguido de uma clivagem entre os carbonos 16 e 17. O sinal em $m/z = 74$ corresponde ao íon do rearranjo de McLafferty (Figura 43, página 95). O íon $m/z = 87$ corresponde à quebra da ligação γ à carbonila (Figura 44, página 95).

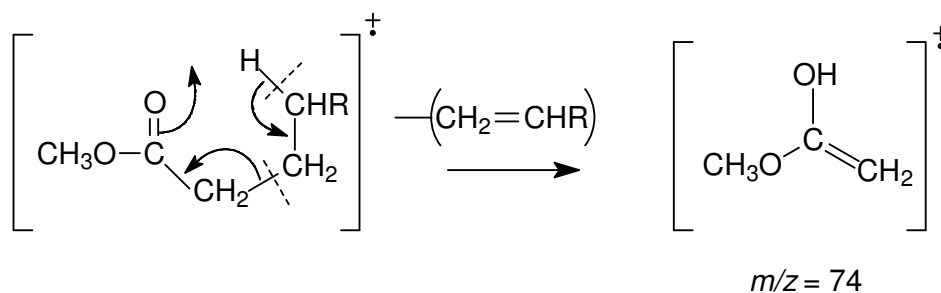


Figura 38 – Rearranjo de McLafferty para ésteres metílicos.

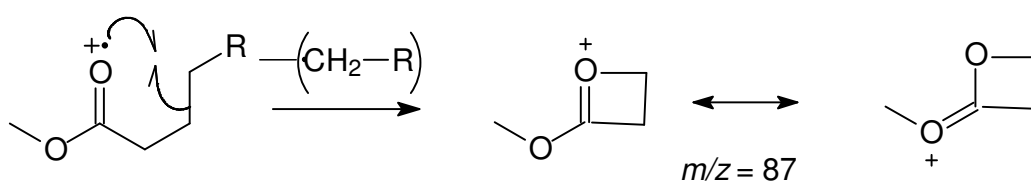


Figura 39 – Fragmentação γ à carbonila para ésteres metílicos

O íon proveniente do rearranjo de McLafferty é central na identificação dos ésteres graxos. De fato, o rearranjo de McLafferty é um dos processos mais estudados na espectrometria de massa. O íon resultante é sempre importante para finalidades de identificação. O rearranjo de McLafferty envolve um átomo de hidrogênio da posição γ à insaturação C=O que migra para o oxigênio desta ligação, através de um estado de transição de seis membros, que é favorecido em termos estéreos e entrópicos. Se um dos átomos de hidrogênio no carbono 4 é substituído, o íon de McLafferty terá menor intensidade do que a esperada. Isto pode explicar porque o íon proveniente do rearranjo de McLafferty é menos evidente nos espectros de massa dos ésteres graxos insaturados, principalmente os com números crescentes de ligações duplas, que podem prontamente perder elétrons π sob o bombardeio do feixe de elétrons e permitir outros modos de fragmentação distintos do rearranjo de McLafferty. Se ambos os hidrogênios do carbono 4 são substituídos, o produto do rearranjo de McLafferty não se forma. Naturalmente, se o grupo da parte do álcool varia de tamanho, o sinal do íon de McLafferty se desloca de modo proporcional e sua intensidade também varia. Por exemplo, para ésteres etílicos o sinal está em $m/z = 88$.

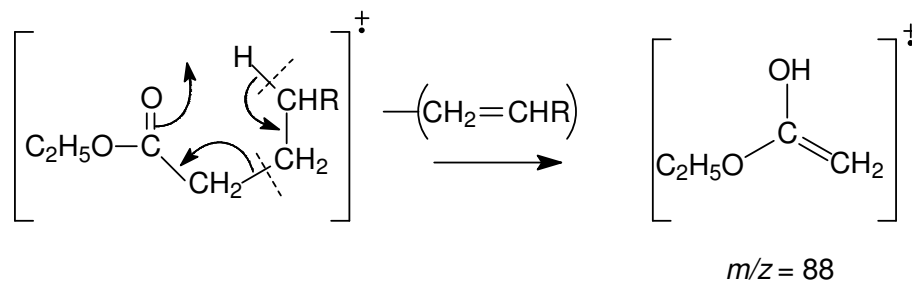


Figura 40 – Rearranjo de McLafferty para ésteres etílicos.

A série homóloga de íons relacionados (distantes 14 unidades) em $m/z = 87, 101, 115, 129, 143, 157, 199$, tem fórmula geral $[\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n]^+$ e é evidência de que não há outros grupos funcionais na cadeia. O íon $m/z = 87$ é o mais abundante, seguido por 101, 115, 129, 143 e assim por diante.

Os fragmentogramas dos ésteres etílicos saturados seguem o mesmo padrão dos ésteres metílicos saturados. Entretanto, devido à entrada de mais um grupo $-\text{CH}_2-$, os sinais são deslocados para mais 14 unidades de massa. Portanto, os dois sinais característicos passam a ser em $m/z 88$ e em $m/z 101$. O sinal em $m/z 88$ é devido ao rearranjo de McLafferty com a quebra da ligação β em relação ao grupo $\text{C}=\text{O}$. O sinal em $m/z 101$ corresponde à quebra da ligação γ à carbonila. A figura 46 (página 97) mostra o espectro de massas para o estearato de etila.

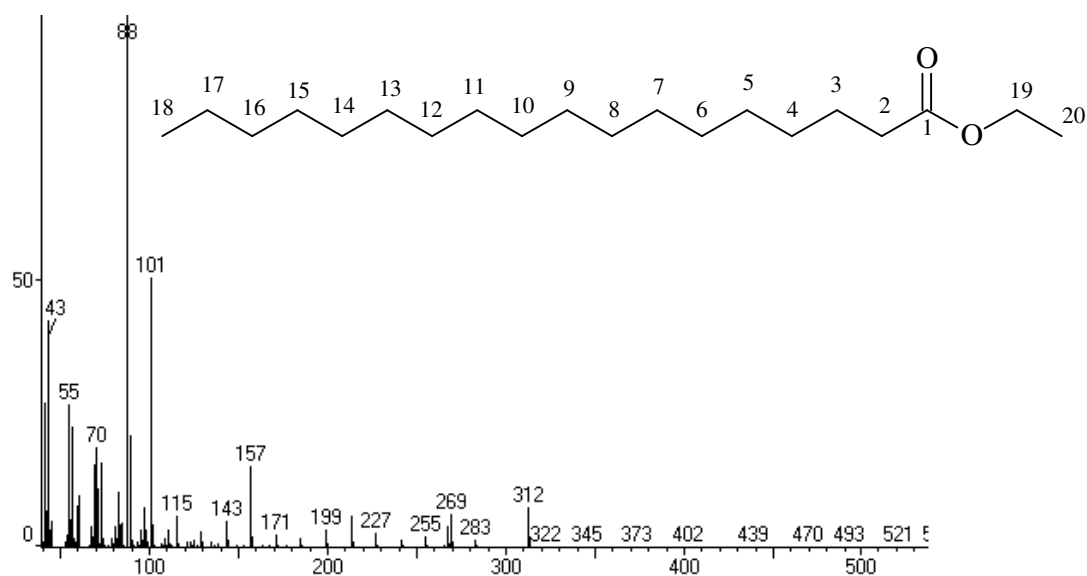


Figura 41 – Espectro de massas do estearato de etila

Nos ésteres propílicos, o íon $[M-59]^+$ refere-se à perda do íon do $[-OCH_2CH_2CH_3]$, enquanto o íon $[M-41]^+$ ou $RCO_2H_2^+$ é devido à perda da dos carbonos C_{19} a C_{21} como um fragmento propenil. O espectro do palmitato de propila é mostrado na figura 47.



Figura 42 – Espectro de massas do estearato de propila

O íon proveniente da perda da cadeia carbônica do álcool é mais abundante nos espectros de ésteres que têm esta parte maior. O íon de McLafferty está em $m/z = 102$. O sinal em $m/z 115$ corresponde à quebra da ligação γ à carbonila. Por analogia aos espectros precedentes, os espectros de massa dos ésteres butílicos, aqui representados pelo estearato de butila (Figura 48), apresentam o íon em $m/z = 267 [M-73]^+$, que reflete a perda de um íon do $[-OCH_2CH_2CH_2CH_3]$. Já o íon $m/z = 285 [M-55]^+$ é devido à perda de um fragmento butenil. O íon derivado do rearranjo de McLafferty possui $m/z=116$ e o corresponde à quebra da ligação γ à carbonila $m/z=129$.

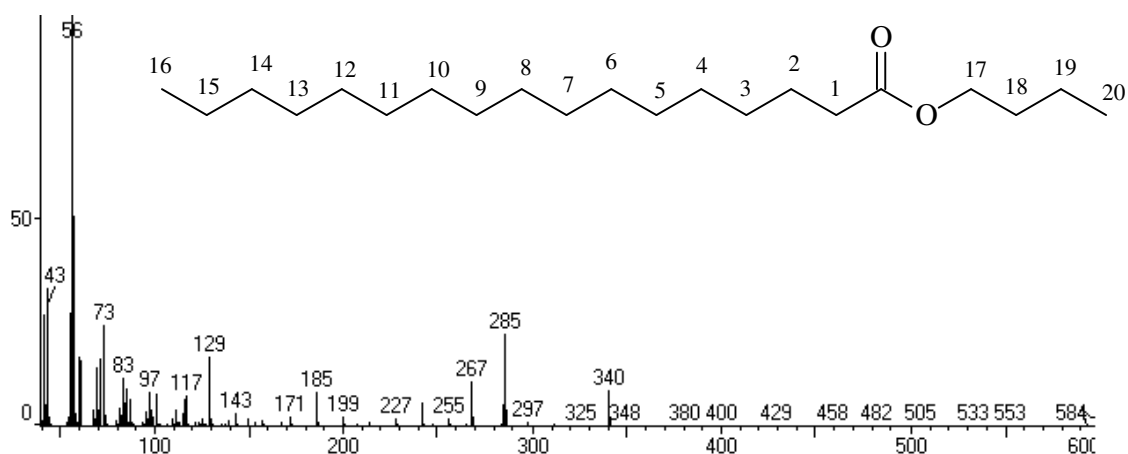
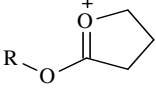
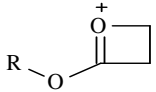
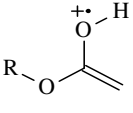


Figura 43 – Espectro de massa do estearato de butila

A tabela 10 (página, 99) resume os principais sinais e fragmentos dos espectros de ésteres graxos saturados.

Tabela 9 – Principais fragmentos propostos para os ésteres graxos saturados

Origem	Íons	Intensidade	Fragmento iônico
Íon molecular	M ⁺	8 a 10%	[RCOOR'] ⁺
Clivagem δ à carbonila	Metílicos 101	6%	
	Etílicos 115		
	Propílicos 129		
	Butílicos 143		
Clivagem γ à carbonila	Metílicos 87	50 a 60%	
	Etílicos 101		
	Propílicos 115		
	Butílicos 129		
Rearranjo de McLafferty	Metílicos 74	80 a 100%	
	Etílicos 88		
	Propílicos 102		
	Butílicos 116		
Perda do grupo álcoxi	[M-31] ⁺	5 a 10%	R—≡O ⁺
	[M-45] ⁺		
	[M-59] ⁺		
	[M-73] ⁺		

5.3.2 Ésteres monoinsaturados

A introdução de uma insaturação na cadeia carbônica causa uma mudança apreciável quando comparados com os fragmentogramas dos ésteres saturados correspondentes (Figura 49, página 100).

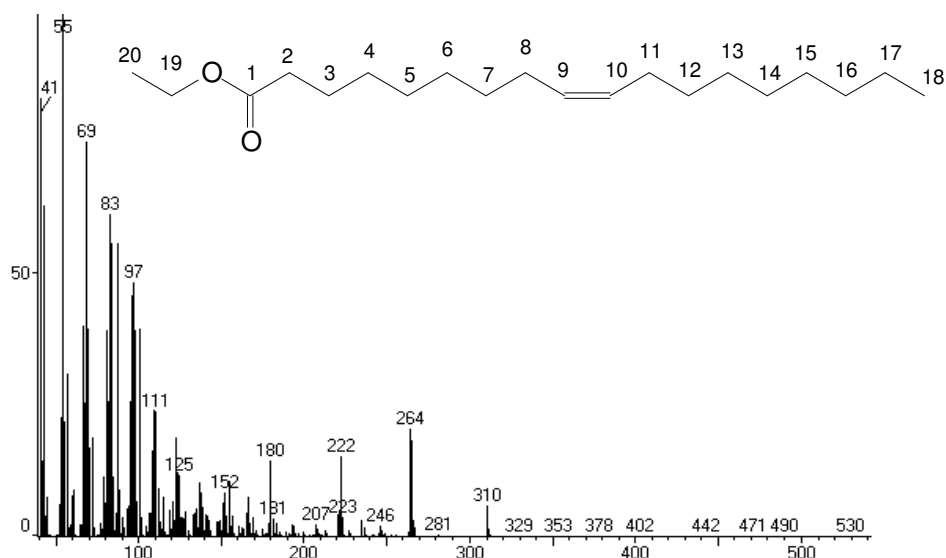


Figura 44 – Espectro de massas do oleato de etila

O íon molecular é observado com menor intensidade, e o sinal de maior intensidade é o $m/z = 55$, devido a fragmentações subseqüentes da cadeia carbônica do éster graxo. Os íons em $m/z = 264$ ou $[M-46]^+$ representam a perda de etanol. Os sinais característicos de ésteres monoinsaturados são $[M-130]^+$ ($m/z = 180$ para o oleato de etila), junto com íons homólogos em 166 e em 152. As figuras 50 e 51 (página 101) mostram o esquema proposto para os rearranjos envolvendo átomos de hidrogênio para $m/z = 166$ e $m/z = 152$.

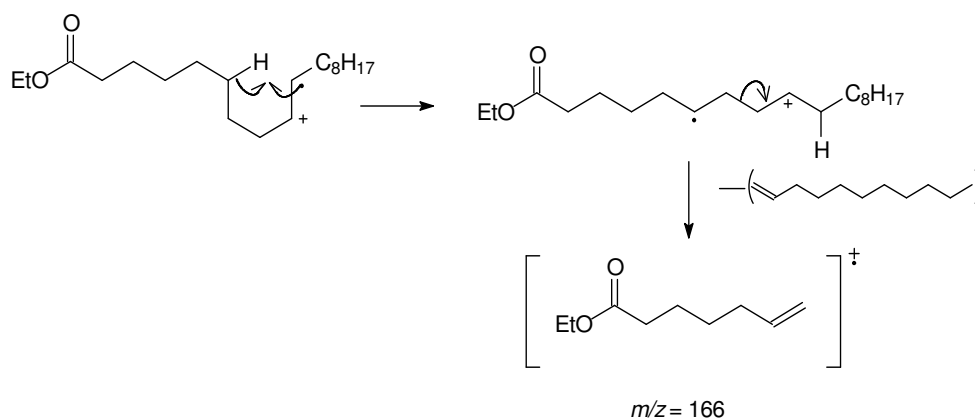


Figura 45 – Sugestão mecanística para a fragmentação do íon molecular do oleato de etila gerando o íon $m/z = 166$

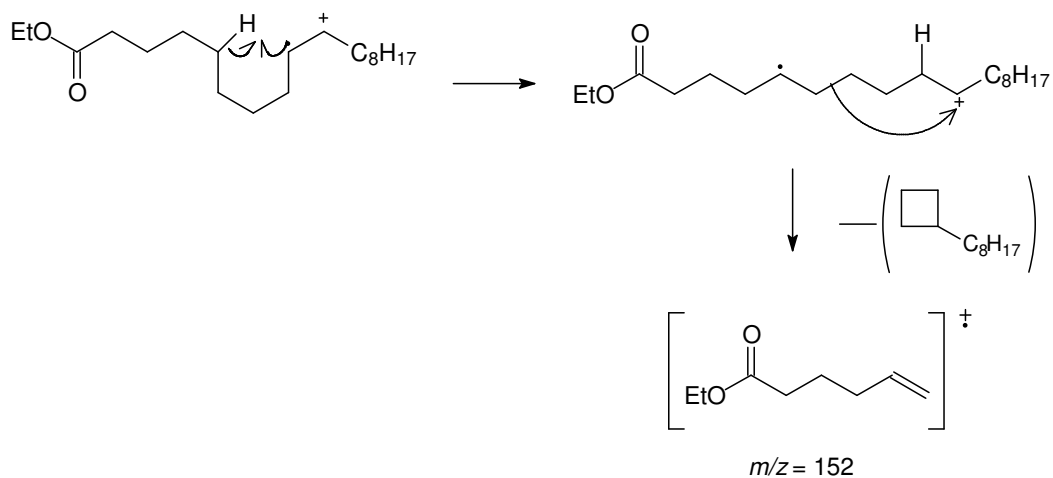


Figura 46 – Sugestão mecanística para a fragmentação do íon molecular do oleato de etila gerando o íon $m/z = 152$

Por esta técnica não conseguimos determinar a posição da ligação dupla, pois a mesma pode migrar de uma posição para outra quando ocorre a ionização. Assim, quase todos os ésteres monoinsaturados, tanto na conformação *cis* quanto na *trans*, com o mesmo número de carbonos, têm espectros virtualmente idênticos.

As figuras 52 e 53 (página 102) apresentam os espectros de massas dos ésteres monoinsaturados oleato de metila e erucato de etila. A perda do íon de McLafferty em $m/z = 222$ é tão abundante quanto o próprio o íon de McLafferty em $m/z = 74$, para o oleato de metila, ou seja, a fragmentação ocorre dos dois lados da ligação C=O. O íon molecular é visto em $m/z = 296$. Para o erucato o íon molecular está em $m/z = 366$ o sinal referente à perda de etanol em $m/z = 320$ e a perda do íon de McLafferty em $m/z = 278$.

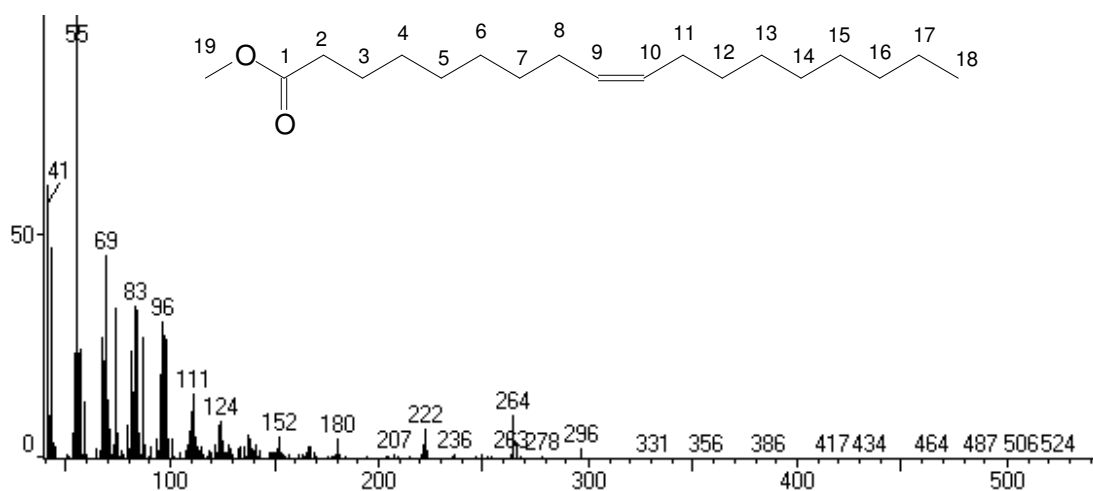


Figura 47 – Espectro de massas do oleato de metila

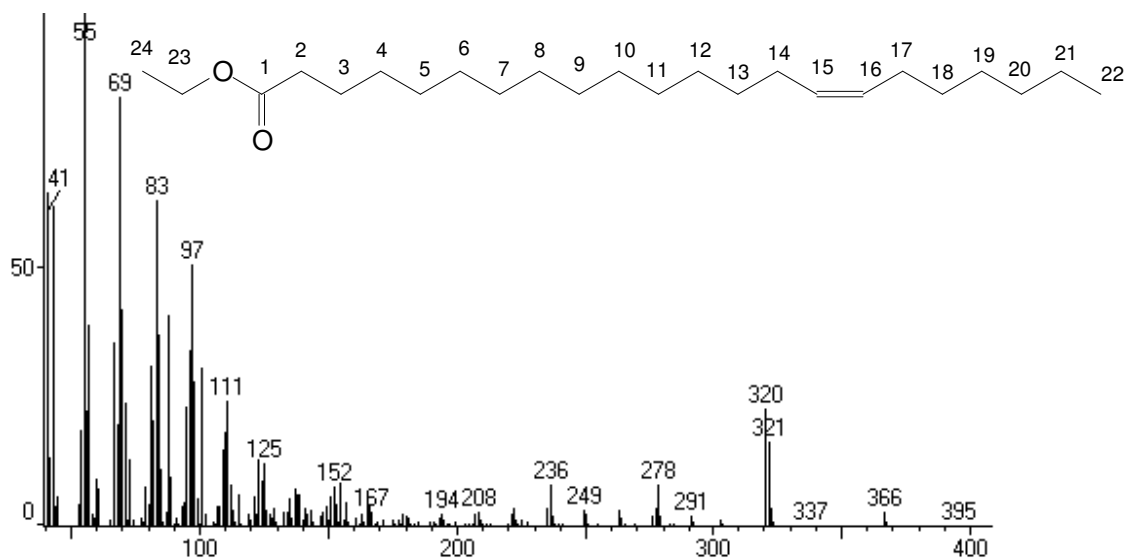


Figura 48 – Espectro de massas do erucato de etila

A mudança do grupo alcóxila não causa uma mudança apreciável no espectro. Entretanto, ocorre o deslocamento esperado dos valores de massa dos fragmentos iônicos que possuem o grupo alcóxila que foi alterado. A seguir encontram-se os espectros de massas do oleato de propila e butila. (figuras 54 e 55, página 103).

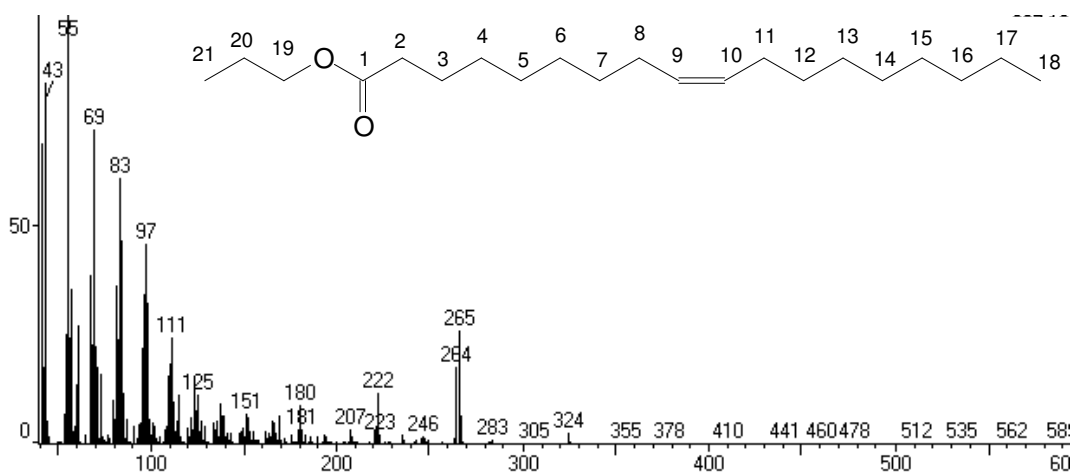


Figura 49 – Espectro de massas do oleato de propila

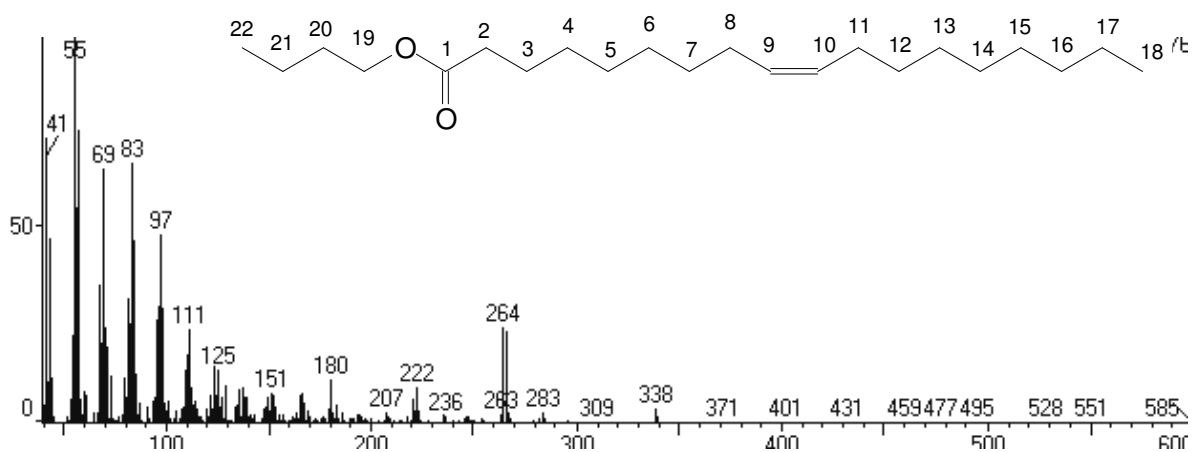
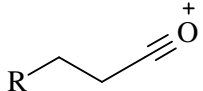
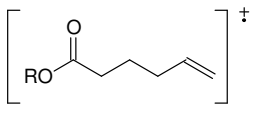


Figura 50 – Espectro de massas do oleato de butila

O padrão de fragmentação dos éteres monoinsaturados é o mesmo. A tabela 11 (página 104) resume os principais sinais em comum dos ésteres monoinsaturados.

Tabela 10 – Principais fragmentos propostos para os ésteres monoinsaturados

Origem	Íons	Intensidade	Fragmento Iônico
Íon molecular	M ⁺	2 a 5%	[RCOOR'] ⁺
Perda do íon de McLafferty	Metílico [M-74] ⁺	20 a 30%	[CH ₂ =CHR] ⁺
	Etílico [M-88] ⁺		
	Propílico [M-102] ⁺		
	Butílico [M-116] ⁺		
Clivagem α à carbonila (perda de álcool)	Metílico [M-32] ⁺	15%	
	Etílico [M-46] ⁺		
	Propílico [M-60] ⁺		
	Butílico [M-74] ⁺		
Rearranjo	152	10 a 20%	
	166		
	180		
Fragmentações subseqüentes	83	80%	[C ₆ H ₁₁] ⁺
Fragmentações subseqüentes	69	90%	[C ₅ H ₉] ⁺
Fragmentações subseqüentes	55	100%	[C ₄ H ₇] ⁺

5.3.3 Ésteres poliinsaturados

Os espectros de massa de ésteres com duas insaturações permitem identificar se estas estão ou não separadas por um grupo CH₂, mas não permitem a interpretação quanto às posições das ligações duplas. A figura 56 (página 105) mostra o espectro de massas para o linoleato de etila.

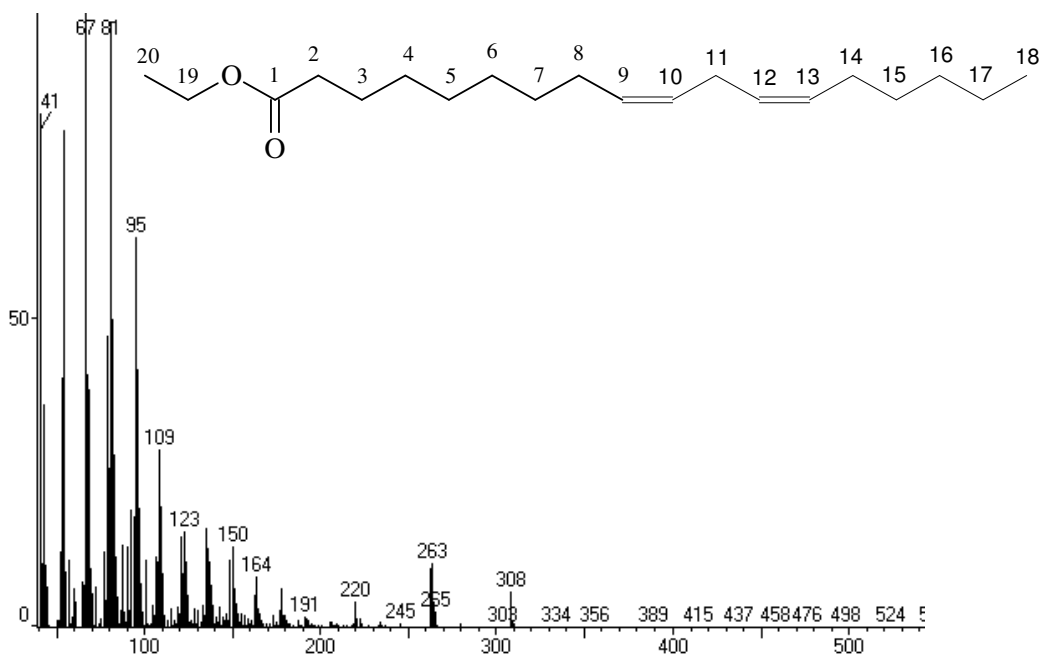


Figura 51 – Espectro de massas do linoleato de etila

O sinal do íon molecular é observado com intensidade em torno de 8%, e pode ser visto com clareza. Os sinais de maior intensidade são oriundos de fragmentações subseqüentes da cadeia carbônica do éster graxo, $m/z = 95, 81$ e 67 . Estes íons têm fórmula geral $[C_nH_{2n-3}]^+$ e dominam a faixa de menor massa do espectro ($m/z = 67, 81, 95, 109, 123$, etc.). Outro sinal característico é a perda do íon de McLafferty $[M-88]^+$ em $m/z = 220$, embora o sinal do íon McLafferty, em $m/z = 88$, seja pequeno. Como mencionado anteriormente o íon oriundo deste rearranjo torna-se menos abundante com o aumento da insaturação.

O éster com o maior número de insaturações estudado neste trabalho foi o linolenato de etila, com três insaturações (Figura 57, página 106). Os ésteres poliinsaturados tendem a dar íons moleculares com abundância muito baixa (Hallgren *et alii*, 1959). Para os ésteres etílicos os íons em $[M-45]^+$ e $[M-46]^+$, que indicam a perda do grupo etoxila, não podem ser observados. O sinal da perda do íon de McLafferty é pequeno. Na região de menor peso molecular, os íons do hidrocarboneto de fórmula geral $[C_nH_{2n-5}]^+$ dominam o espectro.

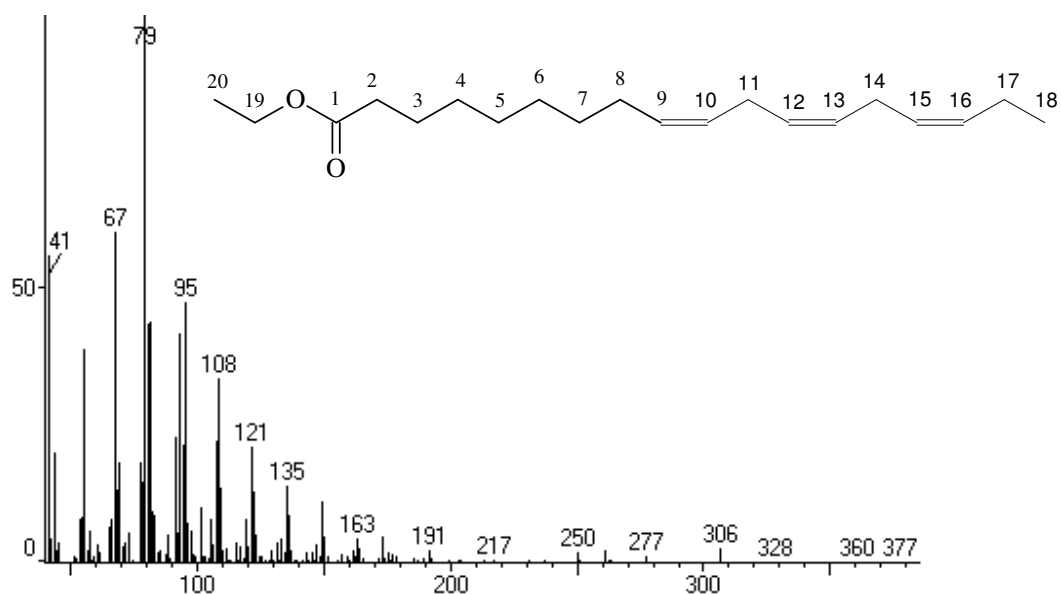


Figura 52 – Espectro de massas para o linolenato de etila

Os compostos insaturados com diferentes números de insaturação, oleato de etila, linoleato de etila, linolenato de etila, apresentam um padrão de fragmentação diferenciado.

5.3.4 Ésteres hidroxilados

O principal resíduo de ácido graxo hidroxilado proveniente de óleos vegetais é o ácido ricinoléico, obtido principalmente a partir da mamona.

No fragmentograma do ricinoleato de etila (Figura 58, página 107) não é possível observar o íon molecular, que deveria ser em $m/z = 326$. A inclusão de uma hidroxila na cadeia carbônica altera o padrão de fragmentação no espectro de massas de forma significativa, e isto pode ser observado comparando os espectros do oleato de etila (Figura 49, na página 100) e o ricinoleato de etila (Figura 58, página 107).

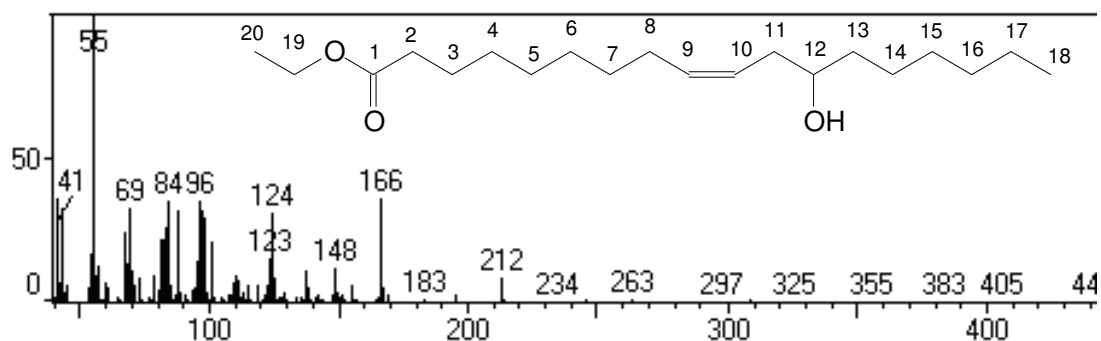


Figura 53 – Espectro de massas do ricinoleato de etila

O sinal em $m/z = 212$ corresponde a um rearranjo de hidrogênio com perda de aldeído (Figura 59) análogo ao rearranjo de McLafferty descrito anteriormente.

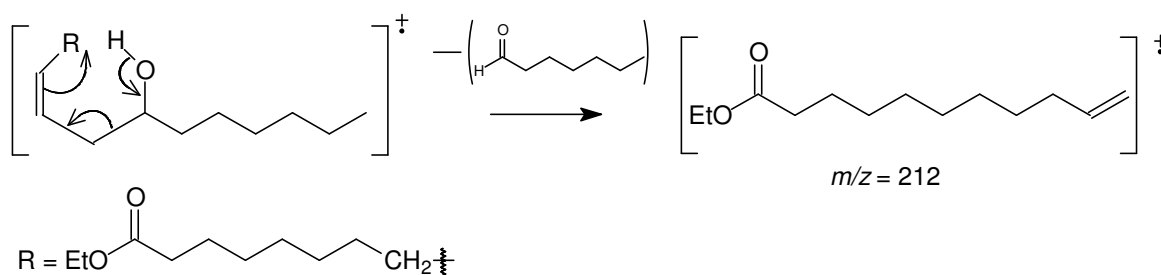


Figura 54 – Rearranjo para o ricinoleato de etila com $m/z = 212$.

O sinal de maior intensidade, em $m/z = 55$, é devido às fragmentações subseqüentes da cadeia carbônica. Alguns sinais característicos de ésteres monoinsaturados também estão presentes, como os íons em $m/z = 166$ e 152 , formados por rearranjo de hidrogênio.

A variação da parte alcóxila do éster não causa alterações significativas no espectro de massas. Apenas o sinal referente ao rearranjo de hidrogênio com perda de aldeído é deslocado para as unidades de massas correspondentes. A figura 60 (página 108) mostra o espectro do ricinoleato de metila e este sinal em $m/z = 198$, ou seja, quatorze unidades a menos que o ricinoleato de etila (212).

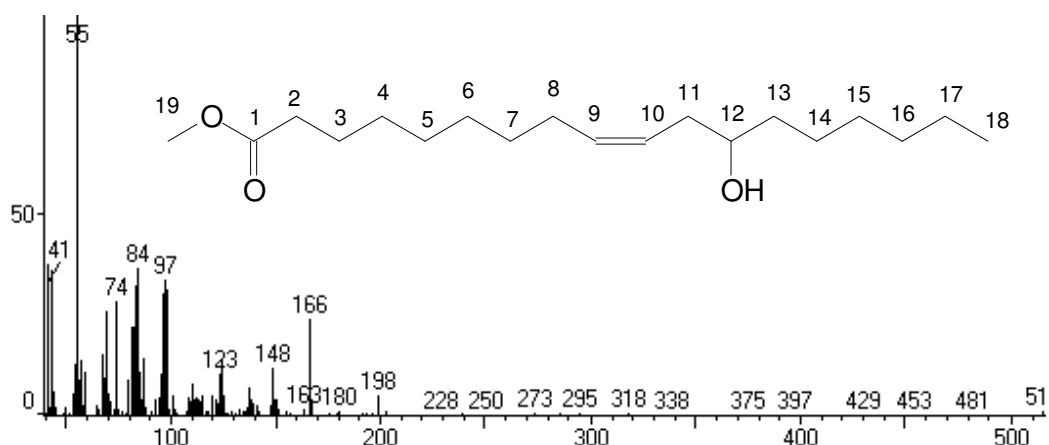


Figura 55 – Espectro de massas do ricinoleato de metila

Analisando os fragmentogramas, observamos que os ésteres graxos saturados exibem um padrão uniforme de fragmentação, enquanto que ésteres graxos insaturados exibem um padrão diferenciado de fragmentação, dependendo de seu grau de insaturação. Ésteres com uma única insaturação, como o oleato de etila e o erucato de etila, apresentam fragmentogramas semelhantes. Entretanto, ésteres poliinsaturados, como o linoleato de etila e linolenato de etila apresentam, fragmentogramas diferenciados. Já o ricinoleato de etila, que é um éster graxo insaturado e hidroxilado, exhibe um padrão de fragmentação característico. Em todos os casos, a variação da parte alcoxila dos ésteres não causa muitas diferenças nos fragmentogramas.

A tabela 12 (página 109) mostra uma relação entre o NC, os sinais mais abundantes nos espectros de massas e a intensidade do sinal gerado pelo íon de MacLafferty. A intensidade deste íon está relacionado com a presença de insaturações nos ésteres graxos.

Tabela 11 – Número de cetanas, principais sinais apresentados no espectro de massas e intensidade do sinal referente ao íon de McLafferty dos ésteres graxos.

Biodiesel	Número de cetanas	Sinais no EM (m/z)	Intensidade do sinal de McLafferty no EM (%)
Palmitato de etila	93,1 ^a	88, 101	100
Estearato de etila	97,7 ^a	88, 101	100
Oleato de etila	67,8 ^a	55,69, e 73	50
Linoleato de etila	39,6 ^a	95, 81 e 67	15
Linolenato de etila	26,7	79,55, 67	5
Ricinoleato de etila	43,8 ^b	55, 84 e 166	30

Fonte: ^aKNOTHE *et alii*, 2005

^bCVENGROS *et alii*, 2006

5.4 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos ésteres graxos saturados possuem padrões bastante similares. Os sinais em 1739 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} indicam a presença da função éster, sendo o sinal em 1739 cm^{-1} correspondente a vibrações de estiramento da ligação C=O e em 1178 cm^{-1} das ligações C–O. Como esperado, o aumento da cadeia carbônica não causa alterações significativas no espectro de infravermelho. Já os espectros de IV dos ésteres poliinsaturados, como o linoleato e linolenato de etila, apresentam um sinal adicional em 3012 cm^{-1} característico do estiramento C–H sp^2 . Os espectros dos ésteres do ácido ricinoléico apresentam um sinal largo em 3456 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação O–H em ligação de hidrogênio intermolecular, oriunda da função álcool desta molécula.

Os espectros de infravermelhos dos ésteres individuais e biodíeseis são encontrados no APÊNDICE D. Os espectros no infravermelho dos biodíeseis apresentam os sinais característicos de ésteres em 1739 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} e um sinal largo em 2920 cm^{-1} correspondente aos carbonos sp^3 da extensa cadeia carbônica. O sinal largo em 3456 cm^{-1} , correspondente ao éster ricinoleato de etila, foi observado somente para os biodíeseis de mamona (BMM, BME, BMP, BMB).

5.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os núcleos de determinados isótopos estão continuamente girando com um momento angular, originando um campo magnético associado ao movimento de uma carga. Se um poderoso campo magnético externo é aplicado ao núcleo e o faz oscilar na faixa de frequência de rádio, o núcleo vai repercutir entre os diferentes níveis de energia quantizados em frequências específicas, absorvendo parte da energia aplicada. Tais mudanças muito pequenas de energia podem ser detectadas. Em compostos orgânicos, o isótopo do hidrogênio, ^1H , exhibe este fenômeno. Considerando que os principais isótopos de carbono, oxigênio e nitrogênio não o fazem, assim a espectroscopia de RMN mais utilizada é a de hidrogênio (RMN de ^1H) (KNOTHE, 2005).

Um dos isótopos menos abundantes naturalmente é o carbono ^{13}C , que também exhibe o fenômeno; porém, a sensibilidade da técnica em relação à espectrometria RMN de ^1H é cerca de 6000 vezes menor, o que requer um maior tempo para análise. Desenvolvimentos em instrumentação e processamento de dados de RMN de ^{13}C têm feito a técnica muito mais acessível e de grande valor para elucidação estrutural, já que todos os átomos de carbono em compostos orgânicos dão sinais distintos, quer estejam ou não estão ligados a hidrogênios.

Para análise de RMN de ^1H as amostras mais comumente estão em solução, o solvente não deverá conter, preferencialmente o isótopo ^1H , como por exemplo, o clorofórmio deuterado que foi usado neste trabalho.

Os deslocamentos químicos, obtidos nos espectros, não são medidos em unidades absolutas, mas são registrados como partes por milhão do campo de ressonância magnética. O tetrametilsilano (TMS) foi adicionado ao solvente como uma referência interna, e no sistema convencional é atribuído o valor arbitrário zero, na chamada escala delta (δ).

A espectroscopia RMN de ^1H vem sendo usada na verificação de identificação de óleos vegetais. Embora diferentes óleos ou gorduras possam ser deliberadamente misturados por razões específicas, a adulteração de óleos de

alto valor com os óleos de menor valor constitui um problema de importância econômica e comercial. Além de analisar as adulterações a técnica de RMN de ^1H , juntamente com outros dados analíticos, pode ser utilizada para avaliar a variedade e a origem geográfica do óleo (SACCO *et al.*, 2000). Mesmo quando não se quantifica os componentes do óleo, as diferenças nos sinais do espectro de RMN de ^1H podem ser utilizadas para distinguir óleos vegetais por inspeção visual (GUILLÉN & RUIZ, 2003).

Outra aplicação da técnica é o acompanhamento reacional (misturas de óleos vegetais com outros compostos graxos). Um exemplo são as reações de transesterificação de um óleo vegetal para os seus ésteres metílicos ou etílicos correspondentes. Neste trabalho, além do estudo visando a correlação de propriedades com a assinatura espectral, o sucesso da reação de preparação dos biodíeseis produzidos pela reação de transesterificação foi avaliado por espectroscopia de RMN de ^1H . Para isto, uma análise inicial verificando o desaparecimento dos sinais em torno de 4,5 a 4,0 ppm (Figura 61, página 113), típicos dos hidrogênios de triglicerídeos, foi o suficiente.

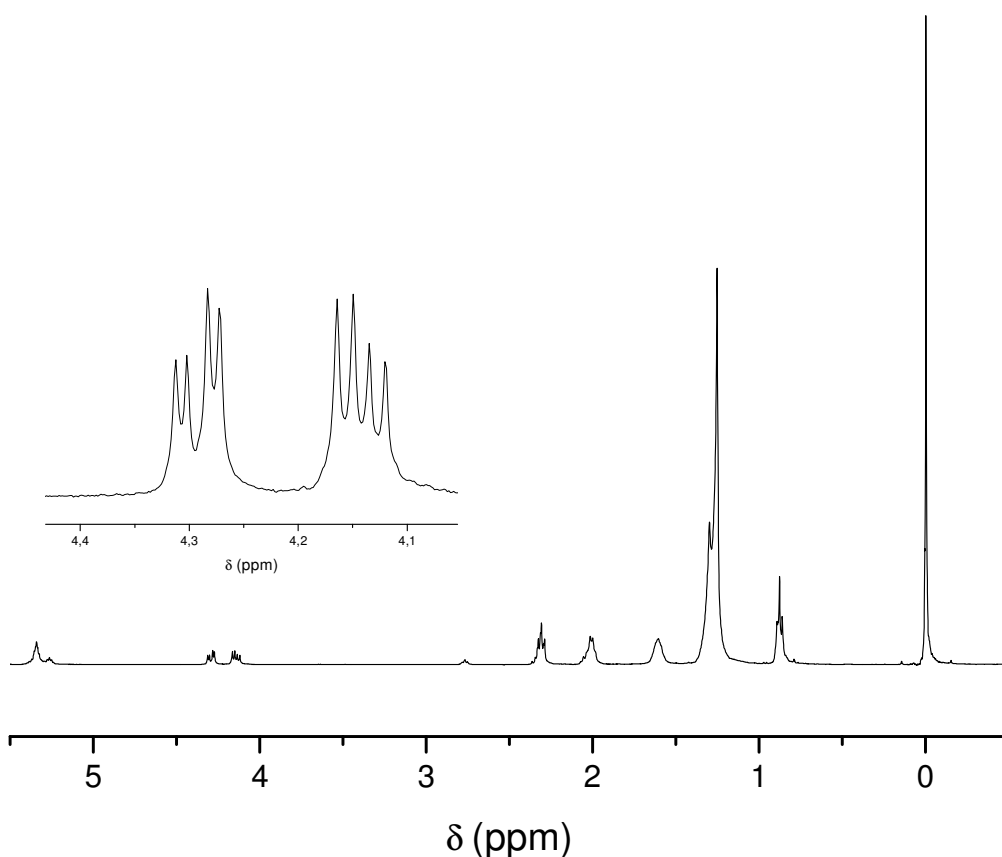


Figura 56 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do óleo de dendê em CDCl_3 .

Para o estudo dos espectros de RMN de ^1H de ésteres de ácidos graxos e biodiéseis dividimo-los em quatro grupos de acordo com o grupamento alcoxila empregado: metílicos, etílicos, propílicos e butílicos.

O espectro do estearato de etila (figura 62, página 114) foi adotado como composto de referência para discussão dos demais espectros de RMN de ^1H . O estearato de etila foi selecionado para esta finalidade, porque muitos resíduos de ácidos graxos comuns na natureza possuem dezoito carbonos na sua cadeia e, portanto, variações na cadeia e as conseqüentes mudanças nos espectros podem ser mais facilmente discutidas.

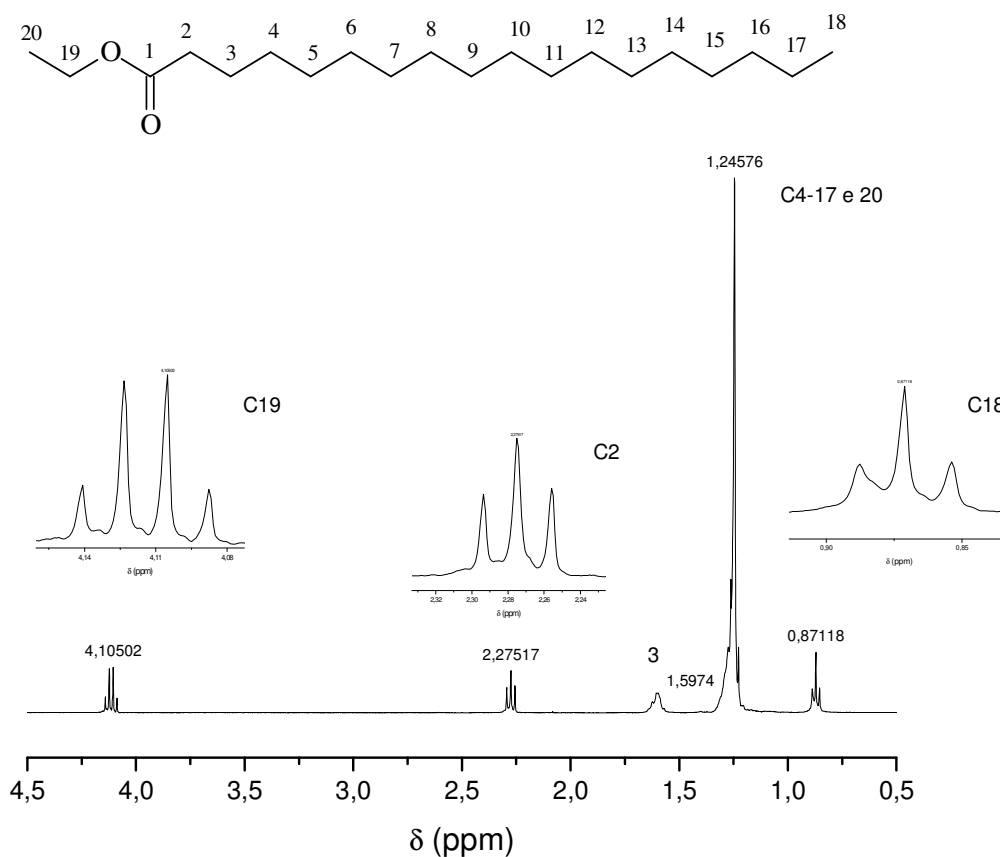


Figura 57 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de etila em CDCl_3 .

Todos os espectros de RMN de ^1H obtidos encontram-se no APÊNDICE E.

5.5.1 Ésteres etílicos

No espectro de estearato de etila (Figura 62), o sinal característico de triglicerídeos, em torno de $\delta = 4,20$ ppm, é substituído por um quarteto em $\delta = 4,10$ ppm, causado pelos hidrogênios carbínicos do grupo etila. Os hidrogênios α -carbonílicos aparecem em $\delta = 2,28$ ppm e os hidrogênios da metila terminal da parte proveniente do ácido em $\delta = 0,87$ ppm. Os hidrogênios β -carbonílicos

aparecem na região $\delta \approx 1,60$ ppm. Os demais hidrogênios são observados como um sinal único de integração muito alta em $\delta = 1,25$ ppm.

Quando a molécula contém uma insaturação, como no caso do oleato de etila (Figura 63), os hidrogênios ligados aos carbonos sp^2 aparecem entre $\delta = 5,54$ e $5,33$ ppm, com integração para dois hidrogênios. Os hidrogênios alílicos se separam dos demais hidrogênios ligados a carbono sp^3 , assim como foi o caso dos α -carbonílicos, e começam a aparecer em $\delta = 2,00$ ppm, com integração para quatro hidrogênios.

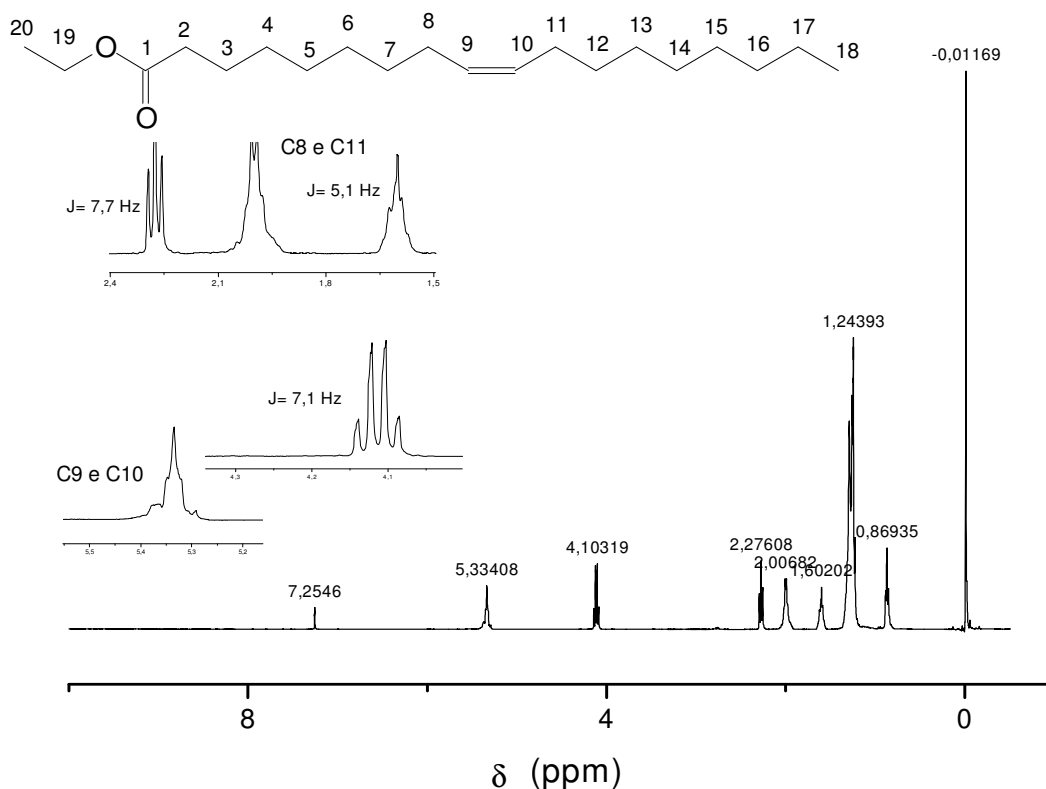


Figura 58 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do oleato de etila em CDCl_3 .

No caso do ricinoleato de etila (Figura 64, página 116), com a inclusão de uma hidroxila na molécula, há o aparecimento de um sinal em $\delta = 3,60$ ppm referente ao novo hidrogênio carbínolico. Também observa-se a separação de mais sinais do que antes compunham o simpleto em $\delta = 1,25$ ppm. Com isto, este

sinal diminui consideravelmente e há o aparecimento de mais sinais entre ele e os hidrogênios α -carbonílicos em $\delta = 2,28$ ppm.

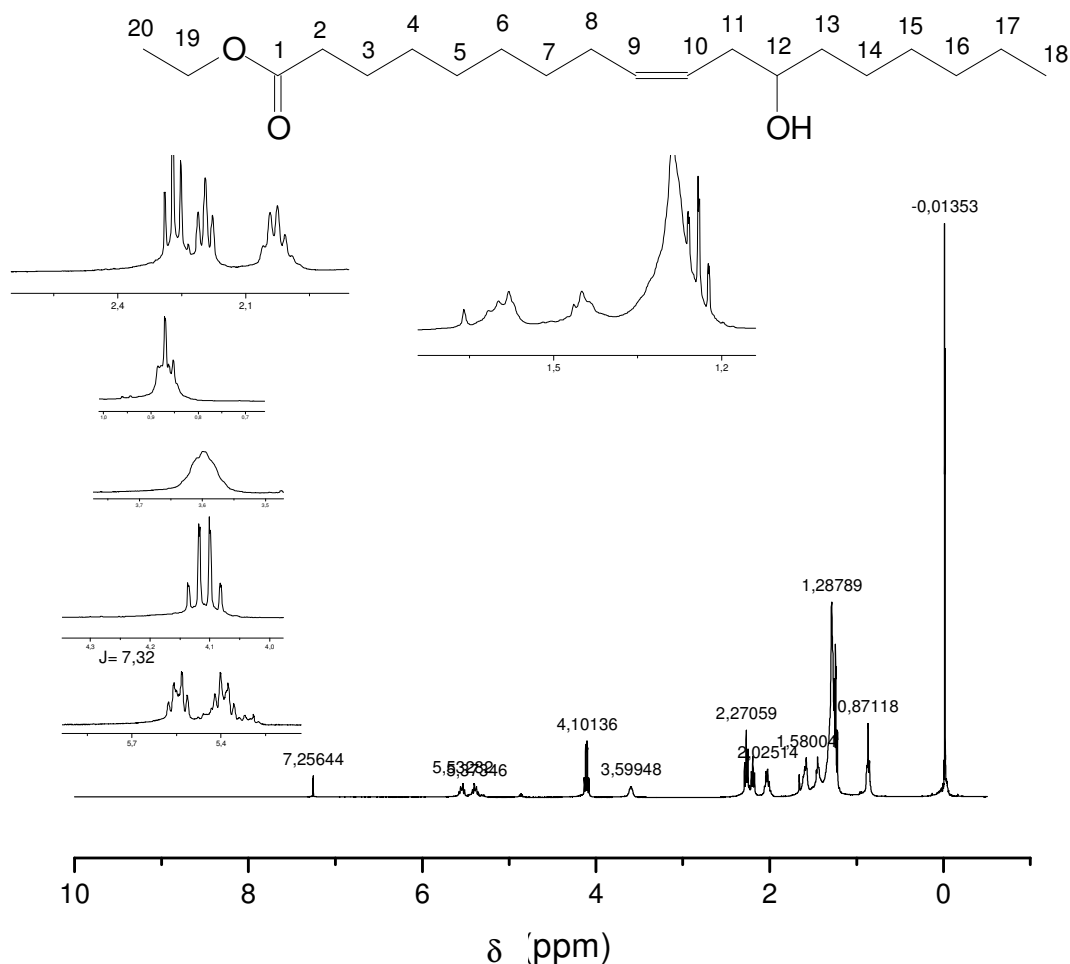


Figura 59 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ricinoleato de etila em CDCl_3 .

Para moléculas poliinsaturadas, observam-se também os sinais dos hidrogênios ligados a carbonos sp^2 em $\delta = 5,54 - 5,33$ ppm. Porém, para duas insaturações, como no caso do linoleato de etila (Figura 65, página 117) a integração do sinal está para quatro hidrogênios e para três insaturações, como o linolenato de etila (Figura 66, página 118), a integração está para seis hidrogênios. Para estas moléculas há o aparecimento de um tripleto em $\delta = 2,72$, devido aos

hidrogênios *bis*-alílicos, sendo que para o linoleato de etila esse sinal integra para dois hidrogênios e para o linolenato de etila, para quatro.

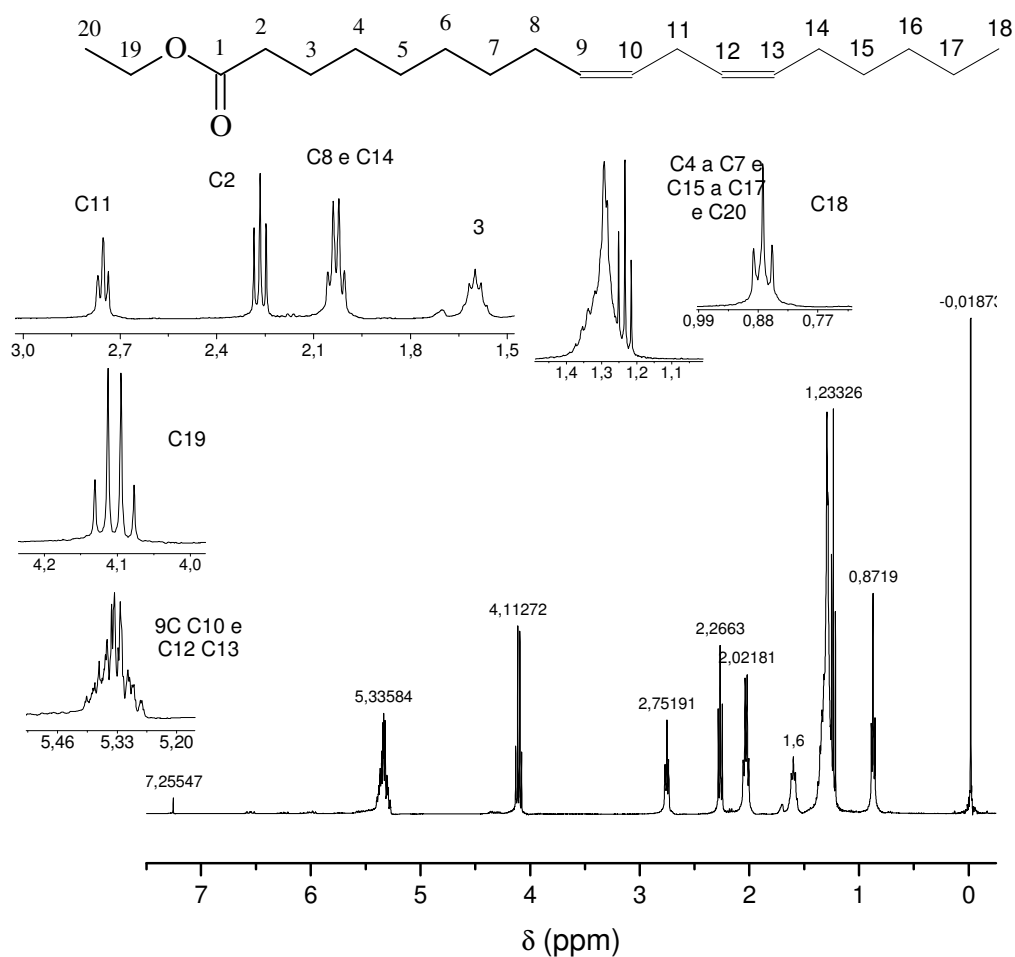


Figura 60 – Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do linoleato de etila em CDCl₃.

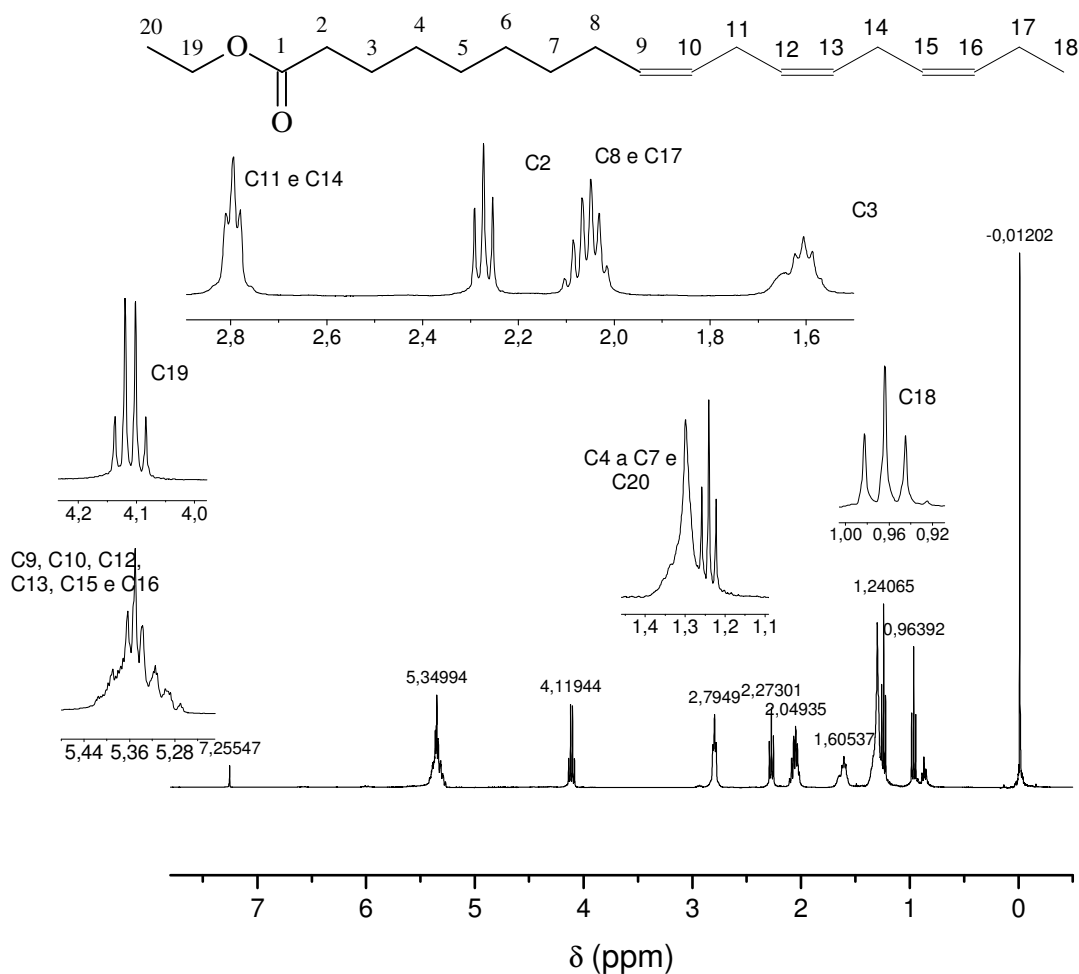


Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do linolenato de etila em CDCl_3 .

É possível através da técnica de RMN de ^1H distinguir a configuração da dupla ligação dos compostos graxos insaturados. As constantes de acoplamento são sensíveis a essa mudança na estrutura das moléculas. Para constantes menores, entre 6 e 15 Hz, a configuração é a *cis*. Para a configuração *trans* são observadas constantes maiores, entre 11 e 18 Hz. Esta diferença é visível no espaçamento dos sinais. Assim, a diferença de deslocamento entre os sinais dos hidrogênios alílicos e os vinílicos são adequados para distinguir os isômeros *cis* e *trans*. Os compostos cujos espectros estão representados nas figuras 63 a 66 possuem ligações duplas na configuração *cis*.

Quando há mudança no valor da integração, e se a integração é suficientemente precisa, o comprimento da cadeia de ésteres graxos pode ser determinada. Para os ésteres derivados de alcoóis diferentes os espectros permanecem similares, entretanto os sinais referentes aos hidrogênios da etoxila são substituídos por sinais referentes ao novo álcool empregado na esterificação.

5.5.2 Ésteres metílicos

Para os ésteres metílicos, o quarteto em 4,10 ppm é substituído por um simpleto em 3,65 ppm, referente aos hidrogênios da metoxila (Figura 67). Os demais sinais permanecem idênticos ao descrito anteriormente.

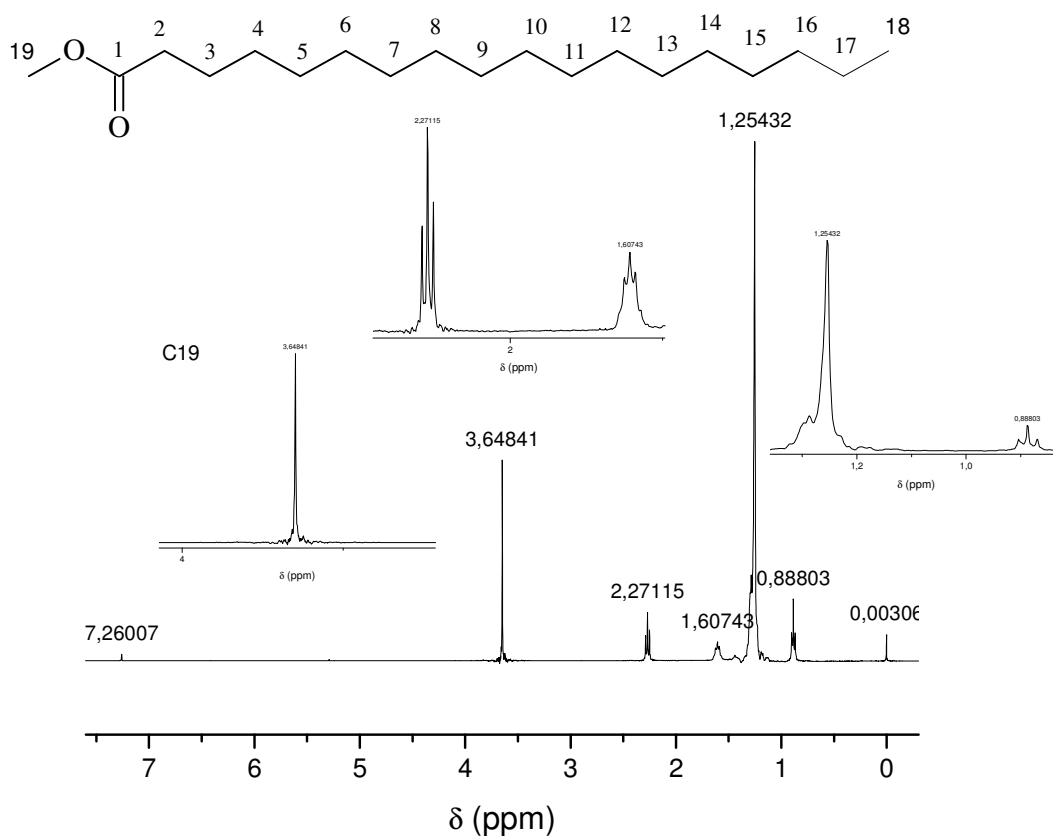


Figura 62 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do estearato de metila em CDCl_3 .

5.5.3 Ésteres de propílicos

Para o estearato de propila (Figura 68), o grupo de hidrogênios carbínicos ligados ao oxigênio do grupo éster é agora um tripleto em aproximadamente $\delta = 4,08$ ppm. O sinal dos hidrogênios ligados ao C₂₀ aparece sobreposto ao sinal referente aos hidrogênios do C₃ em $\delta = 1,60$ ppm, dando-lhe um valor de integração igual a quatro. O sinal da metila do grupo propila (C₂₁), agora mais afastado do oxigênio, aparece em $\delta = 0,91$ ppm, sobreposta com a metila terminal do ácido graxo (C₁₈).

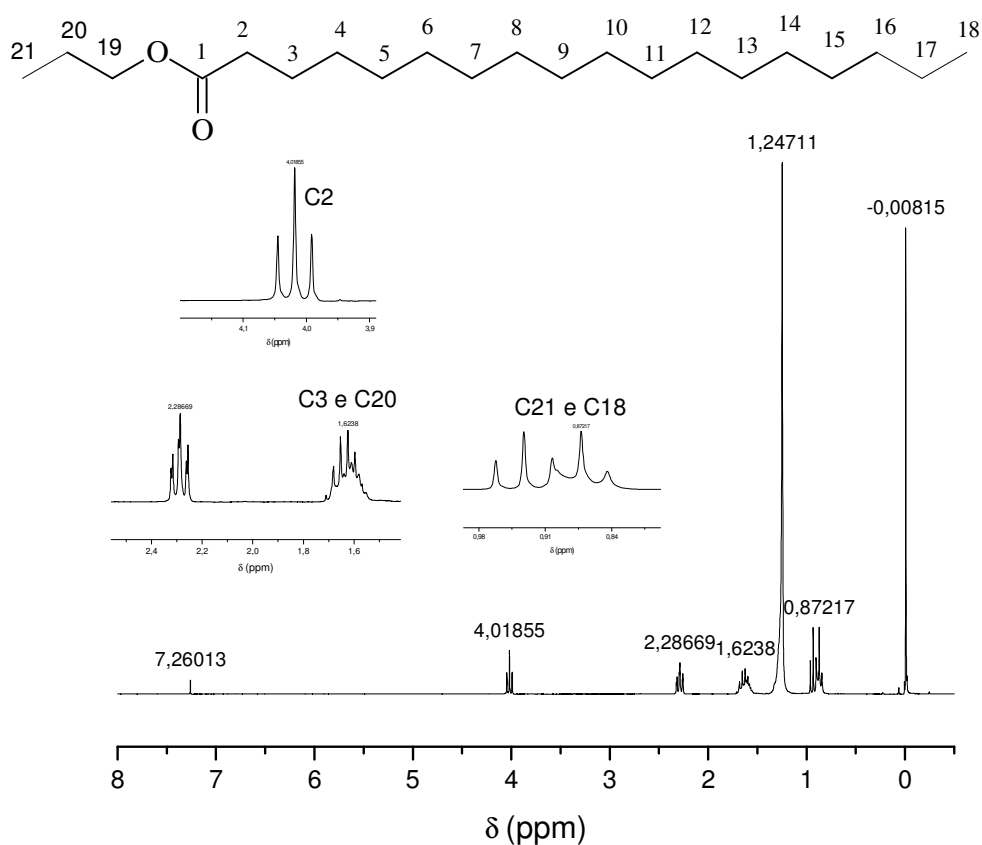


Figura 63 – Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do estearato de propila em CDCl₃.

5.5.4 Ésteres de butílicos

Para o estearato de butila (Figura 69, página 121), um sinal dividido à metila terminal no grupo butóxido é visível em 0,92 ppm, próximo a metila terminal do

ácido graxo. Um sinal adicional está integrado juntamente com os metilenos na cadeia de ácidos graxos em $\delta \approx 1,25$ ppm, referente a um grupo metileno do grupo butóxido (valor de integração teórica 30; 14 CH₂ na cadeia de ácidos graxos mais dois hidrogênios metileno-butílico. Os hidrogênios ligados ao C₂₂ aparecem sobrepostos ao sinal em $\delta = 1,60$ ppm, referente aos hidrogênios C₃.

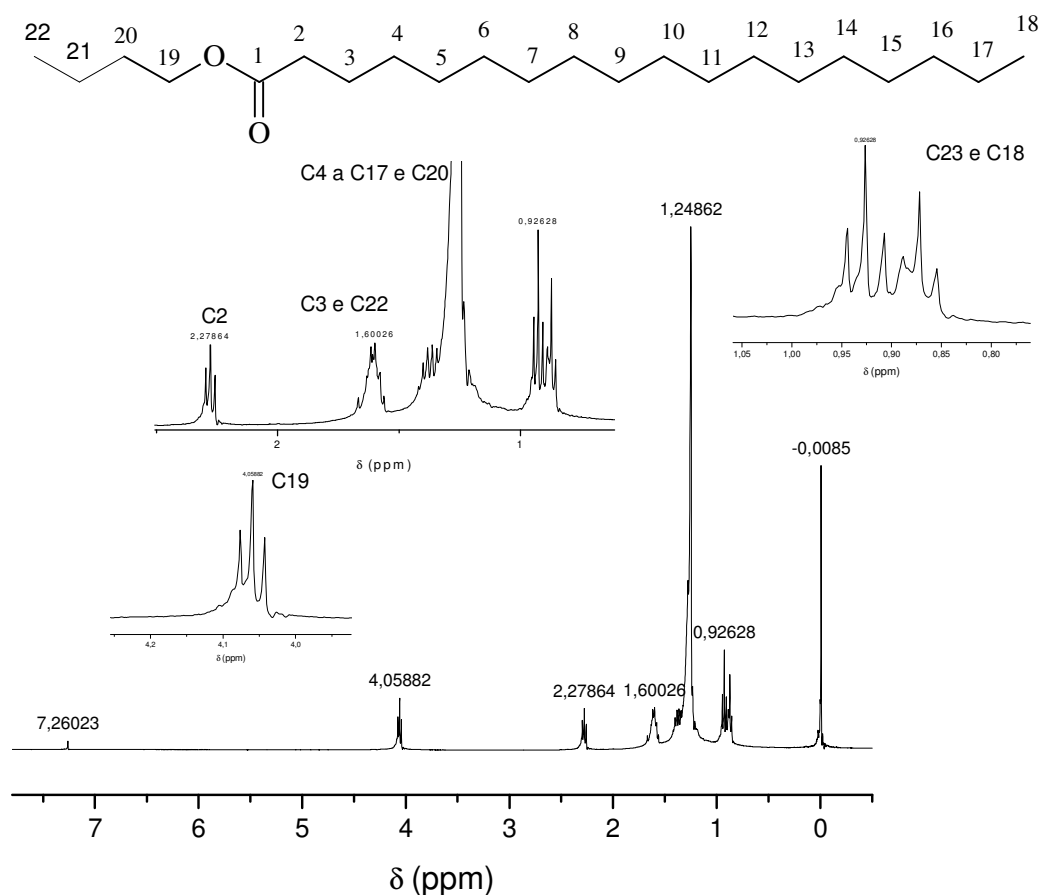


Figura 64 – Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do estearato de butila em CDCl₃.

Os biodíeseis obtidos por transesterificação de óleos também foram submetidos à espectroscopia de RMN de ¹H, sendo que os espectros encontram-se no APÊNDICE E. Os biodíeseis são misturas de ésteres graxos; assim, os sinais presentes no espectro de RMN de ¹H de biodíeseis são resultantes de uma

soma dos espectros de cada éster individualmente, de acordo com a composição do biodiesel.

Assim, a janela espectral pode ser dividida em várias regiões, tanto para os ésteres individuais quanto para os biodieseis. Percebe-se que não há alteração significativa em uma das regiões predeterminadas pela inclusão de um dos grupos pertencentes ao universo que limitamos. O espectro final acaba sendo uma soma de cada uma das várias regiões, sendo possível quantificar uma integração média relativa para cada uma destas regiões. A tabela 13 apresenta as setes regiões nas quais o espectro foi dividido, de acordo com o deslocamento dos hidrogênios.

Tabela 12 – Regiões da janela espectral dos hidrogênios de ésteres graxos

Regiões	Deslocamentos (ppm)	Hidrogênios
A	$\delta = 7,00$ a $4,51$	Vinílico
B	$\delta = 4,50$ a $3,51$	Carbinólico
C	$\delta = 3,50$ a $2,51$	<i>Bis</i> -alílico
D	$\delta = 2,50$ a $2,21$	α -carbonílico
E	$\delta = 2,20$ a $1,61$	Alílico
F	$\delta = 1,60$ a $1,15$	Parafínico
G	$\delta = 1,14$ a $0,50$	Metila terminal

A tabela 14 apresenta os valores de integração, dos biodieseis obtidos por região da janela espectral.

Tabela 13 – Integração relativa dos hidrogênios dos biodieseis dividida nas sete regiões do espectro RMN de ^1H características.

<i>Biodieseis</i>	<i>Região A</i>	<i>Região B</i>	<i>Região C</i>	<i>Região D</i>	<i>Região E</i>	<i>Região F</i>	<i>Região G</i>	<i>Integração normalizada</i>
Miristato de metila	-	3,02	-	2,00	-	22,14	3,00	30,16
Miristato de etila	-	2,00	-	2,00	-	25,14	3,02	32,16
Miristato de propila	-	2,20	-	2,00	-	25,56	6,30	34,06
Miristato de butila	-	1,88	-	2,00	-	28,00	5,86	36,04
Palmitato de metila	-	3,00	-	2,00	-	26,25	3,08	34,33

Palmitato de etila	-	2,00	-	2,00	-	28,52	2,96	35,48
Palmitato de propila	-	1,92	-	2,00	-	28,20	6,10	38,22
Palmitato de butila	-	1,88	-	2,00	-	32,00	5,86	40,04
Estearato de metila	-	3,02	-	2,00	-	30,24	3,00	38,26
Estearato de etila	-	2,02	-	2,00	-	33,38	2,86	40,26
Estearato de propila	-	1,92	-	2,00	-	32,20	6,10	42,22
Estearato de butila	-	2,00	-	2,00	-	34,15	5,90	44,05
Oleato de metila	2,00	2,90	-	2,00	4,04	22,41	3,06	36,41
Oleato de etila	1,96	2,00	-	2,00	3,92	24,56	2,98	37,42
Oleato de propila	2,00	2,02	-	2,00	3,96	24,02	5,92	39,96
Oleato de butila	1,96	1,96	-	2,00	3,86	26,42	6,06	42,26
Ricinoleato de metila	2,12	4,08	-	2,00	3,92	19,90	3,20	35,22
Ricinoleato de etila	1,98	2,89	-	2,00	3,98	25,90	3,08	37,83
Ricinoleato de propila	2,06	3,08	-	2,00	3,92	25,27	6,08	42,27
Ricinoleato de butila	2,00	2,90	-	2,00	4,04	27,35	5,98	44,27
Erucato de etila	2,00	2,00	-	2,00	4,14	35,14	2,82	48,10
Linoleato de etila	3,80	2,00	2,00	2,00	3,82	18,72	2,92	36,26
Linolenato de etila	5,70	2,00	3,68	2,00	3,76	14,04	2,92	34,10
Araquidato de etila	-	7,98	-	2,00	-	38,18	3,00	44,16
Nabo forrageiro etílico	2,32	2,00	0,54	2,00	3,40	28,14	5,24	-
Soja etílico	3,12	2,16	1,26	2,00	3,42	24,40	3,04	-
Soja fritura etílico	0,22	1,96	-	2,00	0,42	20,40	2,46	-
Cambre etílico	2,02	2,00	0,22	2,00	3,72	34,02	6,64	-
Dendê etílico	1,00	1,58	0,06	2,00	2,24	32,06	3,12	-

Manona etílico	0,62	1,34	0,52	3,16	1,94	25,06	3,00	-
Girassol etílico	2,86	2,02	1,38	2,00	4,40	29,25	3,54	
Pinhão manso etílico	4,44	2,00	1,44	2,00	6,48	46,96	6,80	-
Cambre metílico	2,48	3,34	0,98	2,00	3,14	25,46	4,90	-
Dendê metílico	1,66	2,86	0,48	2,00	2,36	23,20	3,60	-
Girassol metílico	2,30	3,00	0,84	2,00	2,88	22,64	3,62	-
Manona metílico	2,40	4,16	-	2,00	1,18	29,6	4,22	-
Nabo forrageiro metílico	3,08	3,20	-	2,00	2,56	25,26	6,30	-
Soja fritura metílico	1,38	3,68	0,01	2,00	2,26	30,86	3,84	-
Girassol propílico	1,54	2,22	0,44	2,00	2,36	29,08	7,48	-
Soja propílico	0,80	1,98	0,22	2,00	1,06	22,68	3,02	-
Manona propílico	1,98	2,22	0,04	2,00	2,30	25,96	6,42	-
Soja fritura butílico	2,12	1,62	0,44	2,00	2,32	24,28	4,38	-
Soja butílico	0,62	0,52	0,02	2,00	1,58	19,78	2,82	-
Mamona butílico	2,06	0,78	-	4,26	2,10	27,20	3,60	-
Cambre butílico	4,61	0,92	3,24	2,00	3,8	29,85	8,08	-

Sinais nas regiões de 2,21 a 2,80 e 4,80 e 6,00 indicam insaturações no biodiesel; logo, ésteres que apresentam sinais nestas regiões apresentam menor número de cetana e maior emissão de NO_x. (KNOTHE *et alii*, 2003). Assim, biodíeseis com alto valor de integração nas regiões A, C e E não são boas opções, devido ao baixo número de cetanas e a baixa estabilidade oxidativa. A estabilidade oxidativa está principalmente relacionada com a região C, que corresponde aos hidrogênios *bis*-alílicos; já que os radicais gerados pela abstração desses hidrogênios geram radicais relativamente mais estáveis. Porém, propriedades como a viscosidade e propriedades à baixa temperatura, como o ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio, são favorecidas.

A tabela 15 apresenta uma comparação entre o número de cetanas e viscosidade com o valor da integração das regiões A, C e E dos espectros de RMN de ¹H. Observamos um decréscimo do NC com o aumento do valor da integração nessas regiões.

Tabela 14 – Número de cetanas, viscosidade e valor da integração nas regiões A, C e E do espectro de RMN de ¹H de ésteres graxos e biodieisesis.

Biodiesel	Número de cetanas	Viscosidade (40 °C, mm ² /s)	Integração nas regiões A, C e E de RMN de ¹ H
Palmitato de etila	93,1 ^a	-	0
Miristato de etila	99,3 ^a	-	0
Estearato de etila	97,7 ^a	-	0
Estearato de metila	92,1 ^a	5,61 ^c	0
Oleato de etila	67,8 ^a	-	5,88
Oleato de metila	59,3 ^a	3,93 ^c	6,04
Linoleato de etila	39,6 ^a	-	9,82
Linolenato de etila	26,7 ^a	-	13,06
Ricinoleato de etila	43,8 ^b	15,44 ^b	5,96
Biodiesel de soja	37,9 ^a	4,40 ^c	7,80
Biodiesel de girassol	37,1 ^a	4,31 ^c	8,64
Biodiesel de dendê	42 ^a	4,50 ^c	3,30
Biodiesel de mamona	43,9 ^b	13,87 ^b	3,08

Fonte: ^aKNOTHE *et alii*, 2005

^bCVENGROS *et alii*, 2006

Os biodieisesis de pinhão manso, soja, nabo forrageiro, girassol, cambre, dendê, mamona e óleo de soja usado em frituras apresentaram uma ordem decrescente de intensidade na integração na região A, o que confirma a maior proporção de insaturados nos biodieisesis de soja, nabo e girassol. Esta tendência na região A é acompanhada de forma semelhante na região E, porém com integração cerca de duas vezes maior que em A, o que melhora a relação sinal ruído além de minimizar os erros de leitura nesta região do espectro. Entretanto, a região E não é uma faixa espectral tão limpa quanto a região A, ou seja, a probabilidade de se encontrar outros hidrogênios não relacionados com o objeto de estudo aqui é maior do que na região A. Na região C, característica dos ésteres

poliinsaturados, os biodíeseis que apresentaram maior integração foram o de soja e o do pinhão manso, respectivamente.

Métodos espectroscópicos, aliados à análise multivariada, têm sido estudados com o objetivo de estabelecer modelos de calibração (ZAGONEL *et alii*, 2004). Um dos objetivos deste trabalho é o fornecimento de dados experimentais de qualidade para criação de bancos de dados que possam ser usados para o desenvolvimento e validação de modelos que descrevem o comportamento e as propriedades dos ésteres de ácidos graxos e suas misturas. Neste contexto, o uso da RMN de ^1H mostrou-se bastante interessante, pois trata-se de um técnica que fornece os dados de uma molécula, ou uma mistura de moléculas, como grupos de spins nucleares de hidrogênio de forma isolada. Assim sendo, mesmo para moléculas mais complexas, percebe-se que um espectro pode ser decomposto em regiões distintas que podem ser somadas de forma ponderada para fornecer o espectro observado. Um fato decorrente desta constatação é a facilidade em se gerar espectros teóricos para uma família inteira de moléculas a partir de alguns dados experimentais como deslocamentos químicos e constantes de acoplamentos para um pequeno número de moléculas pertencentes a esta família. Como exemplo colocamos os espectros de RMN de ^1H teórico e experimental para o linolenato de etila, observados na figura 70, gerado pelo programa gNMR (BUDZELAAR, 2005). Este programa é gratuito e foi desenvolvido na Universidade de Manitoba, Canadá. Apesar de o programa possuir uma capacidade de previsão de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamentos muito aquém de diversos programas comerciais, ele permite ao usuário alterar seletivamente cada um destes dados possibilitando uma sobreposição satisfatória.

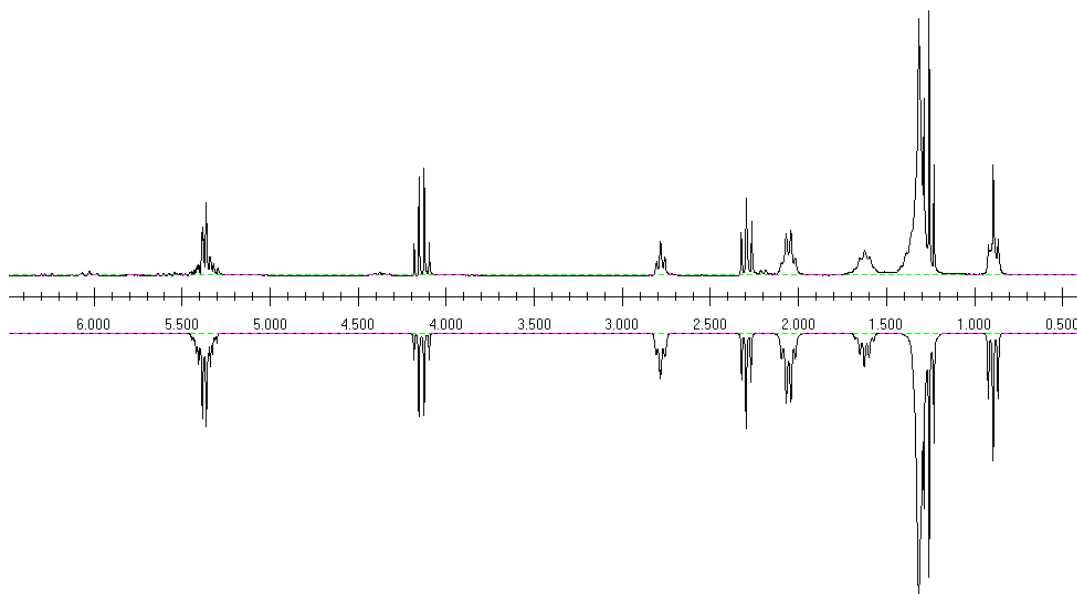


Figura 65 – Espectros de RMN de ^1H para o linolenato de etila. Parte superior: espectro experimental. Parte inferior: espectro teórico.

5.6 Técnicas Fototérmicas

A técnica de Lente Térmica tem como base o aumento da temperatura de uma amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida resulta na geração de calor. Com a incidência do laser com distribuição radial de intensidade sobre a amostra, uma distribuição radial da temperatura é criada na mesma ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica (A), variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade (K) e a difusividade térmica (D). O estudo por técnicas fototérmicas, como a lente térmica, visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em diversos materiais.

Este trabalho sugere o uso da Técnica de Lente Térmica para caracterização do biodiesel. As propriedades térmicas revelam informações importantes dos processos físico-químicos do material.

As difusividades das amostras estudadas estão listadas na tabela 16.

Tabela 15 – Difusividade térmica de biodíeseis e ésteres graxos

Biodíeseis	Difusividade (cm^2/s) $\times 10^{-3}$
Miristato de etila	0,930 \pm 0,004
Palmitato de etila	0,940 \pm 0,002
Estearato de etila	1,050 \pm 0,004
Oleato de etila	0,980 \pm 0,003
Ricinoleato de etila	0,830 \pm 0,002
Erucato de etila	1,290 \pm 0,005
Oleato de etila	0,980 \pm 0,003
Linoleato de etila	1,020 \pm 0,007
Linolenato de etila	0,950 \pm 0,003
Girassol etílico	1,110 \pm 0,005
Soja etílico	1,040 \pm 0,005
Soja fritura etílico	1,120 \pm 0,005
Mamona etílico	1,010 \pm 0,003
Nabo forrageiro etílico	1,040 \pm 0,05
Dendê etílico	0,960 \pm 0,003
Cambre metílico	1,366 \pm 0,007
Cambre etílico	1,001 \pm 0,006
Cambre propílico	1,207 \pm 0,003
Cambre butílico	1,038 \pm 0,003
Nabo forrageiro butílico	1,074 \pm 0,003
Mamona butílico	1,047 \pm 0,005
Girassol butílico	1,062 \pm 0,004
Soja butílico	1,212 \pm 0,006
Soja fritura butílico	1,177 \pm 0,005

Os ésteres com maiores pesos moleculares foram os que apresentaram maior difusividade térmica, ou seja, há uma tendência no aumento da difusividade

com o aumento do número de carbonos para os ésteres etílicos graxos. Para ésteres com mesmo número de carbonos, mas com diferentes graus de insaturação, notamos uma tendência do aumento do valor da difusividade térmica com a diminuição do grau de insaturação, exceto para o linoleato de etila, sendo justamente esta a medida com maior erro. Para os biodíeseis de cambre transesterificados com alcoóis lineares com diferentes números de carbonos não se observou correlação entre o tamanho da parte alcóxila com a difusividade.

As equações que regem o sinal fotopiroelétrico (amplitude e fase) como funções da freqüência de modulação são obtidas resolvendo-se as equações de difusão do calor para condições de contorno e propriedades ópticas e térmicas de sensores e amostra específicas de cada caso.

No espectrômetro fotopiroelétrico há dois modos (canais) pelos quais as informações são transferidas da amostra para o sensor: transferência via canal térmico e transferência via canal óptico. O canal térmico consiste na absorção de radiação no interior da amostra e transmissão dessas informações via ondas térmicas, enquanto o canal óptico consiste na penetração de radiação através da amostra e absorção, pelo detector, da parte transmitida. A configuração inversa da espectroscopia PPE ou IPPE pode ser observada na figura 72.

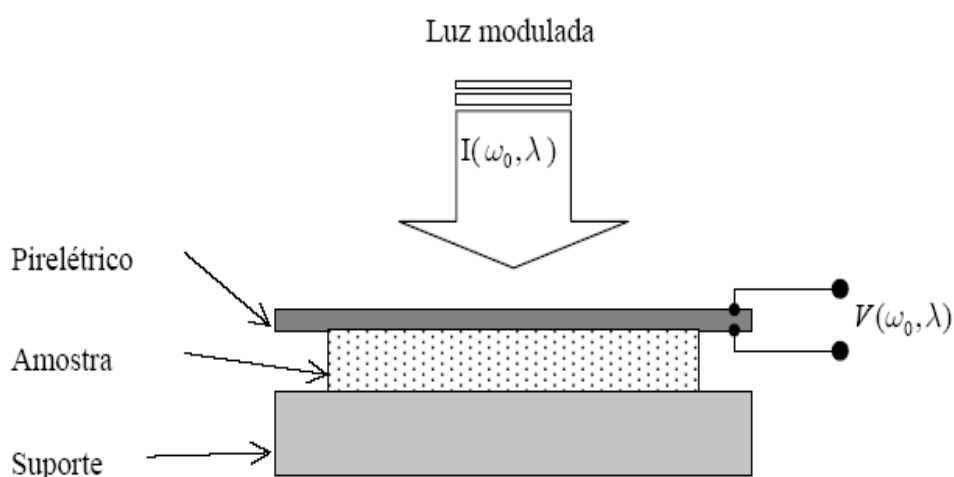


Figura 66 - Configuração IPPE para a espectroscopia fotopiroelétrica de materiais graxos.

A tabela 17 mostra as propriedades encontradas através das técnicas fototérmicas para biodíeseis etílicos e óleos.

Tabela 16 - Propriedade térmica de biodíeseis etílicos e de óleos

Amostra	D (cm^2/s) $\times 10^{-3}$	ϵ ($\text{Ws}^{1/2}/\text{cm}^2\text{K}$) $\times 10^{-2}$	K (WKcm) $\times 10^{-3}$	ρc ($\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$)	Absorção (nm)
Óleo de girassol	1,21±0,01	5,47 ±0,030	1,822±0,011	1,972±0,028	0,677
Óleo de soja	1,11±0,007	5,79± 0,010	1,881±0,004	1,673±0,036	0,304
Óleo de mamona	1,04±0,005	6,13 ± 0,025	1,996±0,004	1,883±0,011	0,818
Óleo de nabo ^a	1,07 ± 0,06	6,15 ± 0,04	2,010 ± 0,02	1,885±0,056	0,473
Óleo de nabo ^b	1,04 0± 0,05	5,90 ± 0,03	1,900 ± 0,01	1,782±0,010	0,350
Óleo de fritura	1,22±0,01	6,03 ± 0,014	1,929±0,002	1,783±0,010	1,613
Óleo de dendê	1,27±0,004	5,50 ± 0,016	2,137±0,004	1,555±0,085	16,235
Biodiesel de girassol	1,11±0,005	5,34 ± 0,017	1,763±0,007	1,617±0,020	0,226
Biodiesel de soja	1,04±0,005	5,09 ± 0,011	1,614±0,002	1,858±0,011	0,124
Biodiesel de mamona	1,01±0,003	5,83 ± 0,017	1,759±0,005	1,933±0,016	0,381
Biodiesel de nabo	1,06±0,004	6,05 ± 0,008	1,970±0,004	1,806±0,045	0,246
Biodiesel de fritura	1,12±0,005	5,39 ± 0,008	1,775±0,002	1,606±0,048	0,206
Biodiesel de dendê	0,960±0,003	5,23 ± 0,015	1,629±0,003	1,759±0,078	15,287

Legenda:

- (a) Amostra com 23% de ácidos graxos livres.
 (b) Amostra com 1,3% de ácidos graxos livres.

A análise dos dados mostra que todos os parâmetros térmicos são maiores para os óleos do que para seus respectivos biodíeseis. A técnica fotopirolétrica mostrou-se sensível o suficiente para detectar uma diferença da composição química das amostras. A amostra com alto teor de ácidos graxos livres mostrou um comportamento e um ϵ diferente do conjunto. Verificamos através da tabela 17 que as amostras de óleo apresentam maior difusividade que o biodiesel exceto o óleo de fritura oriundo da soja. Uma hipótese para este resultado seria que o óleo de fritura já sofreu certa degradação e contém impurezas, isto poderia estar influenciando no valor da difusividade. Foi observado um alto valor de absorção do óleo e biodiesel de dendê devido a coloração característica deste, resultante da presença de carotenos e licopenos, esses compostos não forma detectados por

cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas pois apresentam alto peso molecular e provavelmente não foram vaporizados quando injetados na coluna cromatográfica. Estes resultados sugerem que a técnica poderia ser empregada na determinação da origem dos biodiéseis, além da quantificação de ácidos graxos livres.

A tabela 18 mostra as propriedades encontradas para ésteres graxos etílicos.

Tabela 17 - Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel

Amostra	D (cm^2/s) $\times 10^{-3}$	ϵ ($\text{Ws}^{1/2}/\text{cm}^2\text{K}$) $\times 10^{-2}$	K (WKcm) $\times 10^{-3}$	ρc ($\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$)
Ricinoleato de etila	0,830 ± 0,002	5,50 ± 0,033	1,584±0,002	1,909±0,007
Miristato de etila	0,930 ± 0,004	4,79 ± 0,014	1,460±0,003	1,571±0,011
Palmitato de etila	0,940 ± 0,002	5,05 ± 0,039	1,548±0,002	1,647±0,006
Linolenato de etila	0,950 ± 0,003	5,20 ± 0,020	1,602±0,002	1,687±0,007
Oleato de etila	0,980 ± 0,003	5,20 ± 0,015	1,627±0,002	1,661±0,007
Linoleato de etila	1,020 ± 0,007	5,33 ± 0,015	1,702±0,006	1,669±0,018
Estearato de etila	1,050 ± 0,004	4,82 ± 0,025	1,561±0,003	1,487±0,009
Erucato de etila	1,290 ± 0,005	9,53± 0,025	3,422±0,007	2,653±0,015

O erucato de etila foi o éster que apresentou a maior efusividade térmica. Isto pode ser atribuído, como no caso da difusividade, ao maior tamanho da cadeia carbônica. Entretanto, a efusividade não varia como a difusividade com relação ao número de átomos de carbono na cadeia, a condutividade térmica também é maior para este éster. O miristato de etila, éster com menor número de átomos de carbono, apresenta os menores valores de difusividade, efusividade e condutividade. Quanto aos ésteres estearato, oleato, linoleato e linolenato, que apresentam o mesmo número de carbonos mas diferentes graus de insaturação, a difusividade e a efusividade tendem a diminuir com o aumento do grau de insaturação, já a condutividade aumenta.

Como as propriedades térmicas aqui relacionadas, tendem a variar com o número de átomos de carbono que a molécula apresenta e com o grau de

insaturação, podemos correlacionar tais propriedades com as assinaturas espectrais obtidas dos ésteres graxos. Assim ésteres que apresentam sinais nas regiões de hidrogênios vinílicos e alílicos tendem a ter menores valores de difusividade e efusividade, que os ésteres saturados que não apresentam sinais nestas regiões. Os ésteres que além de apresentar sinais vinílicos e alílicos apresentem também sinais *bis*-alílicos terão valores de difusividade e efusividade ainda menores. Já com a condutividade térmica ocorrerá o inverso, a existência destes sinais característicos de ésteres mono e poliinsaturados, aumentará o valor da condutividade térmica.

5.7 Calorimetria exploratória diferencial

A técnica de Calorimetria exploratória diferencial (DSC de inglês *Differential scanning calorimetry*) tem sido utilizada para determinar propriedades de biodíeseis à baixa temperatura (LANG *et alii*, 2001)

Os ésteres de ácidos graxos tais como os ésteres metílicos do ácido palmítico, esteárico, oléico, etc. são miscíveis entre si à temperatura ambiente e não mostram nenhuma alteração visível quando misturados. No entanto, a cristalização ou a transição polimórfica (mudança da geometria molecular para um estado de menor energia) dos ésteres graxos varia de um para outro dependendo da temperatura e a quantidade necessária de calor a ser fornecido, o que é possível monitorar através na técnica de DSC. É relatada na literatura que a entalpia de cristalização dos triglicerídeos pode ser medida utilizando DSC (SMALL, 1986).

Um termograma de DSC típico de biodiesel é mostrado na figura 75 e composições de ácidos graxos dos biodíeseis são apresentados na Tabela 8, na página 92. A curva na figura 75 é uma curva de refrigeração e as transições exotérmicas. Os termogramas dos óleos e biodíeseis estudados podem ser encontrados no APÊNDICE F.

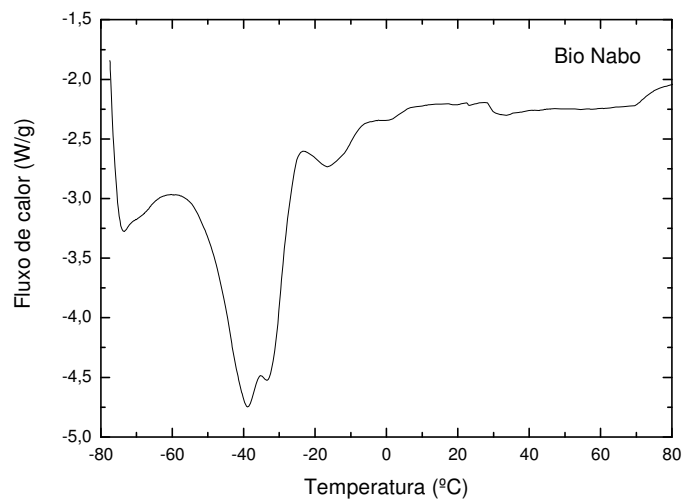


Figura 67 - Curva de DSC para o biodiesel de nabo forrageiro com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min⁻¹).

O sinal em -33,4°C é resultado da cristalização exotérmica de ésteres graxos insaturados. Estes ésteres correspondem a 84,31% do total da composição do biodiesel de nabo forrageiro. Os ésteres insaturados têm uma temperatura de cristalização mais baixa do que os ésteres saturados. Isto ocorre porque eles têm diferentes conformações tridimensionais. Os ésteres saturados são moléculas lineares com energia conformacional mínima e existe atração intermolecular (forças de van der Waals) entre as moléculas que são máximas quando estas estão completamente estendidas (NORRIS, 2007). A figura 76 mostra o termograma para o biodiesel de dendê, mais rico em ésteres saturados o sinal principal é em 10°C.

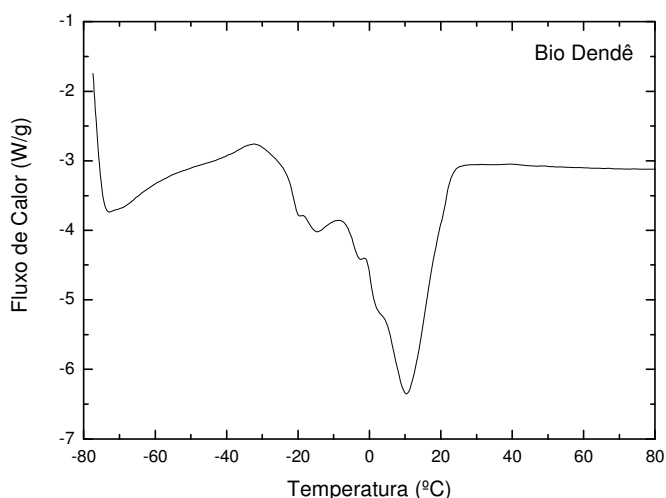


Figura 68 - Curvas de DSC para o biodiesel de dendê com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min⁻¹).

Ao contrário dos ésteres saturados, os ésteres insaturados especialmente os que têm conformação *cis*, são moléculas que tem interações intermoleculares mais fracas e, portanto, se cristalizam em uma temperatura mais baixa. Além da geometria assumida na configuração *cis* que proporcina um dobra de cerca de 30° na molécula que impede o rearranjo das moléculas e o empacotamento. Isto explica o fato da cristalização exotérmica de ésteres graxos poliinsaturados ocorrer em uma temperatura mais baixa. Estas observações são consistentes com os relatados na literatura em que temperatura de cristalização de compostos saturados é maior do que o de compostos insaturados (LANG *et alii*, 2001).

A literatura sugere que a temperatura de cristalização de ésteres lineares de cadeia longa diminui com o aumento do comprimento da cadeia de carbono se o número de ligações duplas for o mesmo (LEE *et alii*, 1995). Lee e colaboradores relataram que os ésteres de cadeia ramificada têm menor temperatura de cristalização do que os ésteres de cadeia linear. Um estudo detalhado é ainda necessário para adquirir um melhor entendimento sobre estes fenômenos.

As temperaturas de transição dos óleos e biodíeseis produzidos a partir do correspondente óleo são próximas, exceto para o óleo e biodiesel de mamona

(Figura 77) isto pode ser explicado devido à presença da hidroxila na cadeia do resíduo de ácido ricinoléico. No óleo estes resíduos estão ligados a uma molécula de glicerol (triglicerídeos), aproximando essas hidroxilas o que favoreceria a formação de ligações de hidrogênio o que não ocorre após a transesterificação.

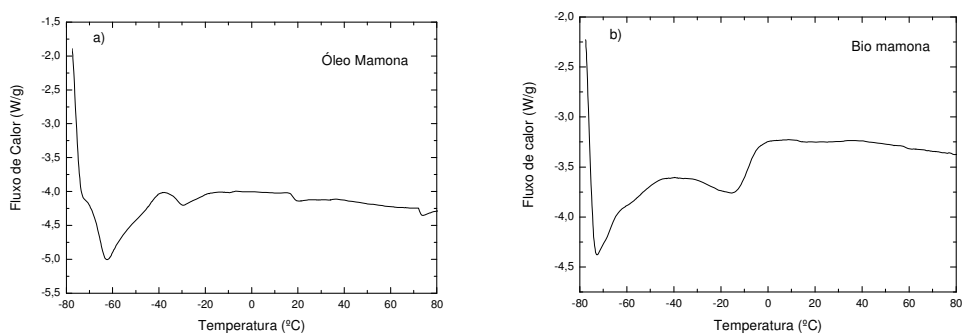


Figura 69 - Curva de DSC a) para o óleo de mamona b) para o biodiesel de mamona com temperatura variando de +80 a -80 °C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min⁻¹).

Para determinar a capacidade calorífica (C_p) do biodiesel e do óleo foram necessárias três corridas sucessivas, nas mesmas condições experimentais. A primeira corrida com os dois cadinhos vazios, a segunda com a safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e terceira com a amostra. A figura 78 mostra as curvas de DSC obtidas entre as temperaturas de 80 e -80 °C escolhidas para os experimentos.

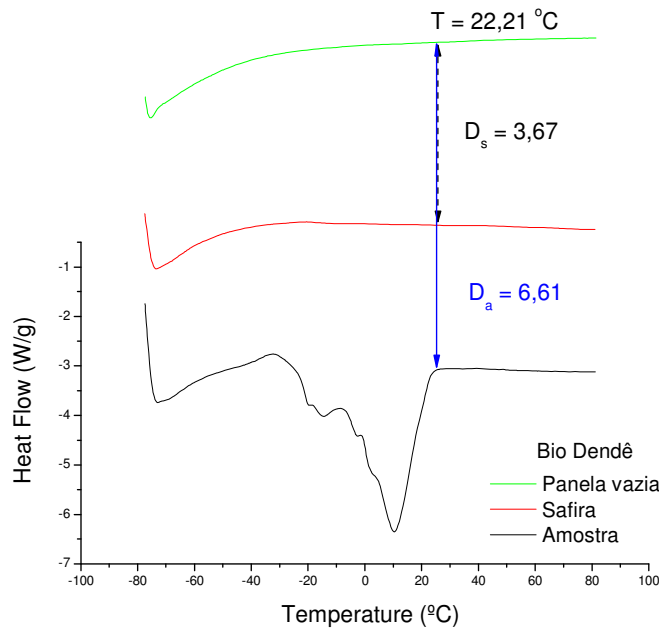


Figura 70 - Curvas de DSC para o biodiesel dendê com temperatura variando de +80 a -80°C em atmosfera inerte (taxa de resfriamento 10°C.min⁻¹).

Para o cálculo do C_p determinamos:

D_s = distância entre a panela vazia e a safira (linha pontilhada)

m_s = massa da safira (padrão)

C_{ps} = capacidade calorífica da safira

D_a = distância entre a panela vazia e a amostra

m_a = massa da amostra

C_{pa} = capacidade calorífica da amostra

A equação geral usada para a determinação do C_p

$$\frac{D_s}{D_a} = \frac{m_s C_{ps}}{m_a C_{pa}} \longrightarrow \frac{D_s}{D_a} = \frac{m_s C_{ps}}{m_a C_{pa}} \longrightarrow C_{pa} = \frac{D_a m_s C_{ps}}{D_s m_a}$$

Para exemplificar, adotamos como base o cálculo de C_p para o biodiesel dendê, na temperatura 26,21°C. A capacidade calorífica da safira (C_p) foi obtida através da tabela 19, de acordo com a temperatura escolhida para o cálculo. É bom ressaltar que procurou-se escolher duas temperaturas próximas de 26°C e 37°C. A massa da safira é padrão, 22,7 mg.

Tabela 18 – Valores de Cp da Safira

Sapphire Cp Values

Aluminum Oxide Specific Heat Capacity*					
°C	J/g°C	°C	J/g°C	°C	J/g°C
-143.15	0.2349	66.85	0.8556	286.85	1.0819
-133.15	0.2739	76.85	0.8721	296.85	1.0877
-123.15	0.3133	86.85	0.8878	306.85	1.0934
-113.15	0.3525	96.85	0.9027	316.85	1.0988
-103.15	0.3912	106.85	0.9168	326.85	1.1040
-93.15	0.4290	116.85	0.9302	336.85	1.1090
-83.15	0.4659	126.85	0.9429	346.85	1.1138
-73.15	0.5014	136.85	0.9550	356.85	1.1184
-63.15	0.5356	146.85	0.9666	366.85	1.1228
-53.15	0.5684	156.85	0.9775	376.85	1.1272
-43.15	0.5996	166.85	0.9879	386.85	1.1313
-33.15	0.6294	176.85	0.9975	396.85	1.1353
-23.15	0.6577	186.85	1.0074	406.85	1.1393
-13.15	0.6846	196.85	1.0164	416.85	1.1431
-3.15	0.7102	206.85	1.0250	426.85	1.1467
6.85	0.7344	216.85	1.0332	446.85	1.1538
16.85	0.7574	226.85	1.0411	466.85	1.1605
26.85	0.7792	236.85	1.0486	486.85	1.1667
36.85	0.7999	246.85	1.0559	506.85	1.1727
46.85	0.8194	256.85	1.0628	526.85	1.1784
56.85	0.8380	276.85	1.0758	546.85	1.1839

*Taken from ASTM E1269, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry, which references Archer, D.G., J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.22, No. 6, pp. 1441-1453.

Resolvendo a equação

Dados:

$D_a = 3,67$ (gráfico ao lado)

$m_s = 22,7$ mg

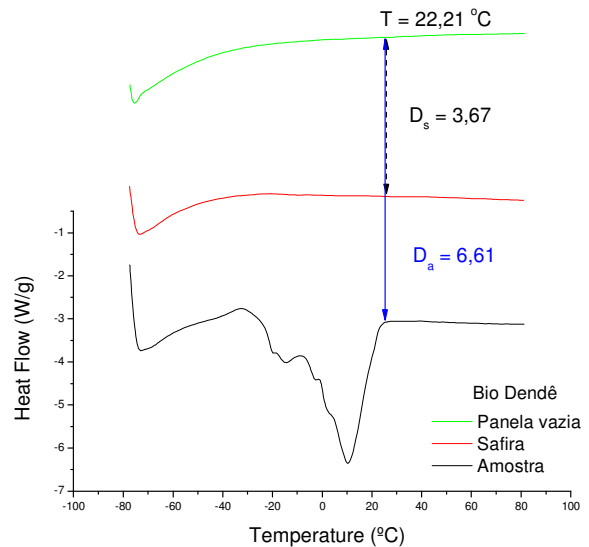
$Cp_s = 0,78$ J/°C (tabela 19)

$D_s = 6,61$ (gráfico ao lado)

$m_a = 13,24$ mg

$$Cp_a = \frac{D_a m_s Cp_s}{D_s m_a}$$

$$Cp_a = \frac{6,61 \cdot 22,7 \cdot 0,78}{3,67 \cdot 13,24} = 2,4 \text{ J/°C}$$



Como nos cálculos a capacidade calorífica (C_p) já está por unidade de massa esse valor é correspondente ao calor específico (C_s). Os demais valores calculados de C_s estão na tabela 20 abaixo.

Tabela 19– Capacidade calorífica (C_p em J/°C) de biodíeseis e óleos determinada próximo às temperaturas 26,85 e 36,85 °C. Medidas realizados com o padrão safira (α -Al₂O₃, m = 22,7 mg).

	T/°C	Massa (mg)	C_s (Bio)	T/°C	Massa (mg)	C_s (Óleo)
Dendê	26,21	13,24	2,40	26,64	14,74	2,25
	36,58		2,42	36,91		2,30
Fritura	26,64	9,14	2,75	26,85	8,34	2,39
	36,43		2,80	37,10		2,36
Girassol	26,93	12,99	2,28	26,74	8,70	2,67
	36,77		2,30	36,58		2,71
Mamona	26,41	14,36	2,16	27,03	20,89	1,85
	36,58		2,20	37,01		1,88
Nabo	26,64	8,48	3,00	26,69	14,0	2,27
	36,68		3,15	36,68		2,30
Soja	26,75	8,86	3,12	27,03	21,16	1,65
	36,78		3,16	36,77		1,70

5.7.1 Comparação entre as técnicas fototérmica e calorimétrica exploratória diferencial

A comparação entre a PPE a DSC foi descrita por Dadarlat *et al* (1996) num estudo sobre a transição de fase (fusão) de ácidos graxos livres. Dadarlat e colaboradores mostraram que os dois métodos são complementares, a DSC fornece informações sobre a temperatura de fusão e o comportamento da temperatura das propriedades térmicas próximas a região de fusão. Enquanto a PPE fornece informações sobre a quantidade e o sinal de calor latente envolvido no processo de transição de fase.

Através das equações abaixo correlacionamos as variáveis obtidas experimentalmente através das técnicas LT, FPP e DSC.

$$k = \varepsilon\sqrt{D}$$

$$c_s = \frac{\varepsilon}{\rho\sqrt{D}}$$

Onde k é a condutividade térmica, ε é a efusividade, D é a difusividade térmica, ρ a densidade e c_s o calor específico.

O produto ρc comumente chamado de capacidade calorífica volumétrica, mede a capacidade do material armazenar energia térmica. Na análise de transferência de calor a razão entre a condutividade térmica e o ρc é difusividade térmica (D).

$$D = \frac{k}{\rho c}$$

A difusividade expressa a capacidade do material conduzir energia térmica em relação a sua capacidade de armazená-la. Materiais com elevados valores de D responderão rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas,

A difusividade térmica é a propriedade de transporte que controla um processo de transferência de calor por condução em regime transiente.

A difusividade térmica foi obtida através da técnica de lente térmica, a efusividade por meio da espectrometria fotopiroelétrica, o calor específico por calorimetria exploratória diferencial e a densidade por medida direta de massa e volume com temperatura controlada em 26 °C, mesma temperatura usada para cálculos do C_s . Temos então a leitura de todas as variáveis das equações. A tabela 21 mostra os valores experimentais encontrados em cada técnica para os óleos vegetais e seus respectivos biodíesels etílicos.

Tabela 20 – Difusividade térmica, efusividade térmica, calor específico, densidade de óleos vegetais e biodíesels etílicos.

Amostras	$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-3})$	$\epsilon (W \cdot \sqrt{s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot K^{-1} \cdot 10^{-2})$	$c_s (J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$	$\rho (g \cdot \text{cm}^{-3})$
Óleo de mamona	1,00±0,006	6,13±0,15	1,88	0,9978
Biodiesel mamona	0,98±0,004	5,83±0,10	2,14	0,9027
Óleo soja	1,11±0,007	5,79±0,06	1,70	0,9242
Biodiesel soja	1,04±0,005	5,09±0,06	3,12	0,8035
Óleo dendê	1,27±0,004	5,50±0,09	2,25	0,9130
Biodiesel dendê	0,96±0,003	5,23±0,08	2,40	0,8048
Óleo fritura	1,22±0,01	6,03±0,08	2,39	0,9019
Biodiesel fritura	1,12±0,005	5,39±0,04	2,75	0,8269
Óleo girassol	1,21±0,01	5,47±0,16	2,67	0,9290
Biodiesel girassol	1,11±0,005	5,34±0,09	2,28	0,8016
Óleo nabo forrageiro corrigido	1,04±0,005	5,90±0,03	2,27	0,8799
Biodiesel nabo forrageiro corrigido	1,01±0,003	5,71±0,07	3,00	0,8275

Através das técnicas fototérmicas podemos determinar pela equação 2 (página 62) o ρc , que é a densidade multiplicada pelo o calor específico. A densidade e o calor específico foram determinados experimentalmente, utilizando um picnomêtro e a técnica de DSC, respectivamente. A tabela 22 apresenta os valores de ρc obtido pelas técnicas fototérmicas e o valor determinado por DSC.

Tabela 21 – A grandeza ρc calculada por meio das técnicas fototérmicas e pela DSC.

	ρc fototérmico	ρc DSC	Δ
Óleo de mamona	1,88	1,88	0,00
Biodiesel de mamona	1,93	1,96	0,03
Óleo de soja	1,67	1,57	-0,10
Biodiesel de soja	1,86	2,51	0,65
Óleo de dendê	1,55	2,05	0,50
Biodiesel de dendê	1,75	1,93	0,18
Óleo de fritura	1,78	2,15	0,37
Biodiesel de fritura	1,61	2,27	0,66
Óleo de girassol	1,97	2,48	0,51
Biodiesel de girassol	1,62	1,82	0,20
Óleo de nabo forrageiro corrigido	1,88	1,99	0,11
Biodiesel de nabo forrageiro corrigido	1,80	2,48	0,68

O erro para duas medidas é na segunda casa decimal. Comparando as técnicas vemos que as diferenças variam cerca de 0,1 unidade exceto para o biodiesel de soja. Este biodiesel apresentou um valor de c_s muito alto.

Para o biodiesel de mamona as medidas só diferem a partir da terceira casa decimal o que está dentro do erro. Para o óleo de mamona e óleo de soja, o óleo de nabo forrageiro, o biodiesel de dendê e de girassol observamos uma correlação razoável dos dados. O óleo de soja e dendê o biodiesel de nabo forrageiro corrigido e de fritura apresentaram uma grande discrepância entre os dados. O óleo e biodiesel de dendê apresentaram uma composição diferente do conjunto de amostras, apresentando uma alta absorção na técnica de lente térmica. Devido a presença de carotenos e licopenos em sua composição que dá a este óleo e seus derivados uma coloração característica.

6 CONCLUSÃO

Os biodíeseis e ésteres foram obtidos com rendimentos variando de 68% a 98%, sendo que com o aumento da cadeia do álcool ou haleto empregado o rendimento diminuiu. Os ésteres apresentaram elevados graus de pureza e, através dos espectros obtidos, concluiu-se que não houve reações colaterais que alteraram suas identidades. Os biodíeseis com maior proporção de insaturados foram os de soja e nabo forrageiro.

As informações obtidas por RMN de ^1H , EM e IV permitiram obter um banco de dados experimentais de qualidade para validação e uma futura formulação de modelos teóricos capazes preverem propriedades de combustíveis. A partir das técnicas fototérmicas e de calorimetria exploratória diferencial também foi possível obter as propriedades térmicas (efusividade, difusividade, condutividade térmica e calor específico) de biodíeseis. As propriedades térmicas estudadas neste trabalho também poderiam ser utilizadas como um parâmetro para caracterização de biodíeseis futuramente.

A análise dos espectros mostrou que não há diferenciação acentuada entre as assinaturas espectrais na região do infravermelho. Entretanto, as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massas mostraram grande diferenciação nas assinaturas, principalmente entre os ésteres saturados e insaturados. Os termogramas de DSC também apresentaram perfis diferenciados quanto à composição de ésteres saturados e insaturados nos biodíeseis

Para as técnicas FT e DSC, apesar de serem baseadas em princípios diferentes, os dados obtidos tiveram uma correlação razoável.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. e DAS, L. M. (2001) "*Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines*" **Journal of Engineering For Gas Turbines And Power-Transactions Of The Asme**, 123, 440.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2008.
- ALLEN, C.A.W., K.C. WATTS, R.G. ACKMAN, e M.J. PEGG, (1999) "*Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition*", **Fuel** 78, 1319.
- ALMOND, D. P e PATEL, P. M. (1996) "*Photothermal Science and Techniques*", **Chapman Hall**.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M., (2008) "*Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends*", **Renewable Energy**, 33, 2623.
- ASTM. 2009 "*Standard Specification for Diesel Fuel Oils.*" Disponível em <http://www.freshwap.net/finder/ASTM+2009.html> , em dezembro de 2009.
- ATKINSON, R. (2000) "**Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x**". Atmospheric Environment, 34, 2063.
- BENEDETTI, O., PLÁ, J. A., RATHMANN, R. e PADULA A. D. (2006) - Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil. Teoria e Evidência Econômica, Ed. Especial, vol. 14, Passo Fundo, pág. 81-107.
- BERG, J. M., TYMOCZOKO, J. L. e STYER, L. "Bioquímica" 5ª ad., Guanabara Koogan S. A. Editora: Rio de Janeiro, 2004, pág. 334-336.
- BOUAID, A., MARTINEZ, M. E ARACIL, J., (2009) "*Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study*" [Bioresource Technology](#), 100, 2234.
- CHAVANNE, G., *BE 422,877, 1937* (CA 1938, 32, 4313)
- CHAVANNE, G., "*Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*" **Bulletin agricole du Congo Belge 1942**, 23, 3.
- CONSTANTINO, R. (2006) "*Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura*" Tese (Mestrado) Maringá, PR, Universidade Estadual do Maringá, pág. 14-17.
- COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. e RAMOS, L. P. (2000) "*Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.*" **Química Nova**, 23, 531.

- CVENGROS, J., PALIGOVÁ, J., CVENGORSOVÁ, Z., (2006) "*Properties of alkyl esters base on castor oil*" **European Journal of Lipid Science and Technology**, 108, 629.
- DABDOUB, J. M., e RAPIN M. A., (2009) "*Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*" **Química Nova**, 32, 776.
- DADARLAT, D., CHIRTOC, M., NEAMTU, C., CANDEA R. M., e BICANIC, D. (1990) "*Inverse photopyroelectric detection method*" **Physical Status Solids**, 121, 231.
- DARDALAT, D., GIBKES, J., BICANIC, D. KLOEK, W., VAN DEN DRIES, I. e GERKEMA, E. (1996) "*Study of meting processes in fatty acids and oils mixtures: a comparison of photopyroelectric (PPE) and differential scanning calorimetry (DSC)*" **Chemistry Physical of Lipids**, 82, 15.
- DOMINGOS, A. K.; VECCHIATTO, W.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P., (2007) "*Effect of synthetic antioxidants on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters*" **Journal Brazilian Chemical Society**, 18, 416.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J. e MITTELBACH, M., (2004) "*Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production*. **Energy Fuels**, 18, 77.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J. e TEJEDOR, A., (2002) "*Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol*." **Energy Fuels**, 16, 443.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E. e RAMIRO, M. J., (1999) "*Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil*." **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 38, 2927.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. (2005), "*Oxidative stability of Biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters*" **Scientia Agrícola**, 62, 291
- FORMO, M.W., "*Physical Properties of Fats and Fatty Acids, in Bailey's Industrial and Oil Products*", Vol. 1, 4 ed., John Wiley & Sons, New York, 1979, pág. 177.
- FREDDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O. e PRYDE, E. H. (1984) "*Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*" **Journal of the American Oil Chemists` Society** 61,10, 1638.
- FREMING, B. D.; RAYNOR, C. M. e KEOUGH, K. M. W. (1983) "*Some characteristics of monolayers of 1-palmitoyl-2-oleoyl-phosphatidylglycerol with and without dipalmitoylphosphatidylcholine during dynamic compression and expansion*" **Biochemistry and Biophysical Acta**, 732, 243.
- GALEMBECK F., BARBOSA, A. C. S. E SOUSA R. A.(2009) "*Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química*" **Química Nova**, 32, 571.
- GATEAU, P.; GUIBET, J. C., HILLION, G. e STERN, R., (1985) "*Utilisation des huiles végétales et de leurs produits de transestérification comme carburants Diesel*" **Revue L'Institut Français du Pétrole**, 40, 509.

GERIS, R. SANTOS, A. N. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. e CARVALHO, J. R. M. (2007) "*Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química Orgânica*" **Química Nova**, 30, 1369.

GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S. e WHINNERY (1965) "*Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples*" **Journal of Applied Physics** 36, 3.

GOUW, T.H., J.C. VLUGTER, e C.J.A. ROELANDS, (1966) "*Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. VI. Viscosity*", **Journal of American Oil Chemists` Society**. 4, 433.

GRABOSKI, M S. & MCCORMICK, R. L. (1998) "*Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*". **Progress in Energy and Combustion Science**, 24, 125.

GUILLÉN, M.D. & RUIZ, A. (2003) "*Edibloils: discrimination by 1H nuclear magnetic resonance*" **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 83, 338.

HERBINET,O., PITZ, W. J., e WESTBROOK (2008) "*Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate*" **Combustion and Flame**, 154, 507.

HIGAISHI, T.; IMASAKA, T. e ISHIBASHI, N. (1983) "*Thermal lens Spectrophotometry wiht argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination*". **Analytical Chemistry** 55 1907.

HILDITCH, T. P. & WILLIAMS, P. N. "*The Chemical Constitution of Natural Fats*", 4º ed. Londres: Chapman & Hall, 1964, pág.157.

HOFFMANN, T.; ODUM, J. R.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; KLOCKOW, D.; FLAGAN, R. C. e SEINFELD, J. H. (1997) "*Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons*". **Journal of Atmospheric Chemistry**, 26, 189.

HÖHNE, G. W. H. (1991) "*Remarks on the calibration of differential scanning calorimeters*", **Journal Thermal Analysis**, 37, 1987.

HU, C. & WHINNERY, J. R. (1973) "*New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*". **Applied Optics**, 12, 72.

International Energy Agency, *Biofuels for Transport: International Perspectiv* (OECD, 2004).

KAVOURAS, I. G.; MIHALOPOULOS, N. e STEPHANOU E. G. (1998) "*Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests*". **Nature**, 395, 683.

KEIM, G. I.; *US 2,383-601, 1945* (CA 1946, 40, 4617)

KERN, D.Q., & W. VAN NOSTRAND, (1948) "*Heat Transfer Characteristics of Fatty Acids*", **Industrial & Engineer Chemistry**, 4, 2209.

KNOTHE, G.; BAGBY, M. O. RYAN III, T. W. (1997) "Cetane numbers of fatty compounds: influence of compound structure and various potential cetane improvers". **Society of Automotive Engineers**, artigo número 971681.

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C. e RYAN III, T. W. (2003) "Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality test". **Fuel**, 82, 971.

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

KUSDIANA, D. & SAKA, S, (2001) "Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst" **Journal Chemistry Engineers Jpn** 34, 383.

LAGO, R. C. A., SZPIZ, R. R. e HARTMAN, L. (1998). "Transformação de óleos vegetais de alta acidez em ésteres etílicos na presença de catalisadores ácidos, para fins combustíveis." **Revista de Química Industrial**, 58, 81.

LANG, X., DALAI, A. K., REANEY, M. J. e HERTZ, P.B. (2001) "Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties", **Fuels** 45, 207.

LEE, I., JOHNSON, L. A. e HAMMOND, E.G. (1995) "Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel" **Journal of American Oil Chemists' Society** 72 1155.

MA, F. & HANNA, M. (1999) "Biodiesel production: a review." **Bioresource Technology**, 70, 1.

MANDELIS, A., ZVER, M. M. (1985) "Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids", **Journal Applied Physical** 57 4421.

MCCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. e TYSON, K. S. (2001) "Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine". **Environmental Science and Technology**, 35, 1742.

Ministério de Minas e Energia, 2007, disponível em http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html, em dezembro de 2009.

MILLER, J. A. & BOWMAN, C. T. (1989) "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion" **Progress in Energy and Combustion Science**, 15, 287.

MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J. e JUNEK, H. (1983) "Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester." **Energy in Agriculture**, 2, 369.

NORRIS, S. *Trans Fats: The Health Burden, Parliamentary Information and Research Service from Library of Parliament*, Retrieved February 7, 2007, disponível em <http://www.parl.gc.ca/information/library/PRBpubs/prb0521-e.pdf>.

NOUREDDINI, H. & MEDIKONDURU, V., (1997) "Glycerolysis of fats and methyl esters" **Journal American Oil Chemists' Society**, 74, 419.

OTTO, R. B. "Gasolina derivada dos óleos vegetais." *Boletim de Divulgação do Instituto de Óleos*, Rio de Janeiro, v. 3, pág. 91-99, **1945**.

PEREIRA, J. R., SILVA, E. C. DA; MANSANARES, A. M. e MIRANDA, C. M. (1999) "Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements". **Analytical Science**, 17, 172.

PARENTE, E. J. de S., *BR 8007957*, **1980**.

PARENTE, E. J. S., "Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado." Tecbio: Fortaleza, 2003.

PERRIN, D. D. & ARMAREGO, W. L. F. "Purification of laboratory chemicals", 3^o ed. Oxford: Pergation, 1988

PROD`HOMME, L. (1960), "Thermal Lens Spectrometry". **Physics and Chemistry of Glasses**, 4, 1, 119.

QUINTELLA, C. M., TEIXEIRA, L. S. G., KORN, M. G. A., COSTA NETO, P. R., TORRES E. A., CASTRO M. P. e JESUS C. A. C. (2009) "Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I" **Química. Nova**, 32, 793.

RASCOE, H. K. & CLEMITSHAW, K. C. (1997) "Measuremet techniques in gas-phase tropospheric chemistry: A selective view of the past, present, and future". **Science**, 276, 1065.

SACCO, A., BRESCIA, M.A., LIUZZI, V., RENIERO, F., GUILLOU, C., GHELLI, S. e VAN DER MEER, P. (2000) "Characterization of Italian olive oils based on analytical and nuclear magnetic resonance determinations." **Journal American Oil Chemists` Society**, 77, 619.

SHEN, J; .LOWE, R. D. & SNOOK, R. D. (1992) "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry" *Chemistry Physics* 165, 385.
SCHUCHARDT, U.; LOPES, O. C.; *BR 8202429*, **1984** (CA 1984, 101, P93246)

SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. VARGAS, M., (1999) "Transesterification of Vegetable Oils: a Review" **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 9, 190.

SHAY, E. G. (1993) "Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities." **Biomass and Bioenergy**, 4, 227.

SHELDON S.J.; KNIGHT L.V. e THORNE J.M., (1982) "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", **Applied Optics** 21, 1633.

SMALL, D .M., "The Physical Chemistry of Lipids: from Alkanes to Phospholipids", **Plenum Press**, New York, USA, 1986

STOURNAS, S.; LOIS, E. e SERDARI, A. (1995) "Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel." **Journal of American Oil Chemical Society**, 72, 436.

SUAREZ, P. A., SANTOS, A. L. F., RODRIGUES J. P. e ALVES, M. B., (2009) "Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.", **Química Nova**, 32, 768.

TAT, M.E., & VAN GERPEN, J.H., (2000) "The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuels.", **Journal of American Oil Chemical Society**, 77, 115.

TAYLOR, J. D., MCCORMICK, R. L., MURPHY, M. J. (2004) "Compendium of Experimental Cetane Number Data." **National Renewable Energy Laboratory**, Relatório técnico de outubro. Golden, Colorado, EUA.

ULRICH, H., "Chemistry and technology of carbodiimides" Wiley: Londres, 2007.

WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES G. V. e MARCHETTO O., *Apostila de Análises Térmicas*, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

World Energy Council, 2007, Survey of Energy Resources disponível em http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf. em dezembro de 2009.

World Energy Outlook 2006, Chapter 14 The Outlook for Biofuels, OECD Publications, Paris, 2006.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS (2004), L. P.; "Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR" **Talanta** 63, 1021

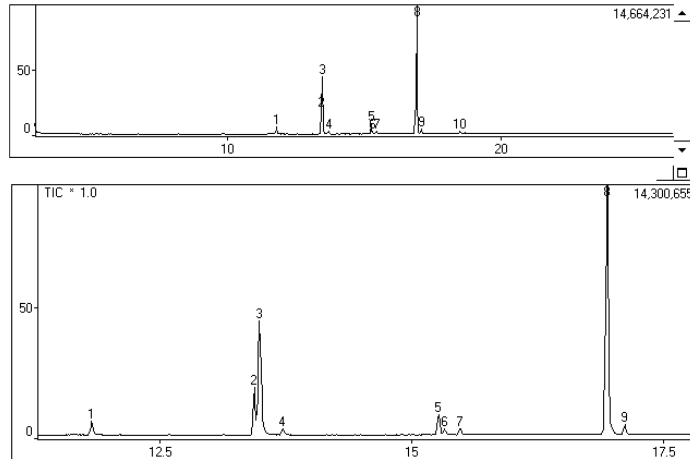
ZHANG, Y. & BOEHMAN, A.(2003) "Impact of biodiesel on NOx emissions on a common rail injection diesel engine" **Energy Fuels** 21, 2007.

APÊNDICE

APÊNDICE A

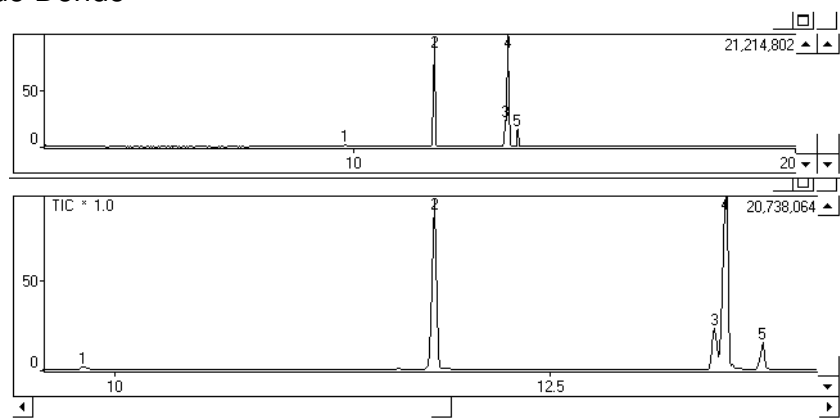
Cromatogramas Biodieseis

Biodiesel de Cambre



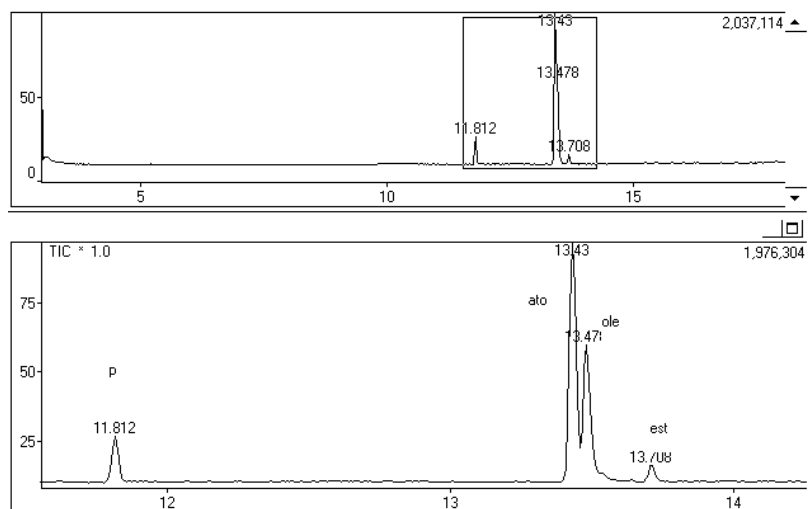
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	<i>Palmítico</i>	11,822	2,67
2	<i>Linolênico</i>	13,437	8,91
3	<i>Linoléico</i>	13,491	25,08
4	<i>Estearato</i>	13,720	1,20
5	<i>Oléico</i>	15,270	3,81
6	<i>Gandoléico</i>	15,329	1,15
7	<i>Araquídico</i>	15,482	1,17
8	<i>Erúcico</i>	16,946	53,04
9	<i>Behênico</i>	17,119	1,98
10	<i>24:1</i>	18,515	1,00

Biodiesel de Dendê



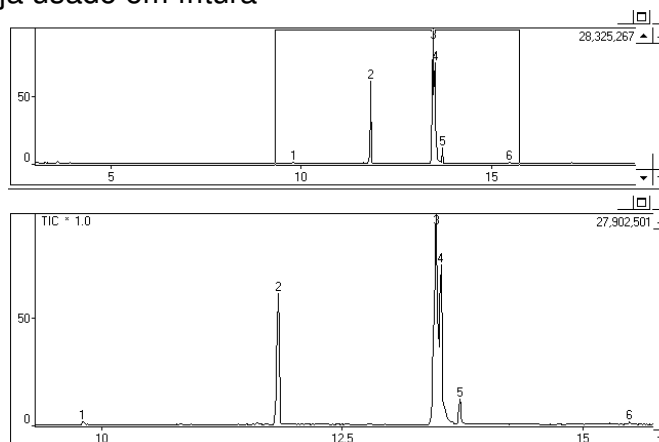
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	Mirístico	9,821	0,72
2	Palmítico	11,837	38,81
3	Linoléico	13,443	9,69
4	Oléico	13,509	44,98
5	Estearíco	13,842	5,80

Biodiesel de soja



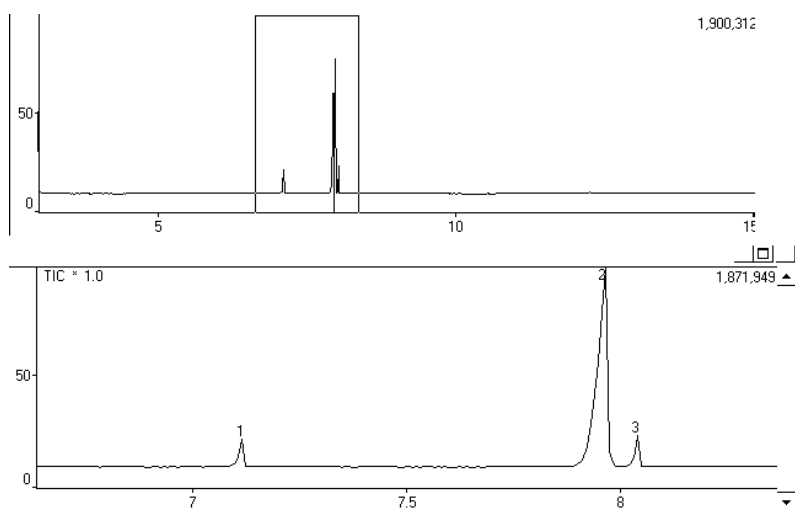
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	Palmítico	11,812	9,59
2	Linoléico	13,430	52,21
3	Oléico	13,478	34,31
4	Estearíco	13,708	3,89

Biodiesel de Soja usado em fritura



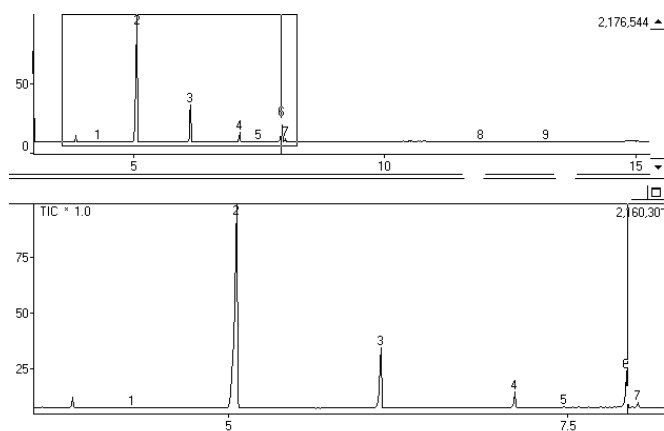
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	Mirístico	9,811	0,45
2	Palmítico	11,837	19,95
3	Linoléico	13,477	44,35
4	Oléico	13,525	31,05
5	Estearíco	13,722	3,86
6	Araquídico	15,480	0,35

Biodiesel de Girassol



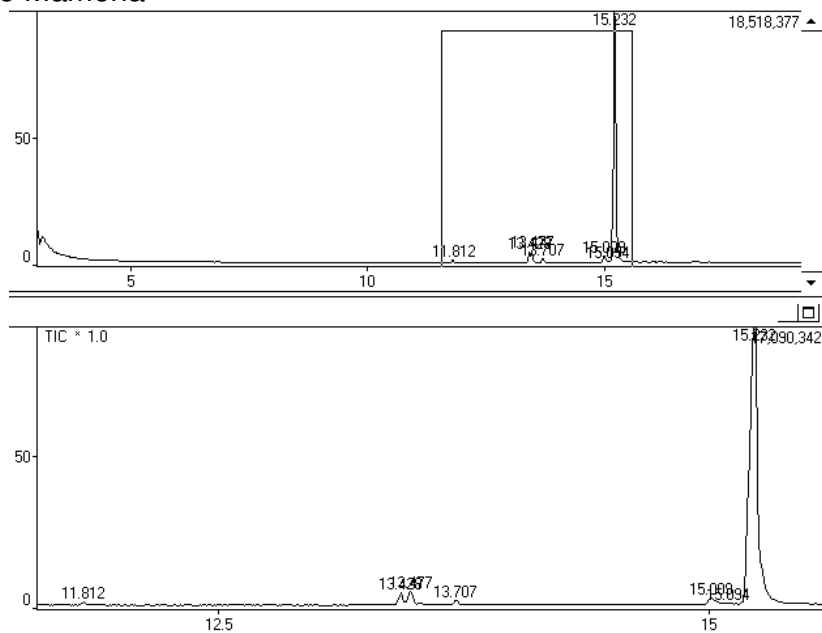
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	Palmítico	7,112	5,99
2	Oléico	7,960	88,04
3	Estearíco	8,037	5,97

Biodiesel de Nabo Forrageiro



Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	<i>Palmítico</i>	7,432	1,12
2	<i>Linoléico</i>	8,257	68,72
3	<i>Oléico</i>	8,357	15,59
4	<i>Esteárico</i>	8,430	3,11
5	<i>Araquídico</i>	9,124	1,05
6	<i>Gandoléico</i>	10,098	7,80

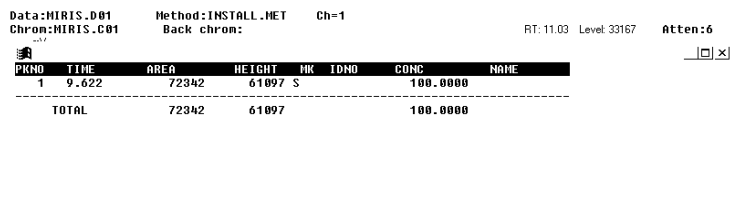
Biodiesel de Mamona



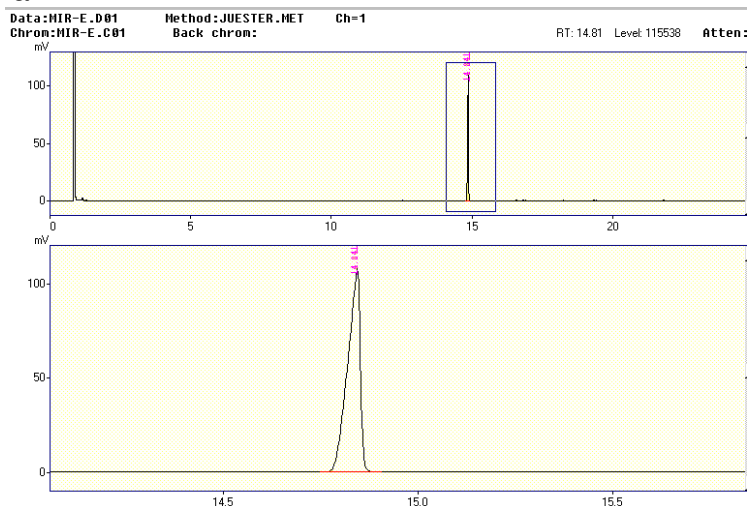
Sinal	Éster graxo do ácido	Tempo de Retenção	Concentração (%)
1	<i>Mirístico</i>	11,812	0,57
2	<i>Palmítico</i>	13,428	2,21
3	<i>Esteárico</i>	13,477	2,61
4	<i>Oléico</i>	13,707	1,16
5	<i>Linoléico</i>	15,009	2,21
6	<i>Linolênico</i>	15,094	0,69
7	<i>Ricinoléico</i>	15,232	90,55

APÊNDICE B

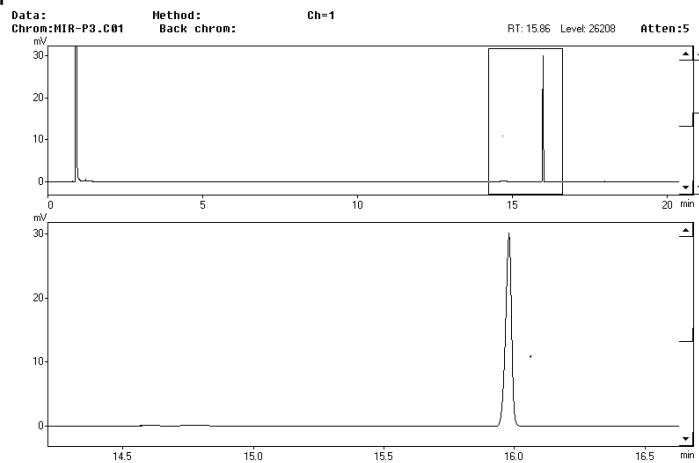
Cromatogramas ésteres Miristato de metila



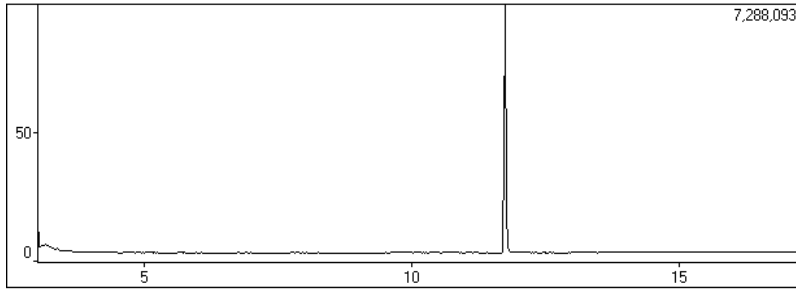
Miristato de etila



Miristato de Propila



Miristato de Butila



PKNO	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	MARK	%Total
1	11.744	11.700	11.925	1.664	11704297	7032966		100.00

Palmitato de metila

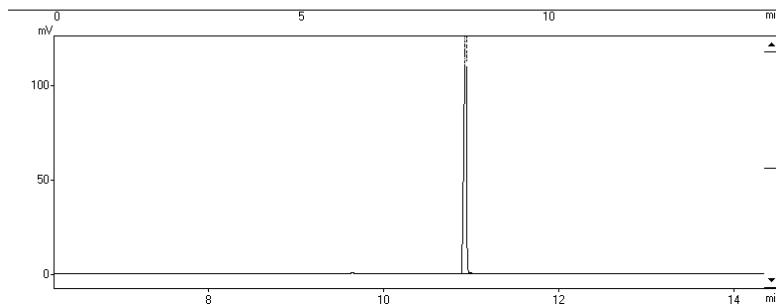
Single Chromatogram Processing

File Edit Process Display Report Help

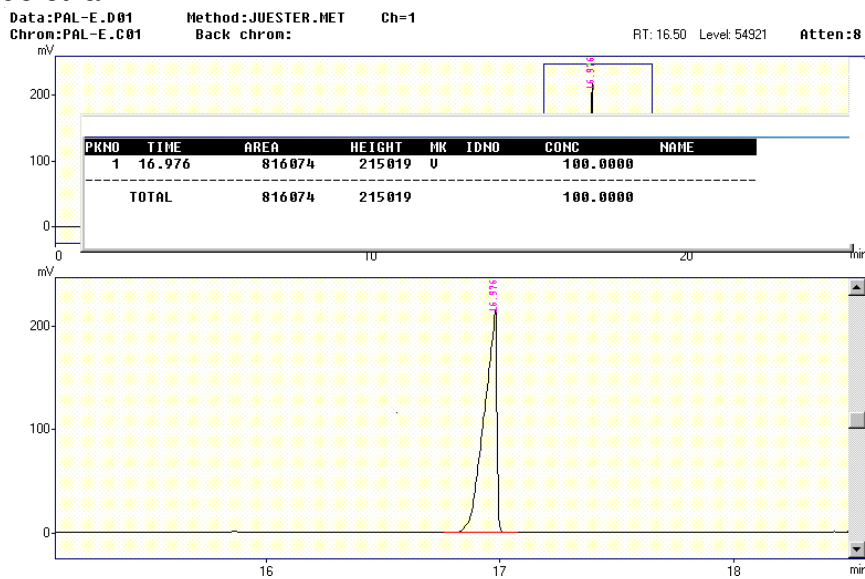
Data: PALM.D01 Method: INSTALL.MET Ch=1 RT: 8.08 Level: 115215 Atten: 7

Chron: PALM.C01 Back chron:

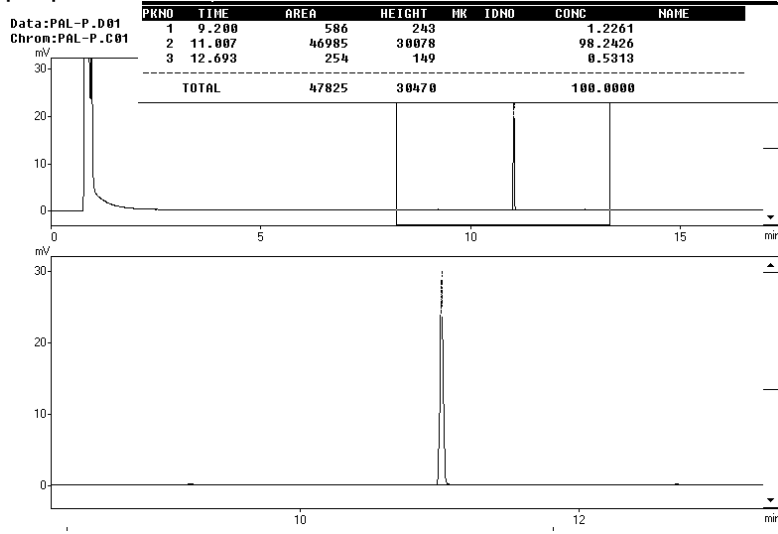
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	10.930	329310	183178			100.0000	
TOTAL		329310	183178			100.0000	



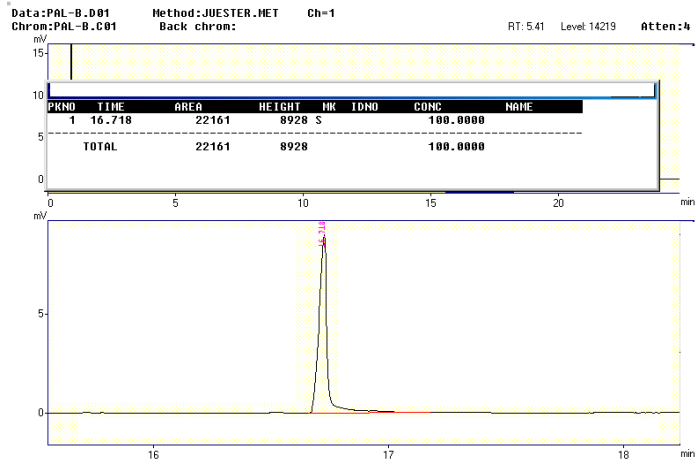
Palmitato de etila



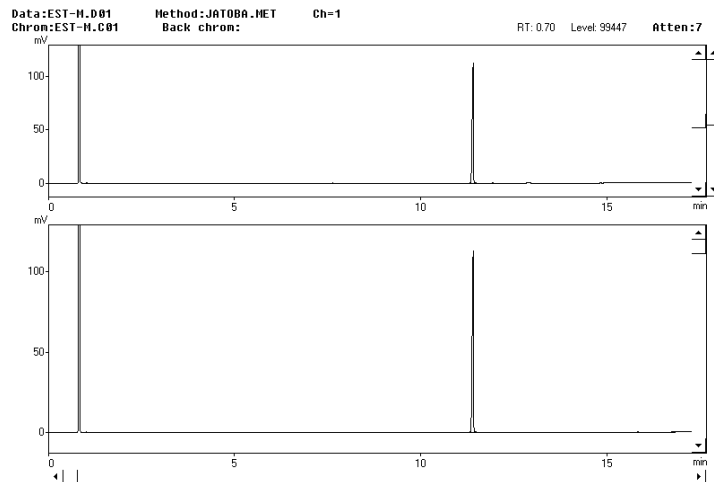
Palmitato de propila



Palmitato de Butila



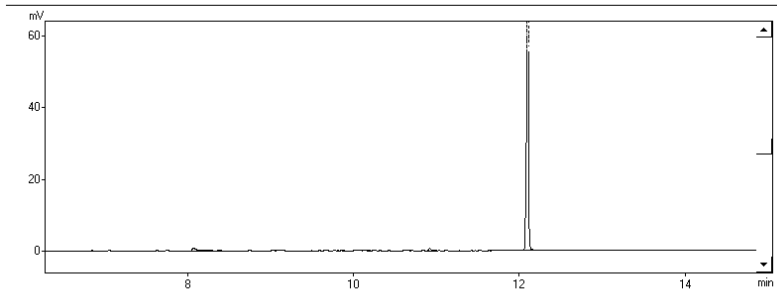
Estearato de metila



Estearato de etila

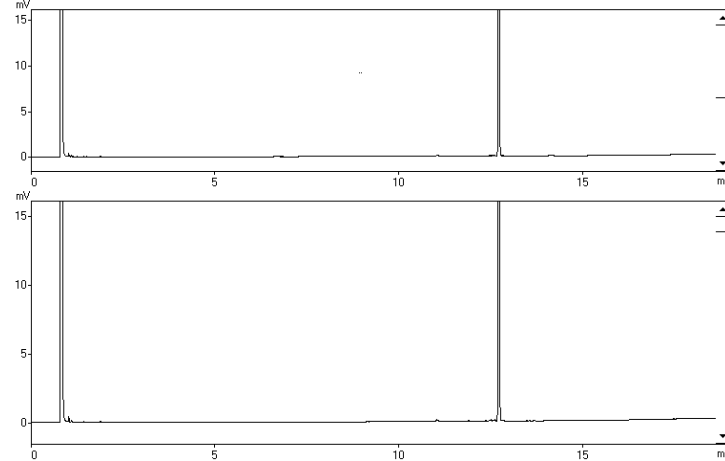
Data: ESTEA_001 Method: INSTALL.MET Ch=1
Chron: ESTEA.C01 Back chron: RT: 12.99 Level: 5845

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	8.052	3010	819	SU		2.1991	
2	10.905	1263	727	U		0.9228	
3	12.092	132576	89592	SU		96.8781	
TOTAL		136849	91138			100.0000	



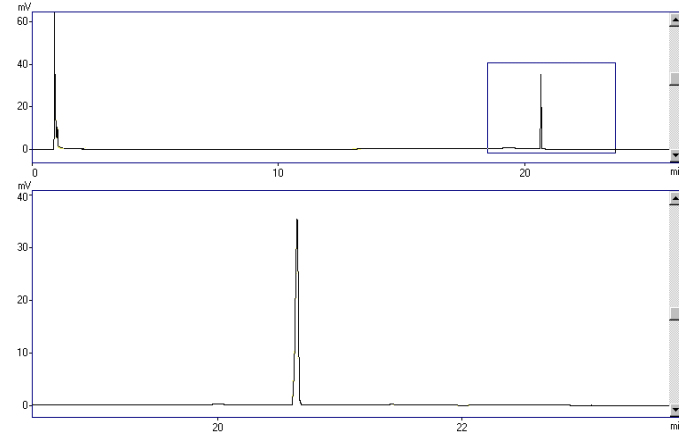
Estearato de propila

Data: EST-P1.C01 Method: Ch=1
Chron: EST-P1.C01 Back chron: RT: 8.99 Level: 9105 Atten:4

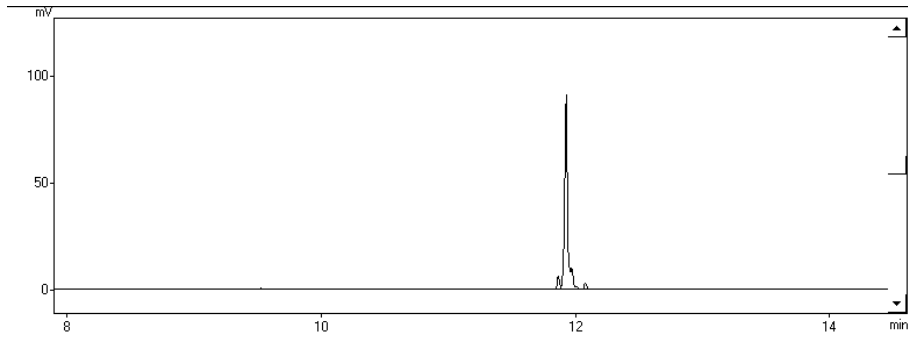


Estearato de butila

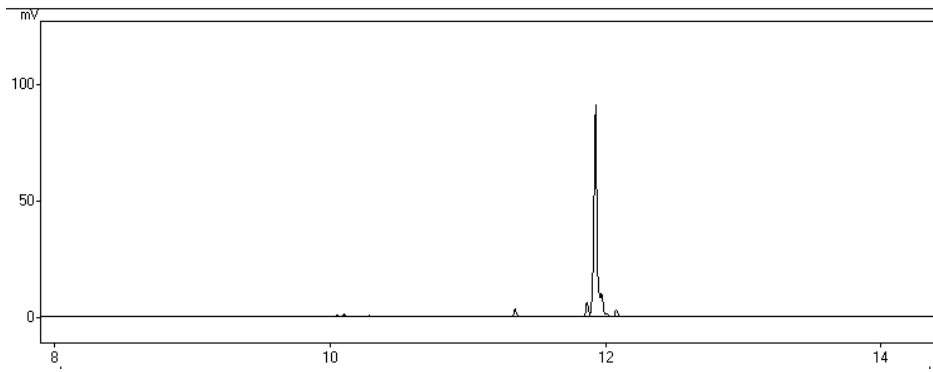
Data: EST-B.C01 Method: Ch=1
Chron: EST-B.C01 Back chron: RT: 1.55 Level: 60213 Atten:6



Oleato de metila

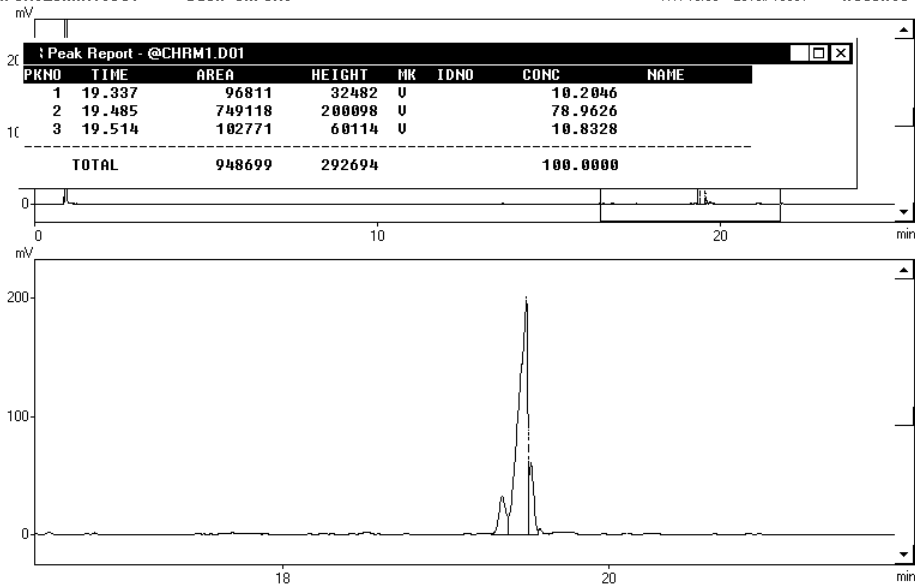


Oleato de etila

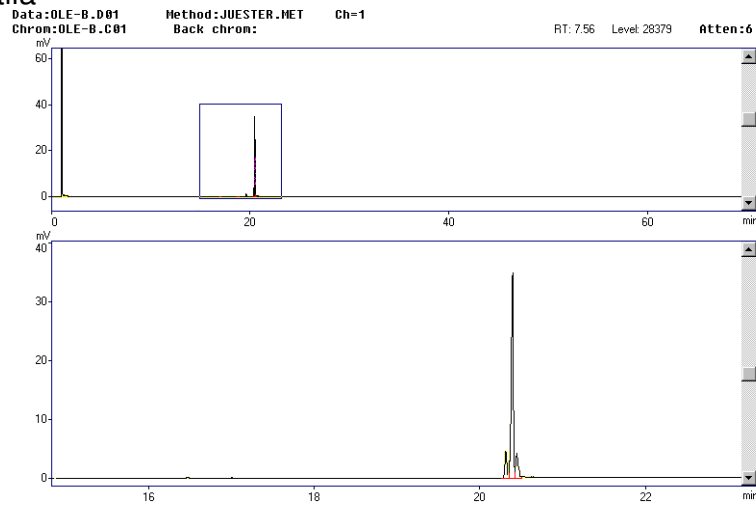


Oleato de propila

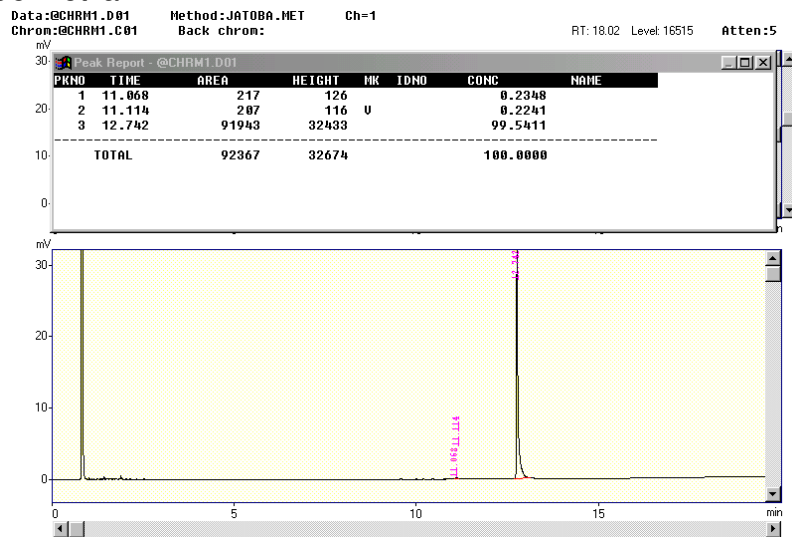
Data:@CHRM1.D01 Method:JUESTER.MET Ch=1
 Chrom:@CHRM1.C01 Back chrom: RT: 19.60 Level: 19061 Atten:8



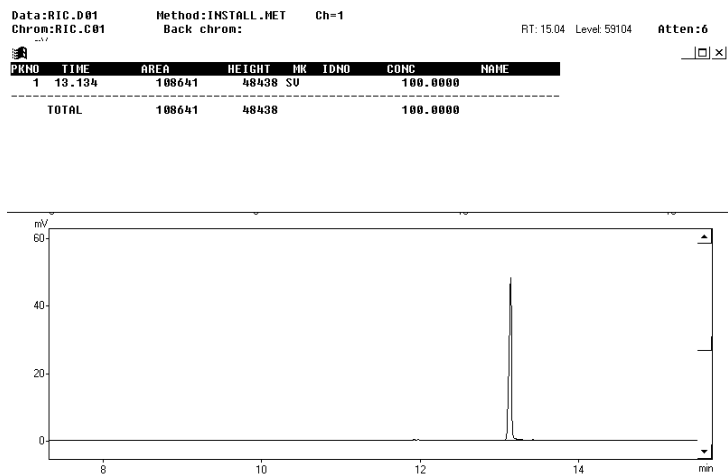
Oleato de butila



Ricinoleato de metila

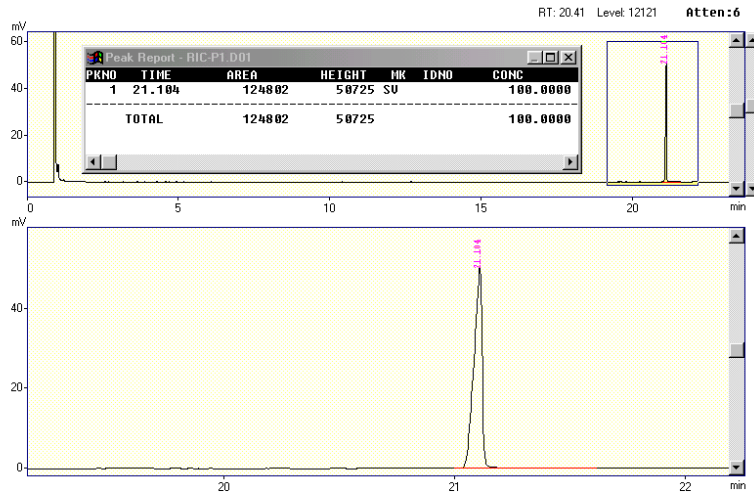


Ricinoleato de etila



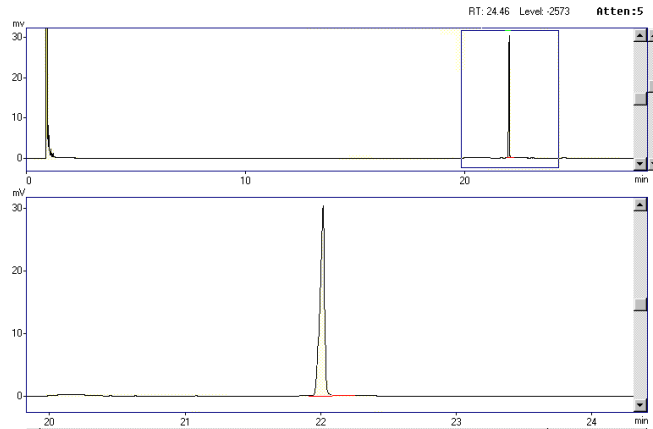
Ricinoleato de propila

Data: RIC-P1.D01 Method: JUESTER.MET Ch=1
 Chron: RIC-P1.C01 Back chron:

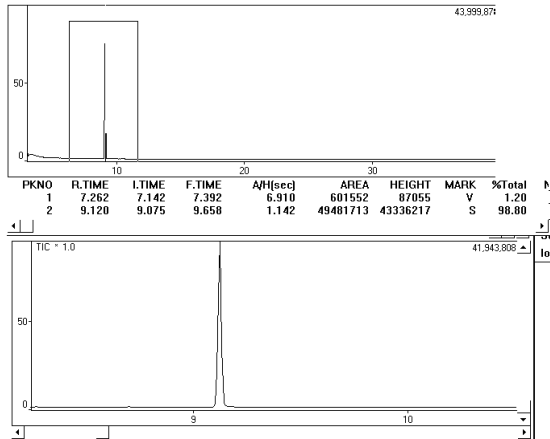


Ricinoleato de butila

Data: RIC-B.D01 Method: JUESTER.MET Ch=1
 Chron: RIC-B.C01 Back chron:



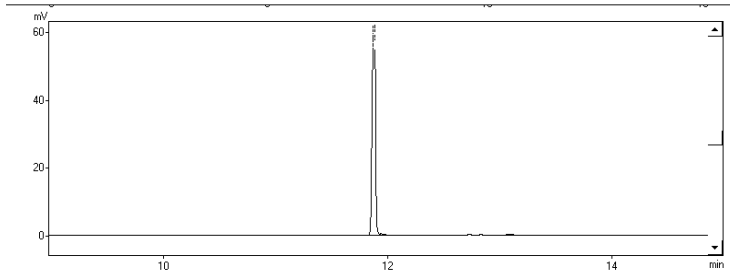
Araquitado de etila



Linoleato de etila

Data:LEATO.D01 Method:INSTALL.MET Ch=1
 Chron:LEATO.C01 Back chron: RT: 13.45 Level: 27568

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	11.874	179786	118699	S		99.2648	
2	13.101	1332	280	U		0.7352	
TOTAL		181118	118978			100.0000	

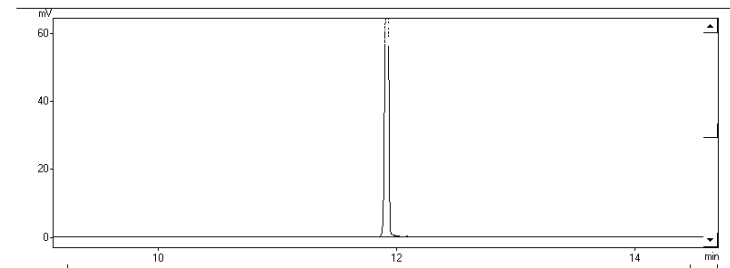


Linolenato de etila

Single Chromatogram Processing

File Edit Process Display Report Help
 Data:LEATO.D01 Method:INSTALL.MET Ch=1
 Chron:LEATO.C01 Back chron: RT: 14.40 Level: 43588 Atten:6

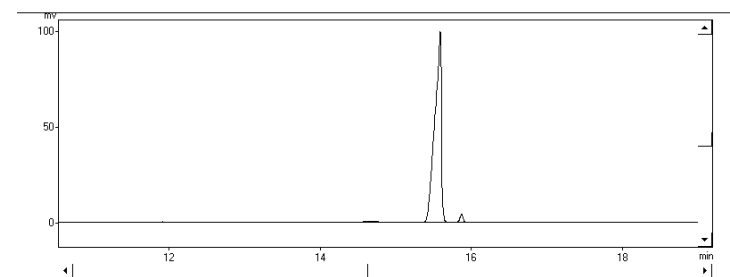
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	11.913	240987	142177	S		100.0000	
TOTAL		240987	142177			100.0000	



Erucato de etila

Data:GCHRH1.D01 Method:INSTALL.MET Ch=1
 Chron:GCHRH1.C01 Back chron: RT: 18.30 Level: 4974 Atten:7

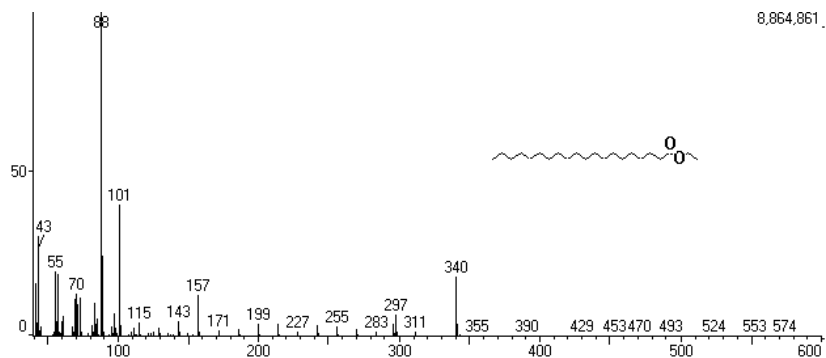
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	14.685	3589	453	U		0.5769	
2	14.671	3956	469	U		0.6359	
3	15.575	601780	99263			96.7269	
4	15.858	12818	4291	U		2.0603	
TOTAL		622144	104476			100.0000	



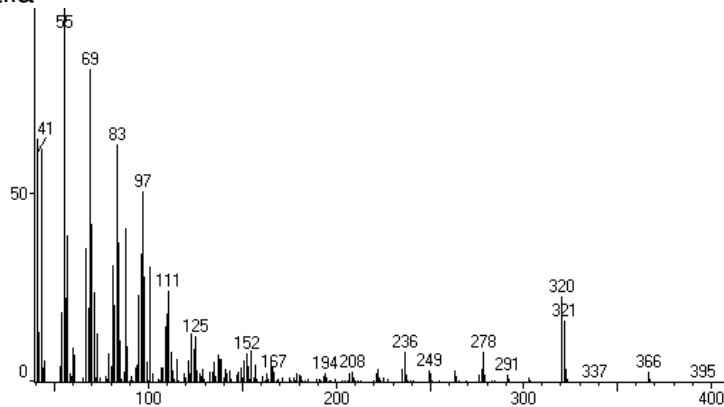
APÊNDICE C

Espectros de massa

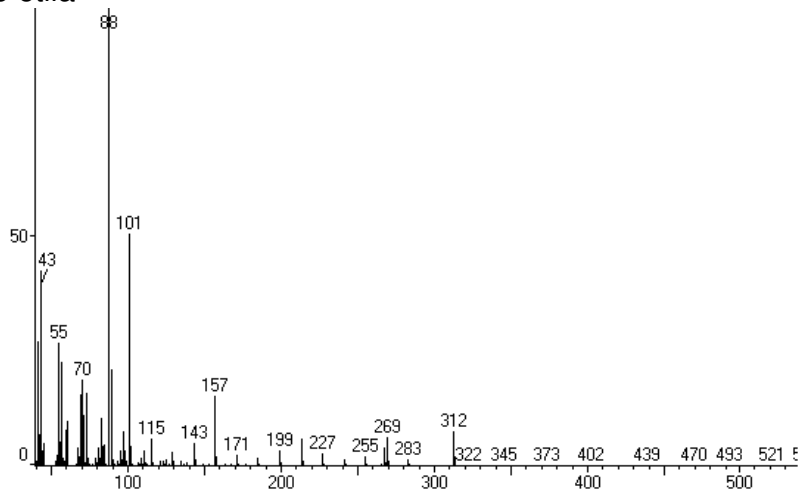
Araquidato de etila



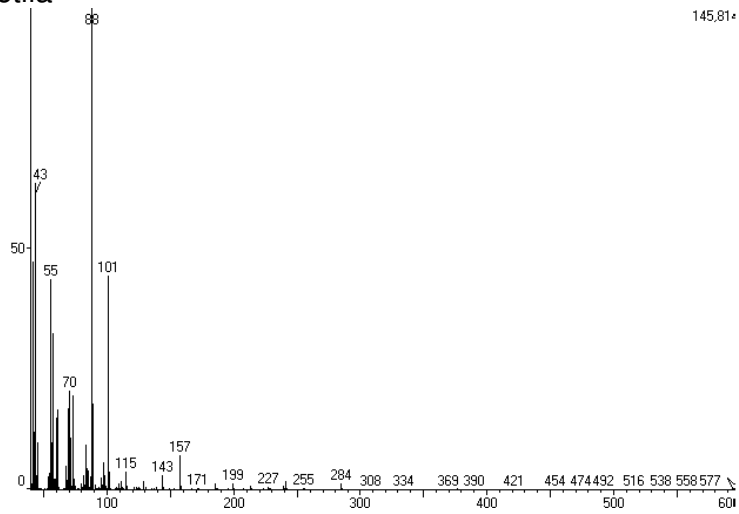
Erucato de etila



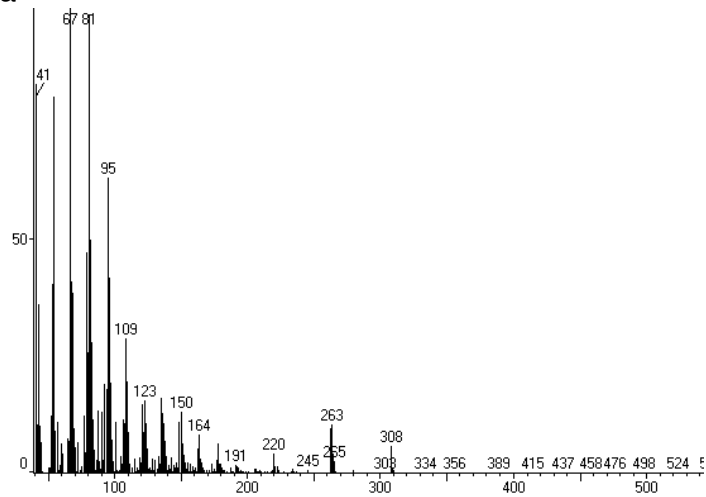
Estearato de etila



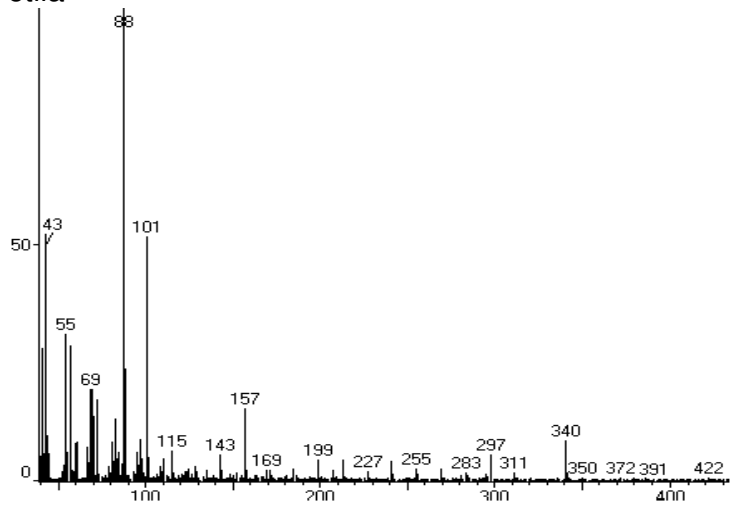
Palmitato de etila



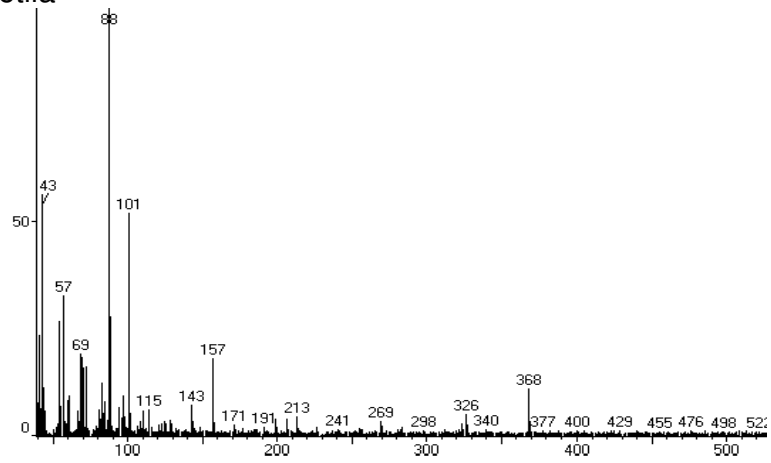
Linoleato de etila



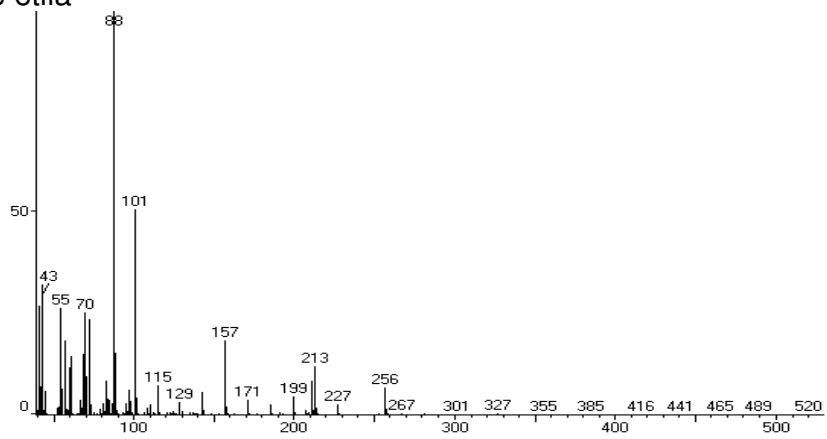
Araquidato de etila



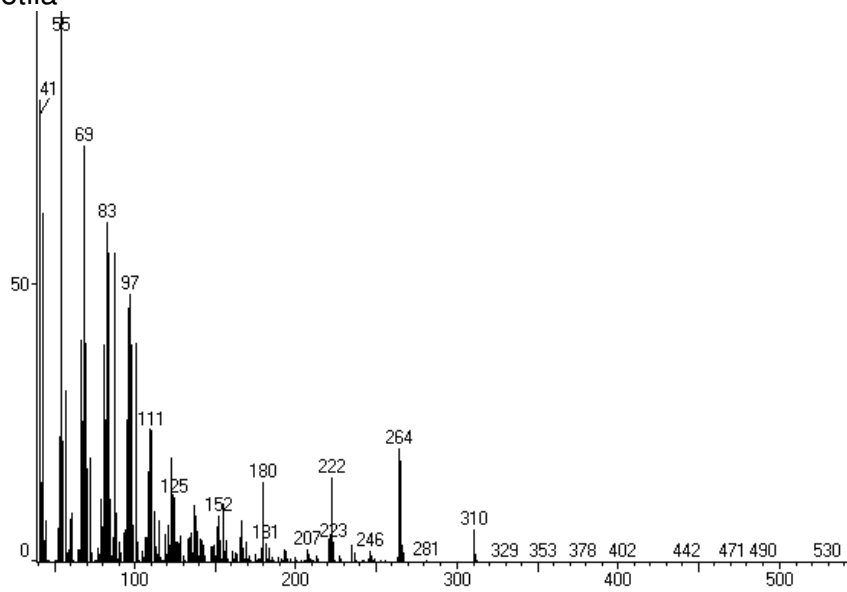
Behênato de etila



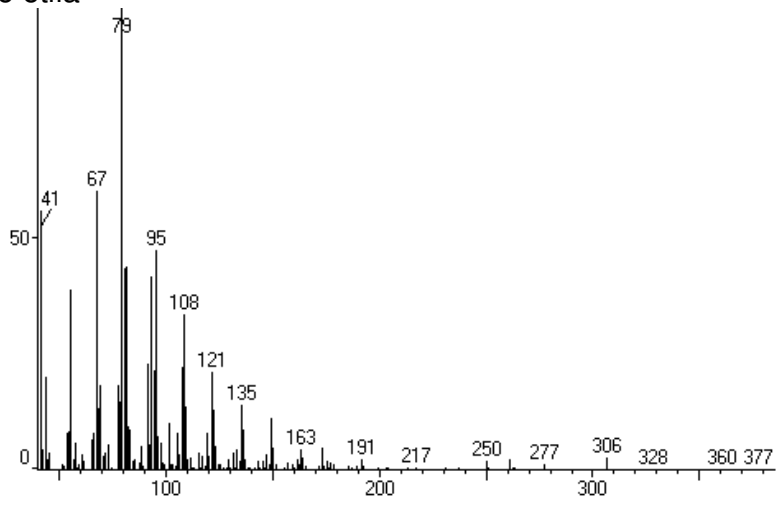
Miristato de etila



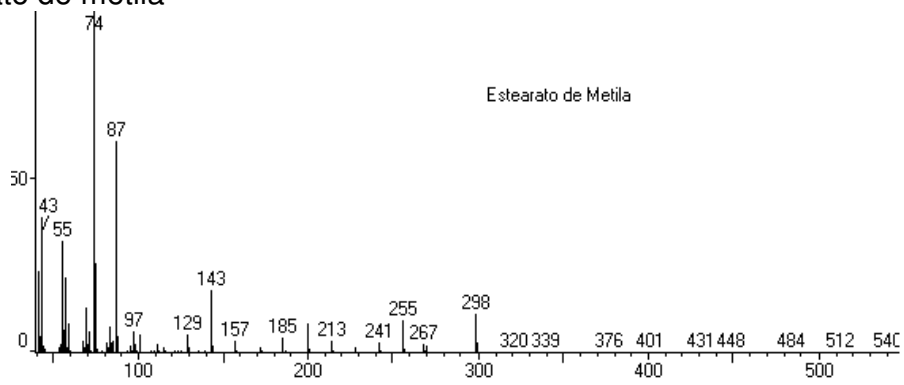
Oleato de etila



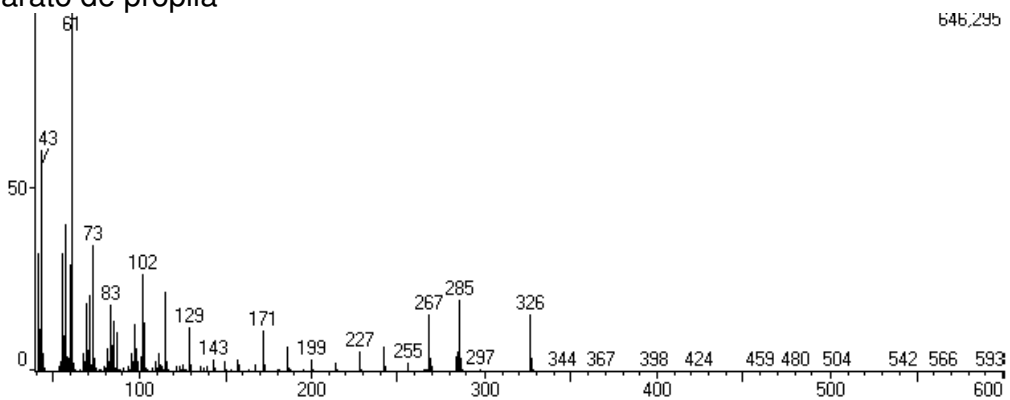
Linolenato de etila



Estearato de metila

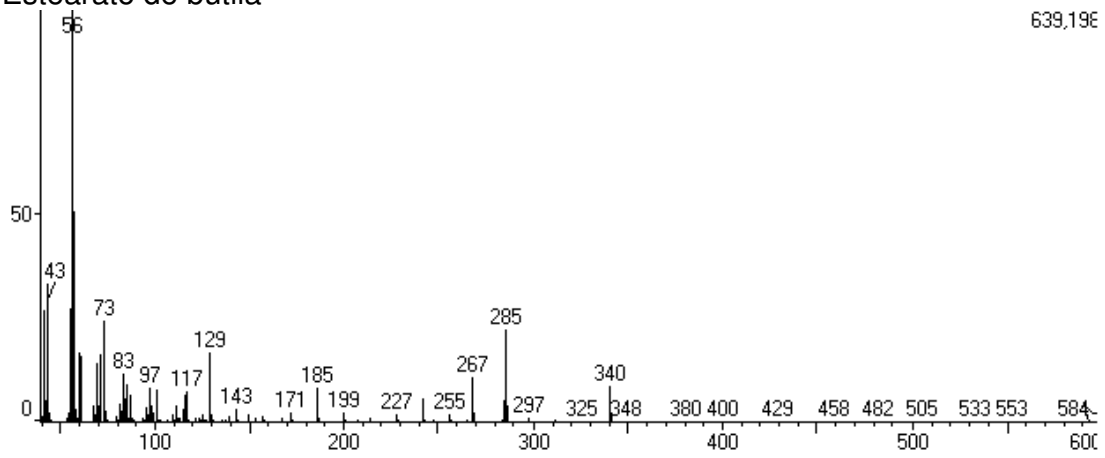


Estearato de propila

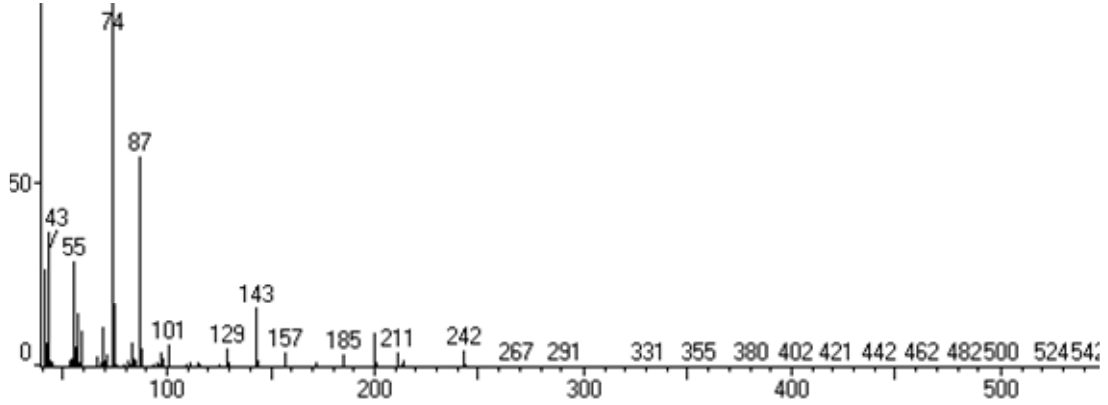


Estearato de butila

639,196

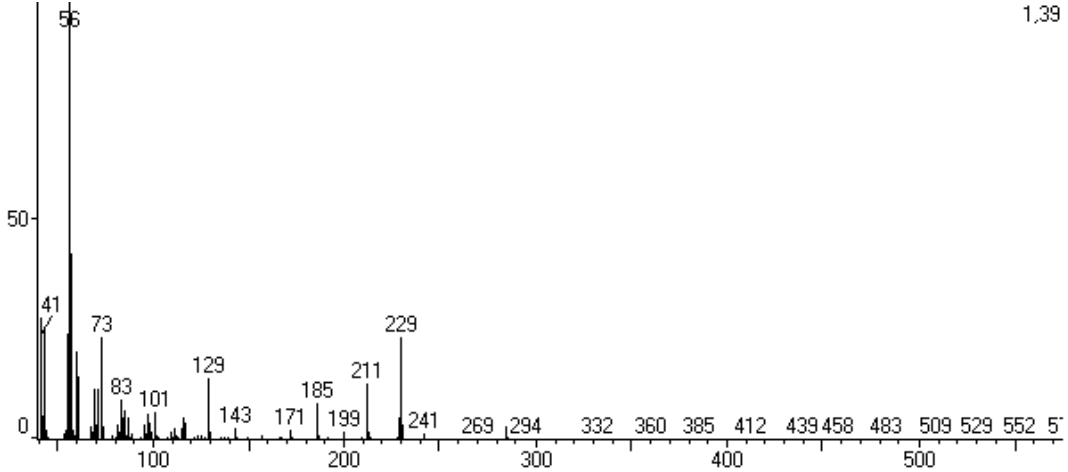


Miristato de metila

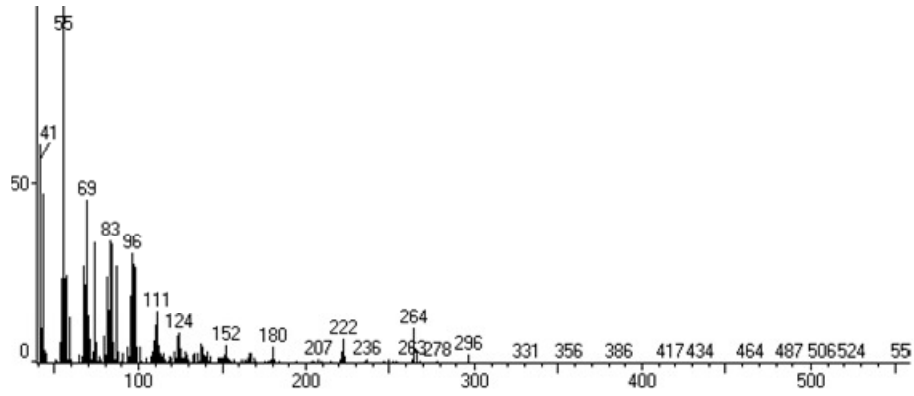


Miristato de butila

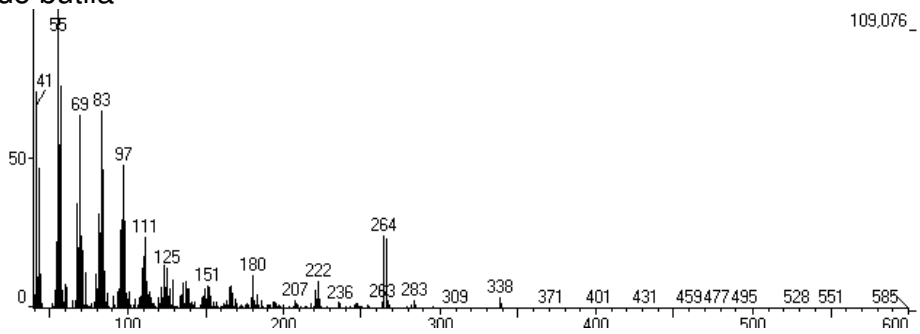
1,39



Oleato de metila

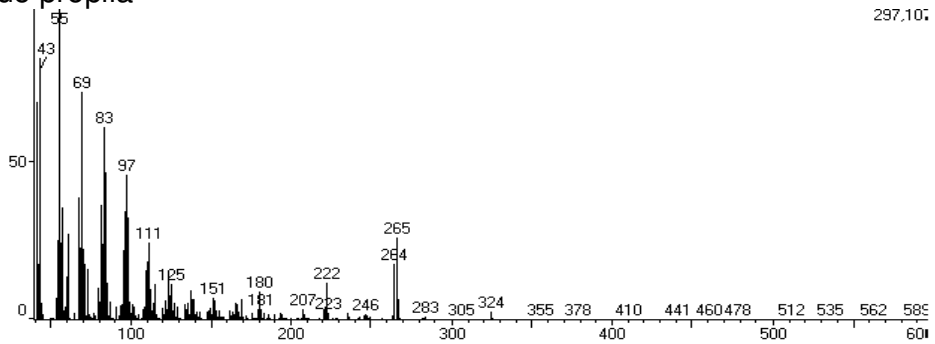


Oleato de butila



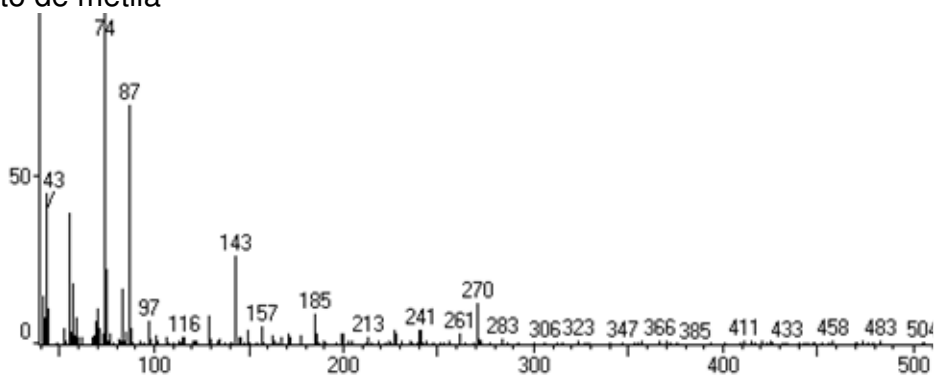
109,076_

Oleato de propila

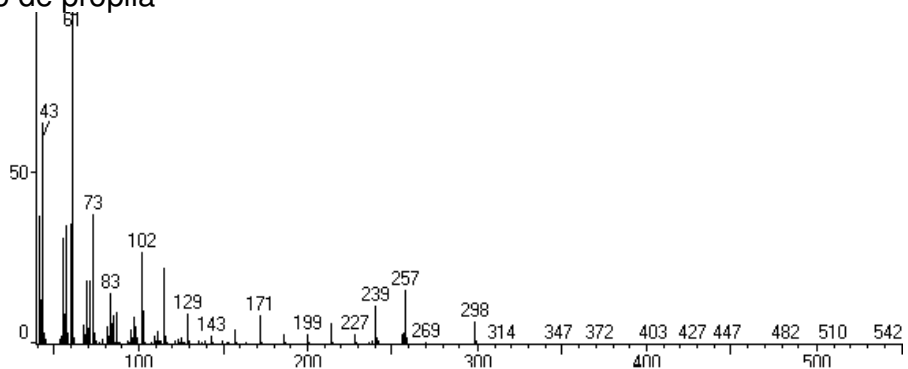


297,10;

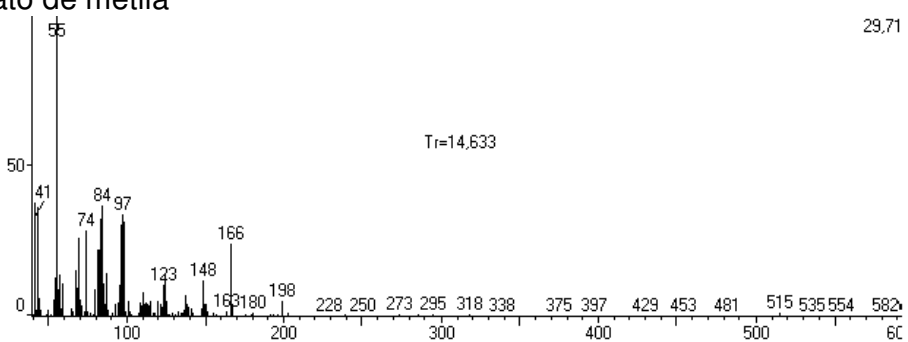
Palmitato de metila



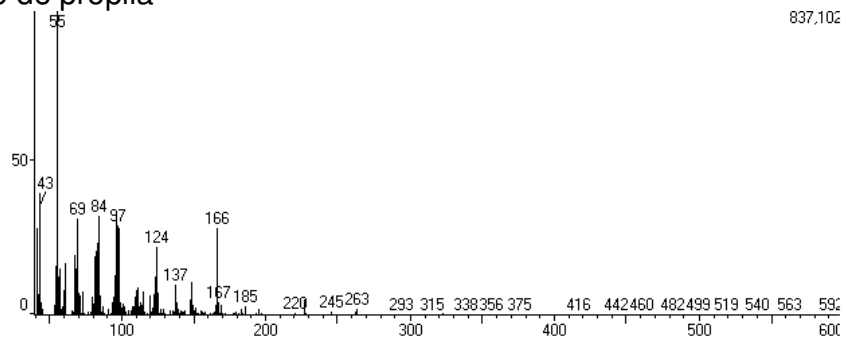
Palmitato de propila



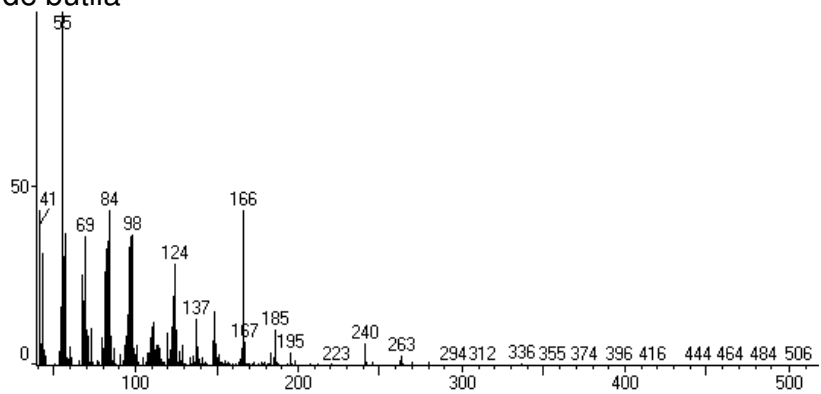
Ricinoleato de metila



Ricinoleato de propila

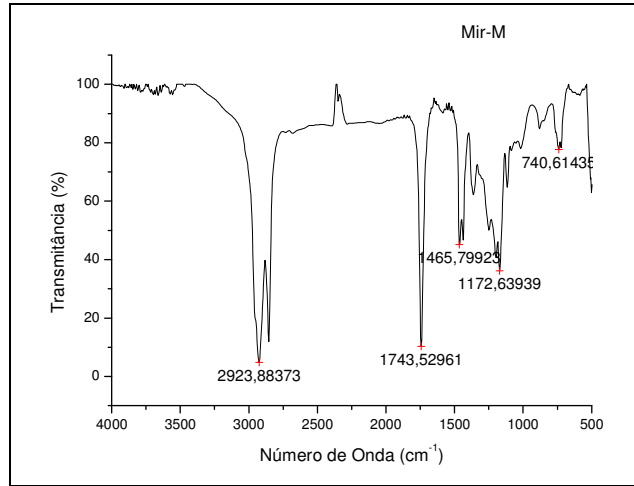


Ricinoleato de butila

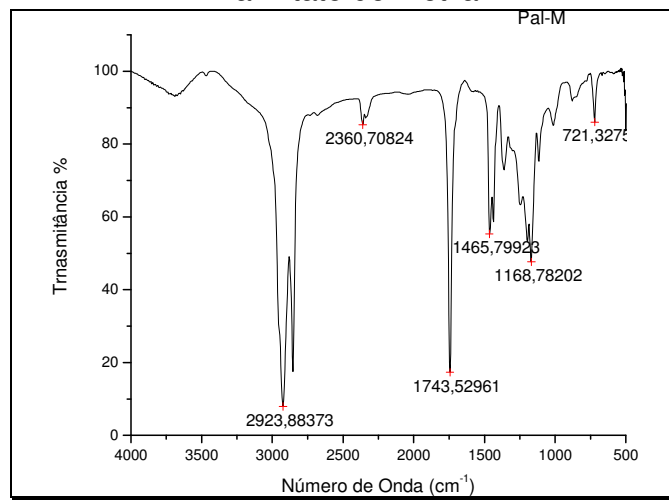


APÊNDICE D

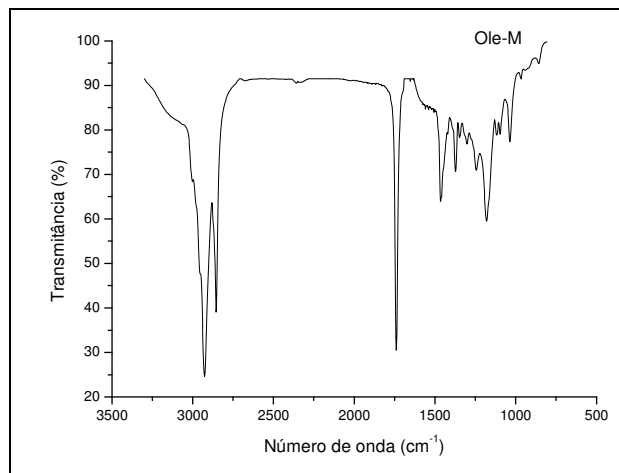
Miristato de metila



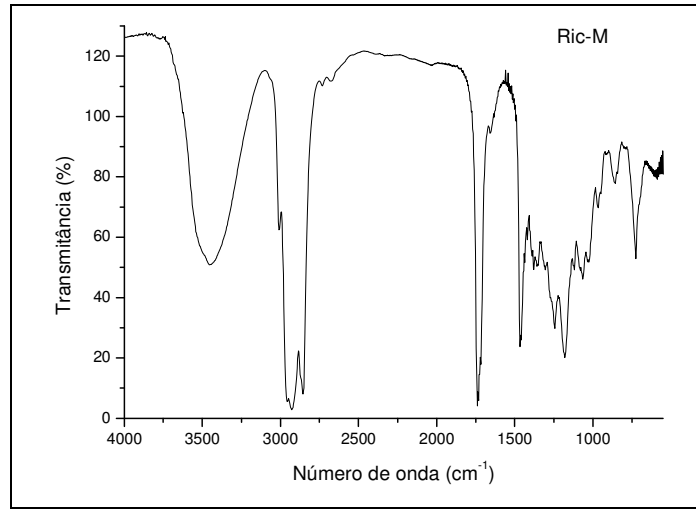
Palmitato de metila



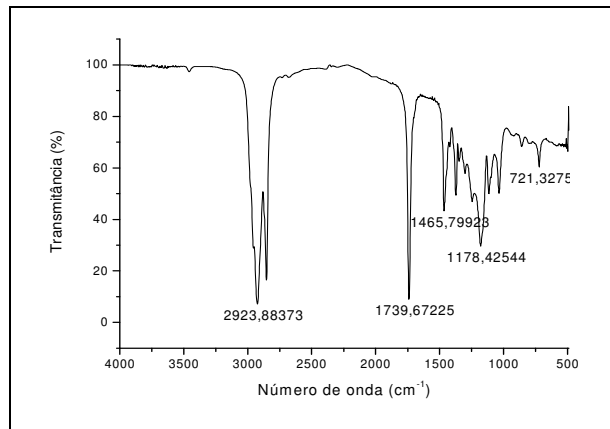
Oleato de metila



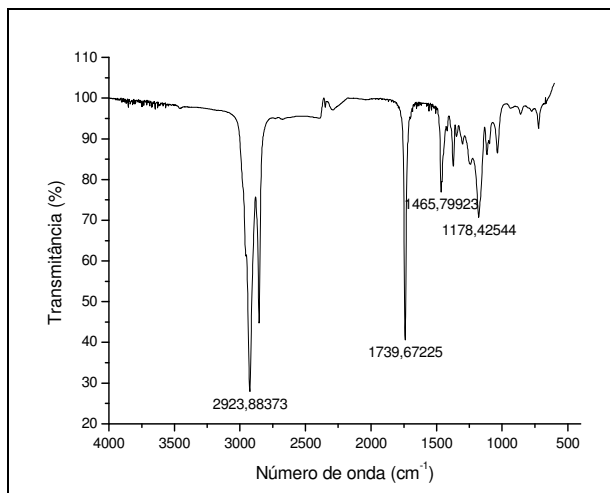
Ricinoleato de metila



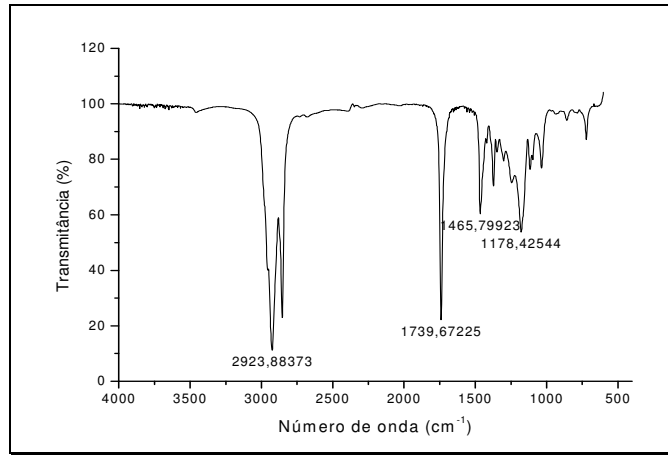
Miristato de etila



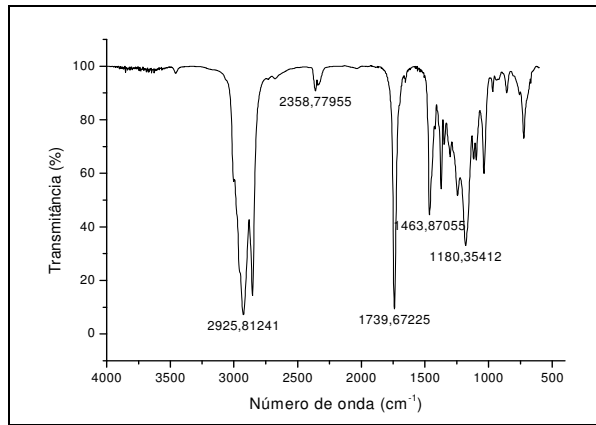
Palmitato de etila



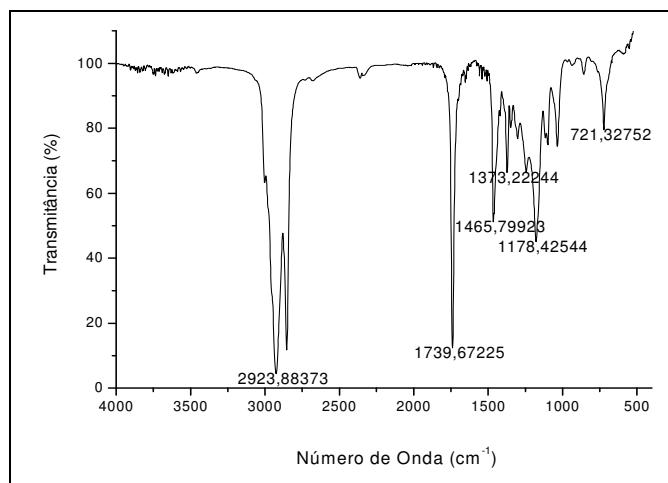
Estearato de etila



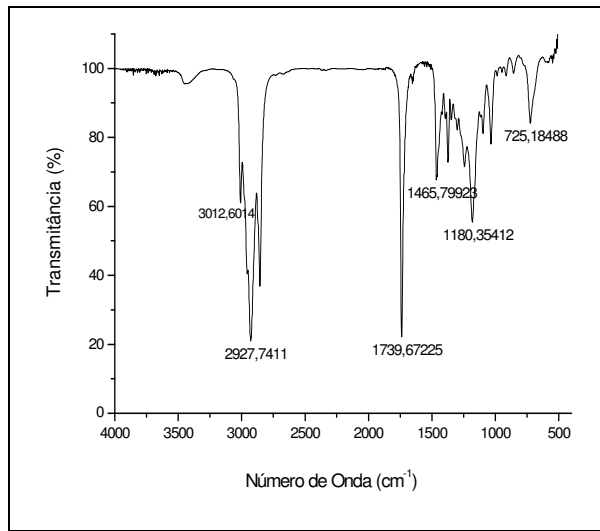
Oleato de etila



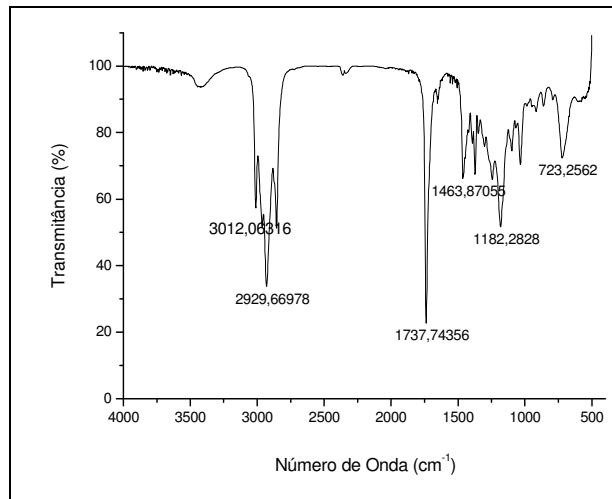
Erucato de etila.



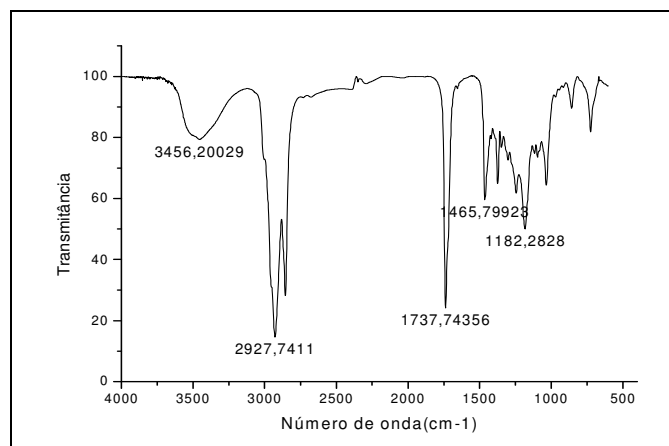
Linoleato de etila



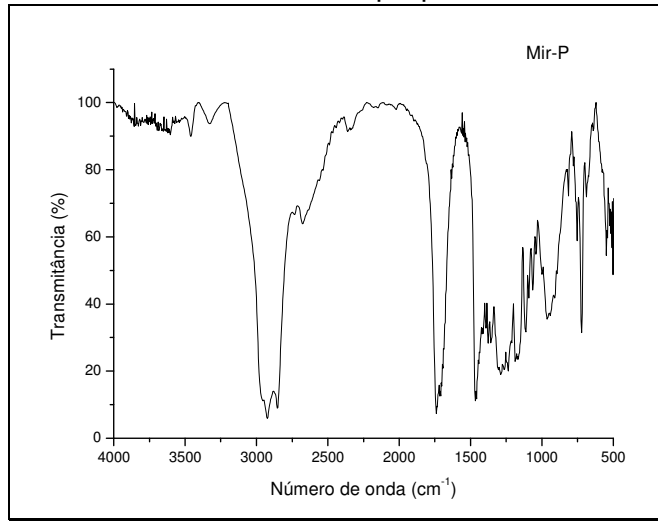
Linolenato de etila.



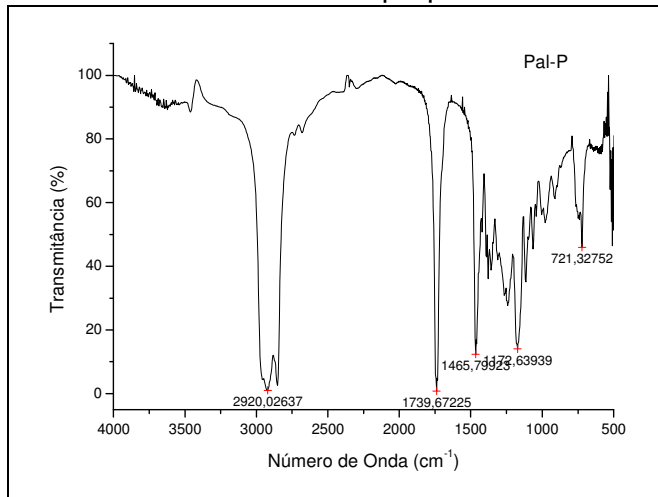
Ricinoleato de etila



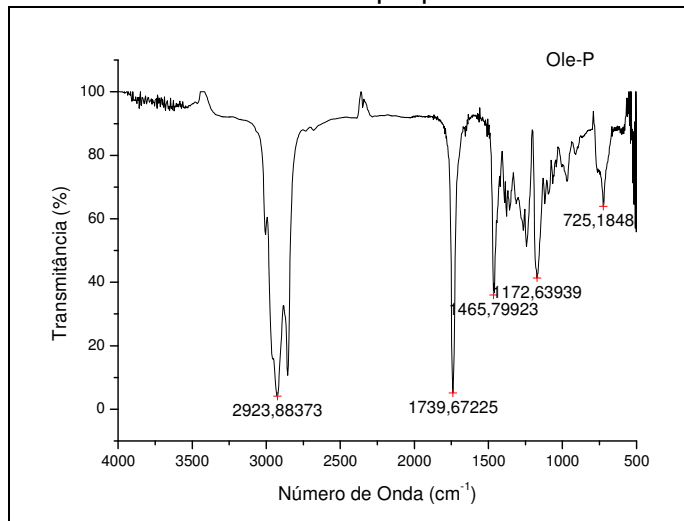
Miristato de propila



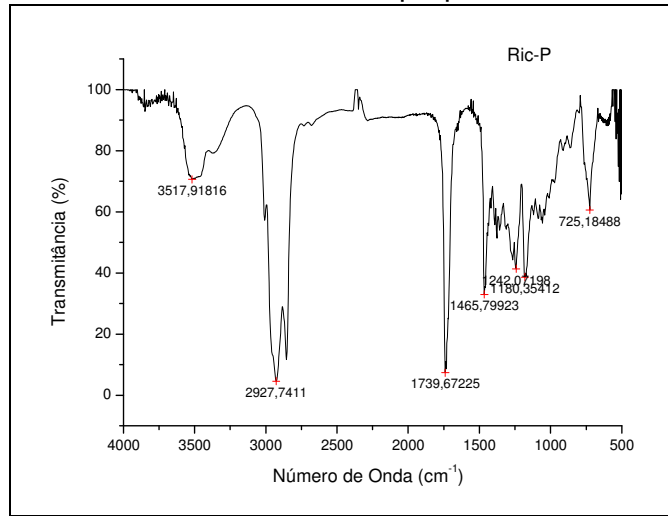
Palmitato de propila



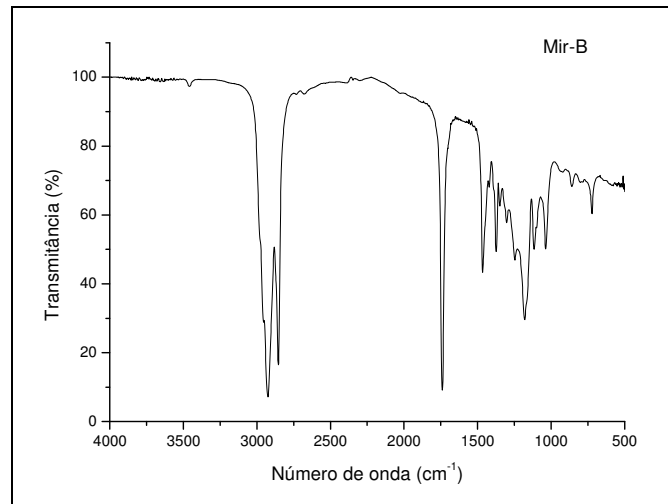
Oleato de propila



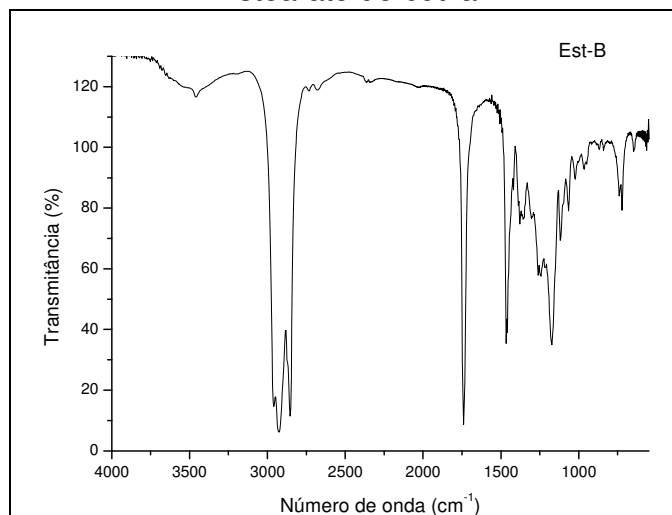
Ricinoleato de propila



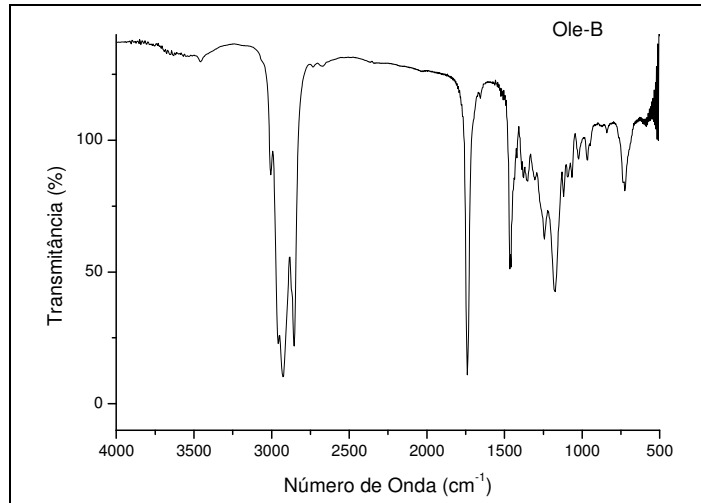
Miristato de butila



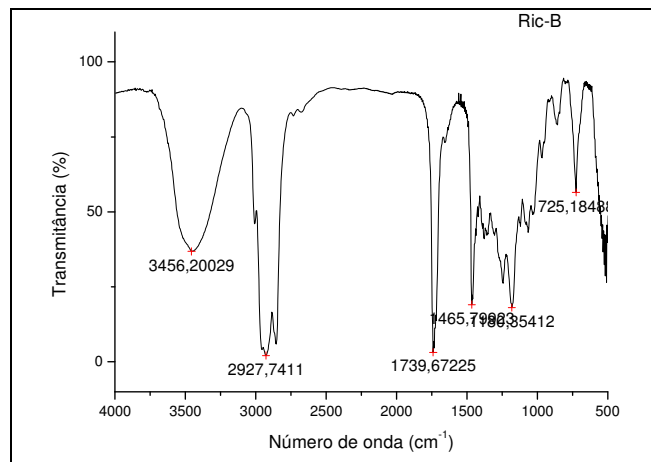
Estearato de butila



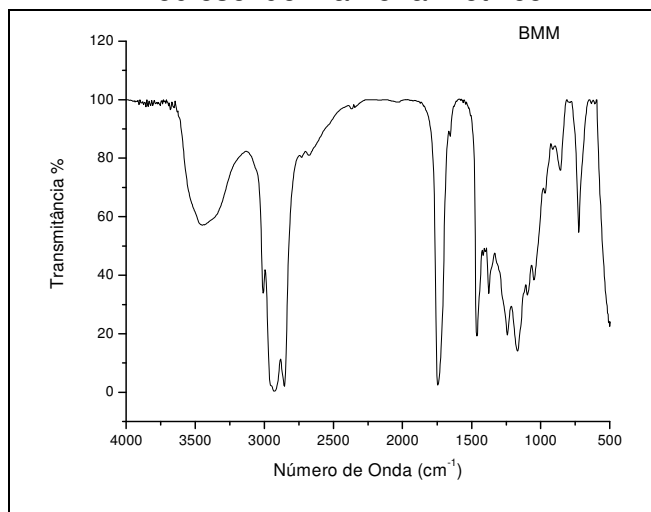
Oleato de butila



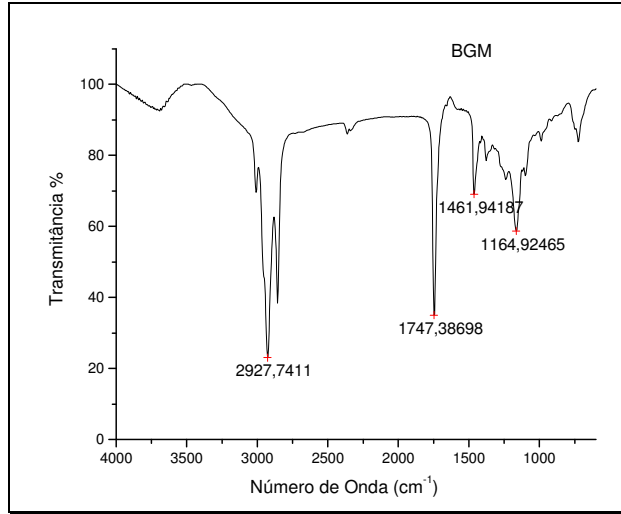
Ricinoleato de butila



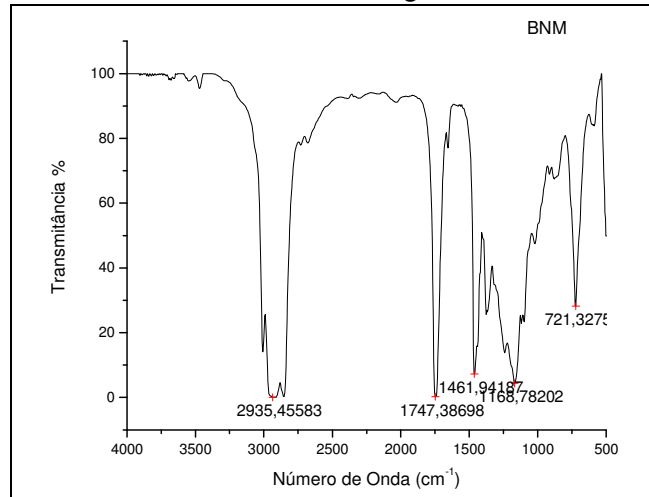
Biodiesel de Mamona metílico



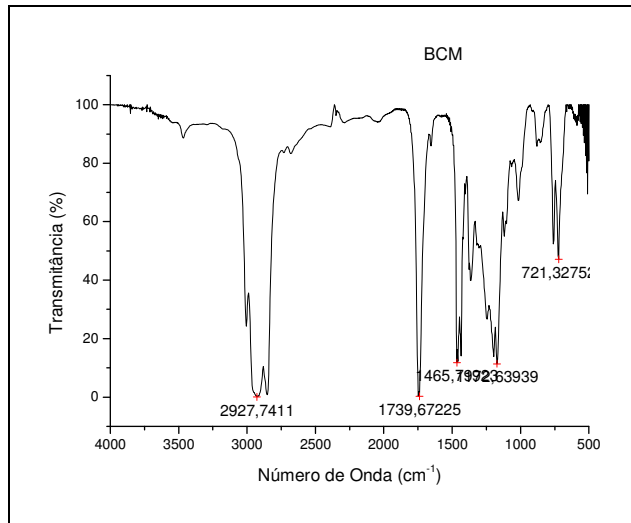
Biodiesel de girassol metílico



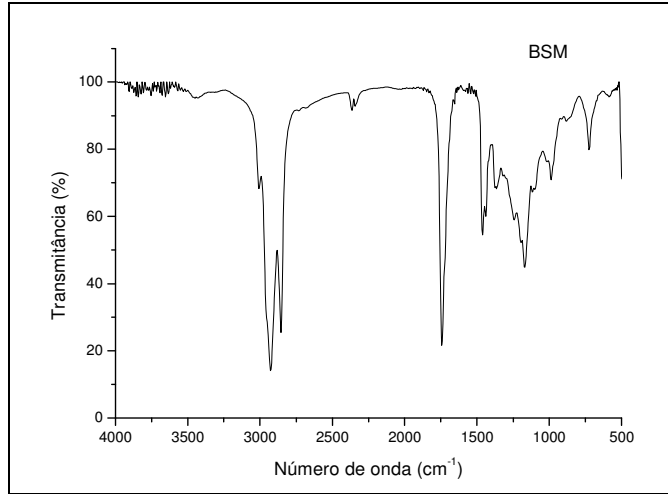
Biodiesel de nabo forrageiro metílico



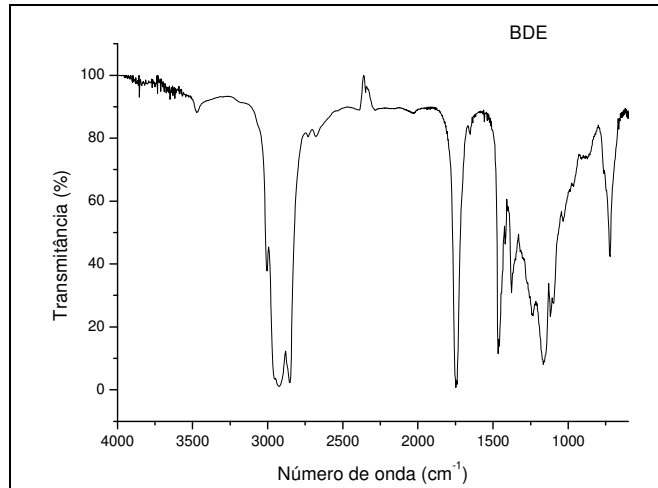
Biodiesel de cambre metílico



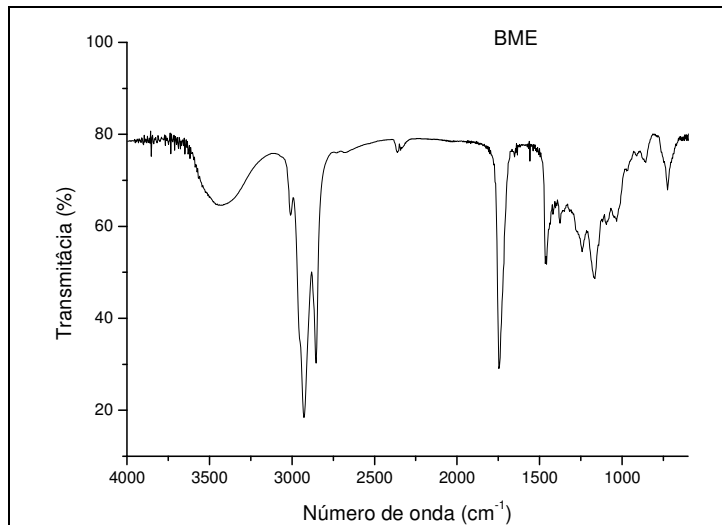
Biodiesel de soja metílico



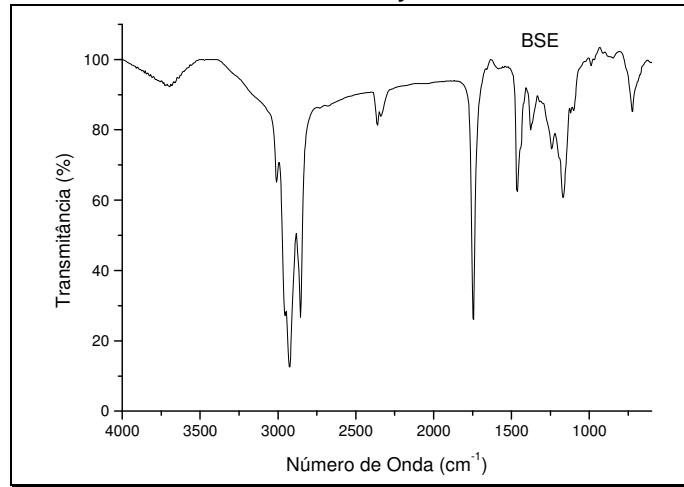
Biodiesel de dendê metílico



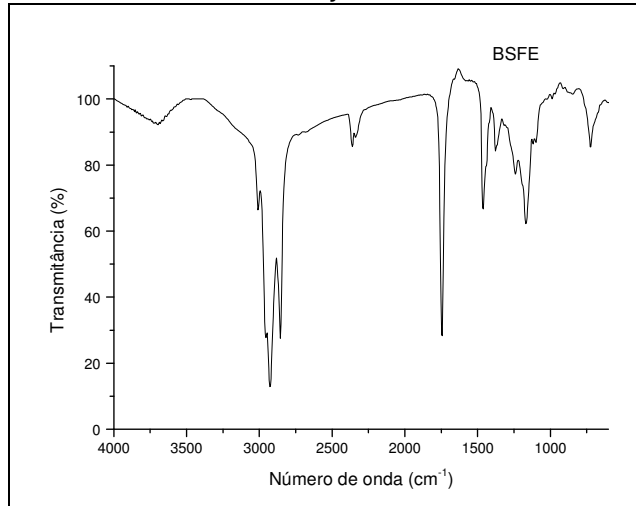
Biodiesel de mamona etílico



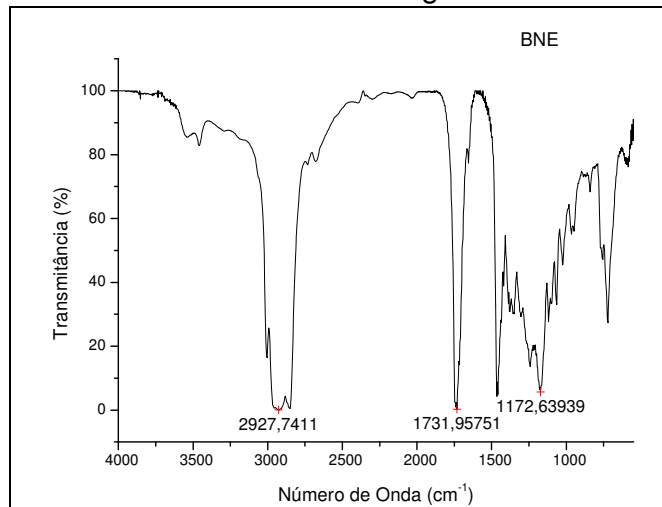
Biodiesel de soja etílico



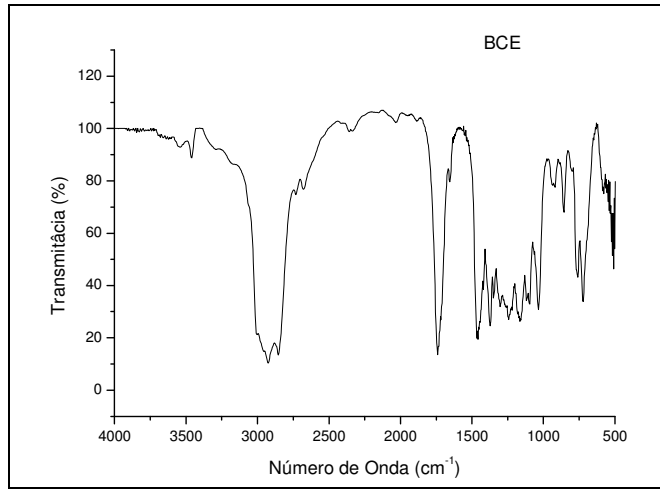
Biodiesel de soja fritura etílico



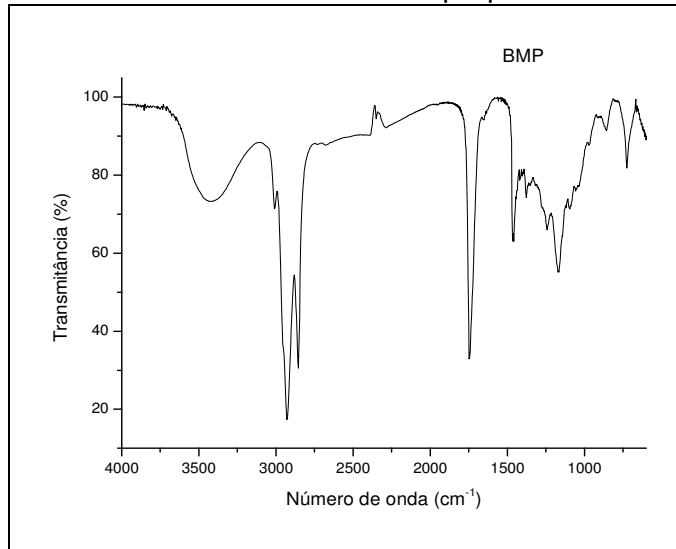
Biodiesel de nabo forrageiro etílico



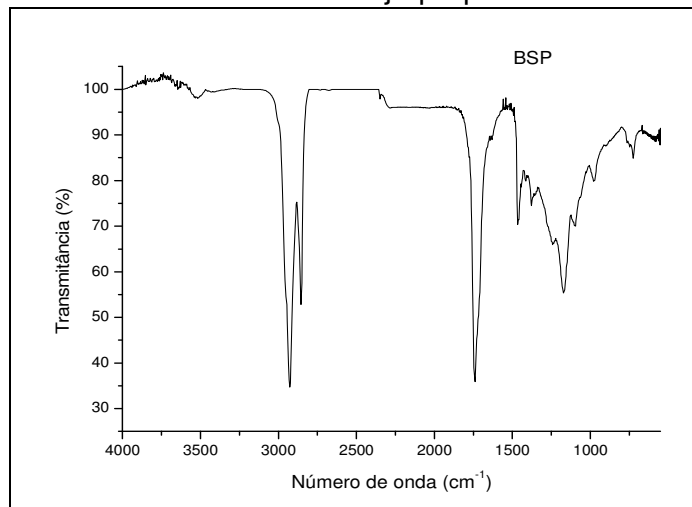
Biodiesel de cambre etílico



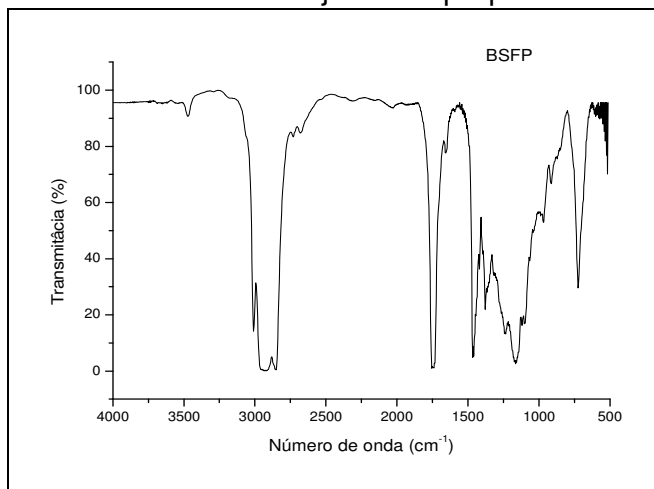
Biodiesel de mamona propílico



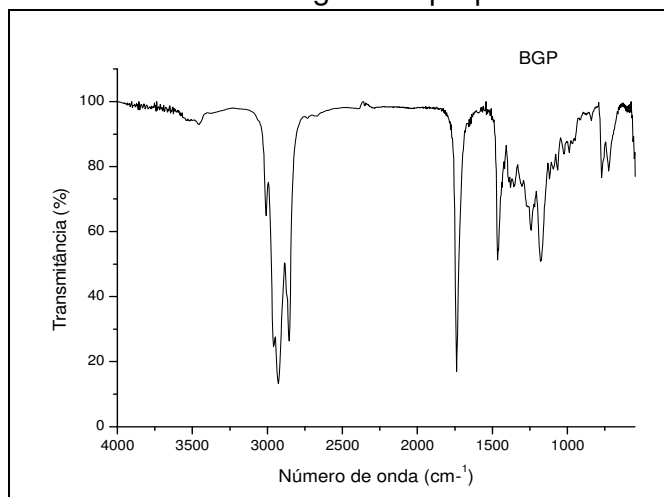
Biodiesel de soja propílico



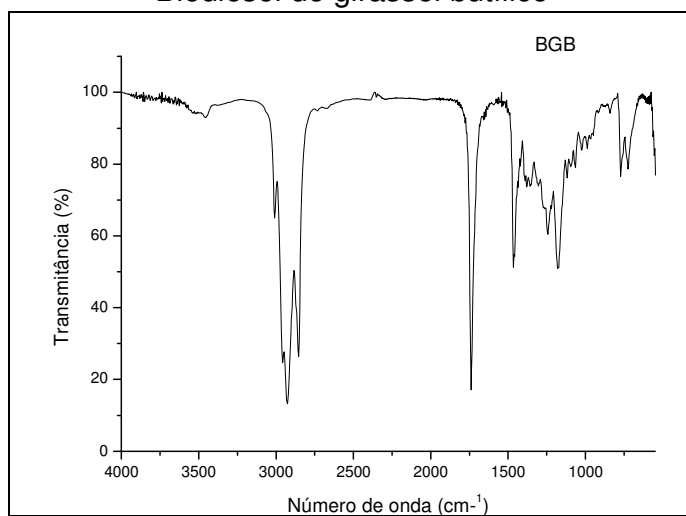
Biodiesel de soja fritura propílico



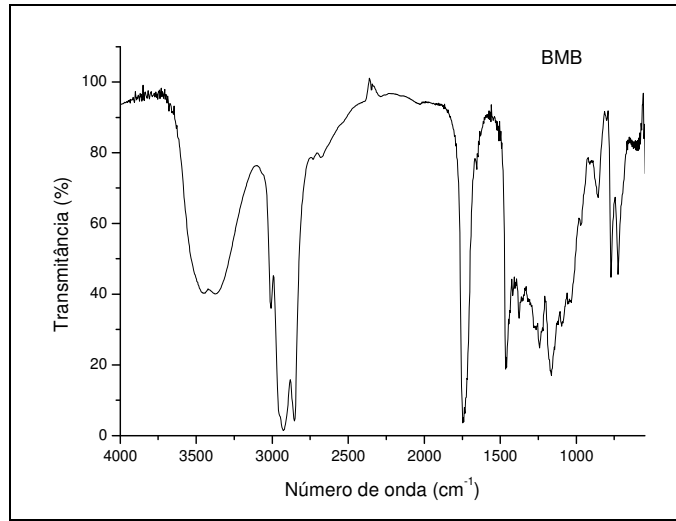
Biodiesel de girassol propílico



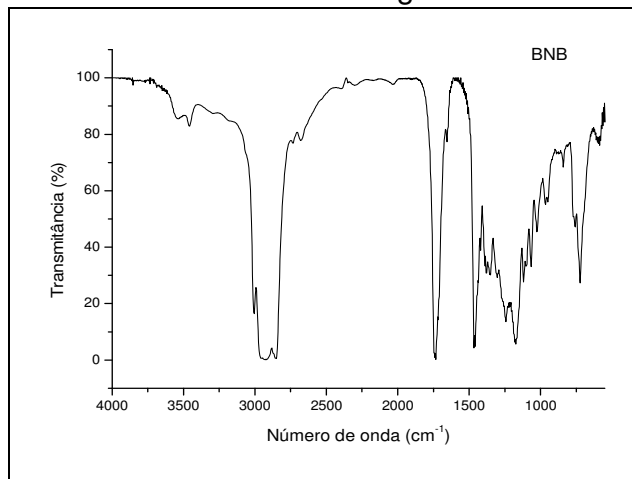
Biodiesel de girassol butílico



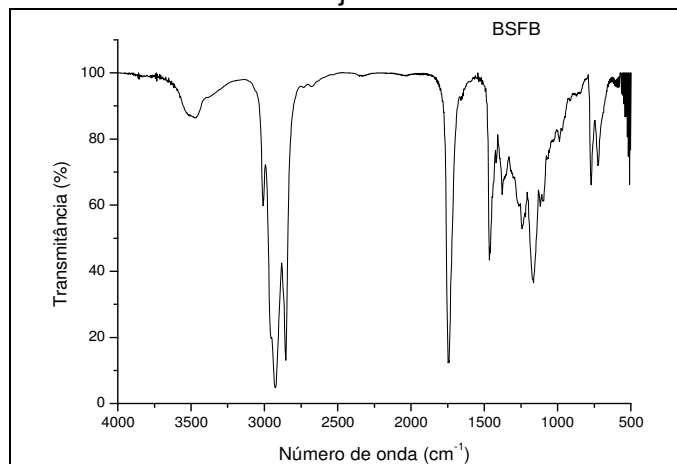
Biodiesel de mamona butílico



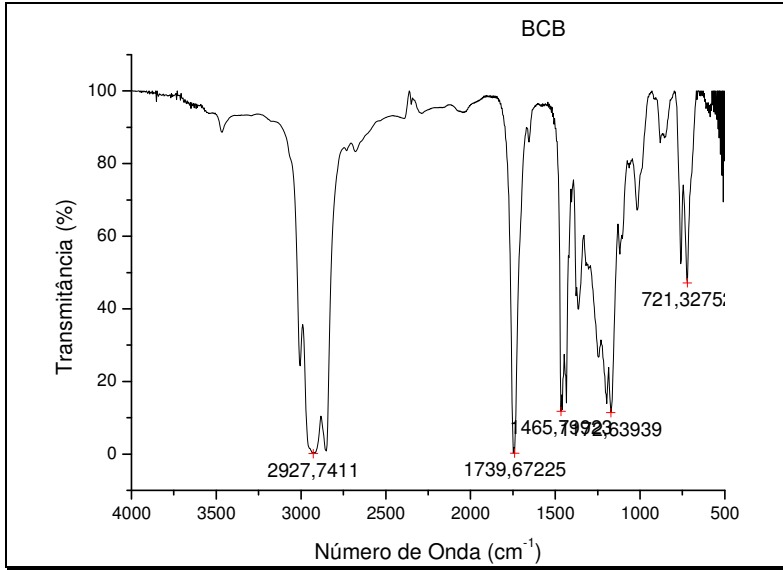
Biodiesel de nabo forrageiro butílico



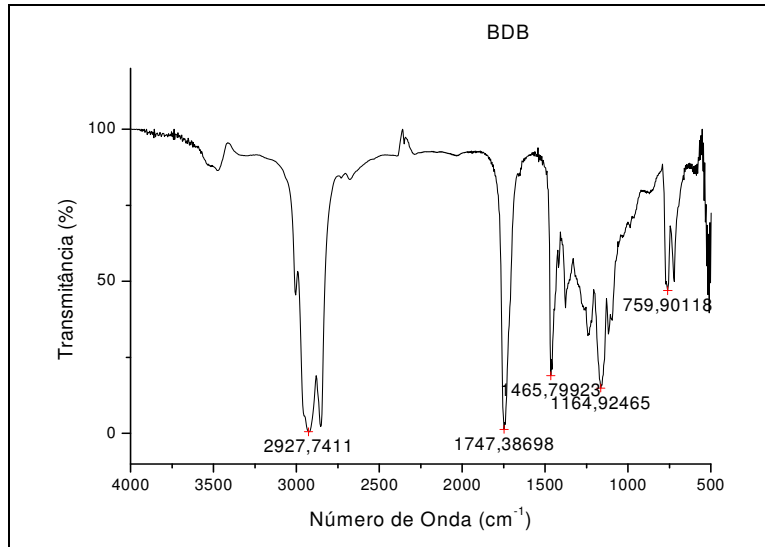
Biodiesel de soja fritura butílico



Biodiesel de cambre butílico

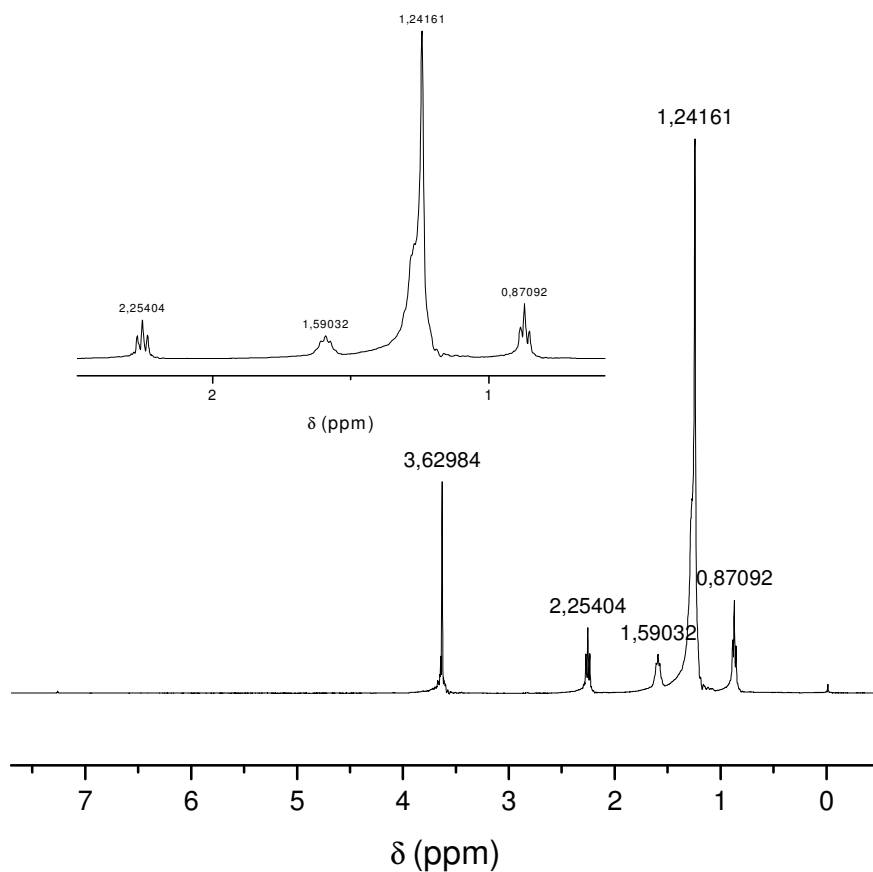


Biodiesel de dendê butílico

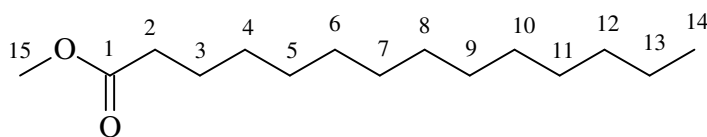


APÊNDICE E

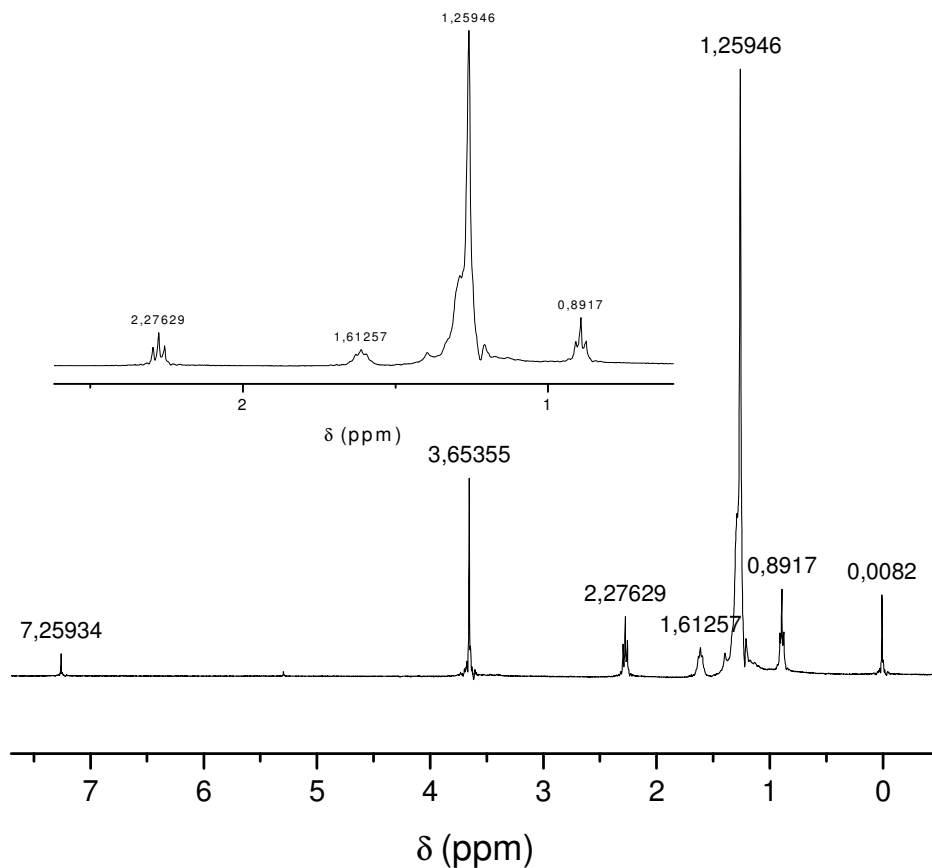
Espectros de ^1H RMN



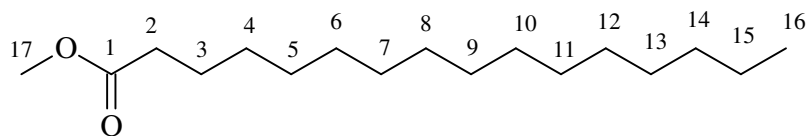
Miristato de Metila



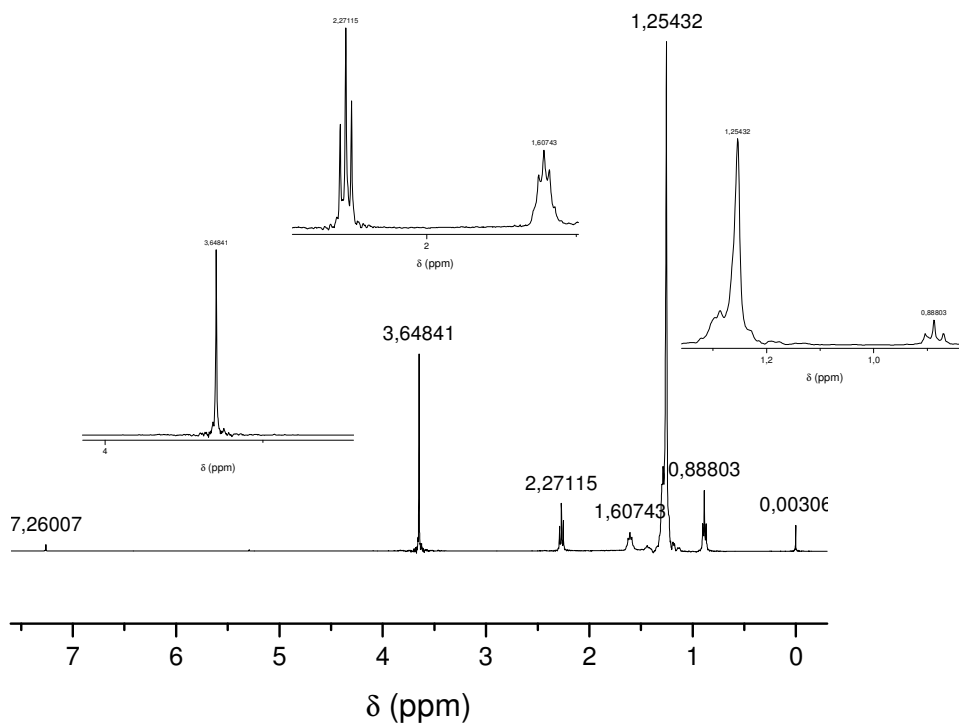
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
15	3,61	simpleto	-	3,02 (3H)
2	2,28	triplete	7,3	2,00 (2H)
3	1,59	quintupeto	6,44	1,98 (2H)
4 a 13 e 16	1,25	multipleto	-	20,16 (20 H)
14	0,87	triplete	6,9	3,00 (3H)
<i>Total de H na molécula: 30</i>				Total: 30,16 H



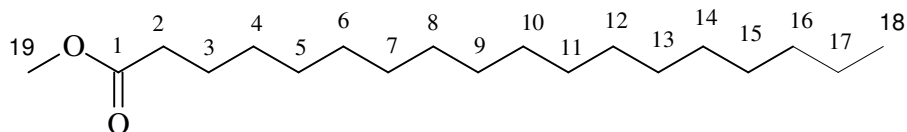
Palmitato de metila



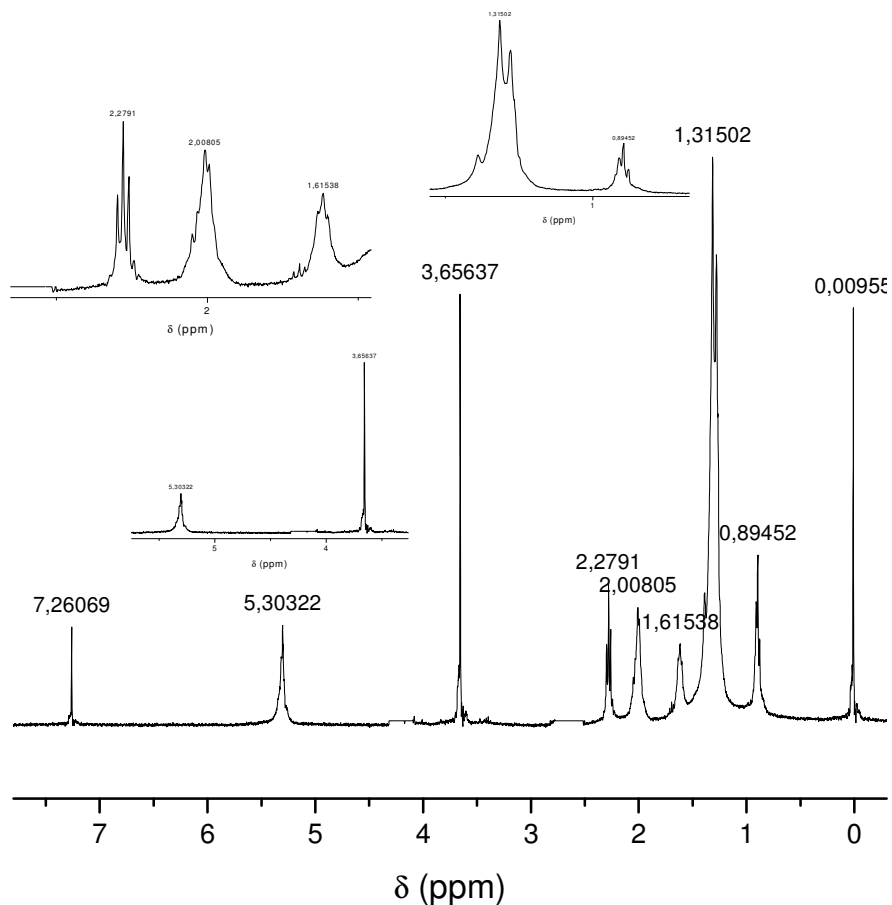
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	3,62	Simpleto	-	3,00 (3H)
2	2,28	Tripleto	7,61	2,00 (2H)
3	1,60	Quinteto	6,44	1,88 (2H)
4 a 15 e 18	1,25	Vários sinais	-	24,37 (24 H)
16	0,87	triplete	7,03	3,08 (3H)
<i>Total de H na molécula: 34</i>				Total: 34,33 H



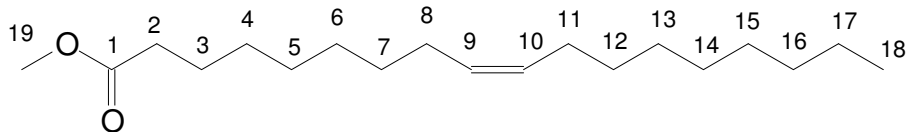
Estearato de metila



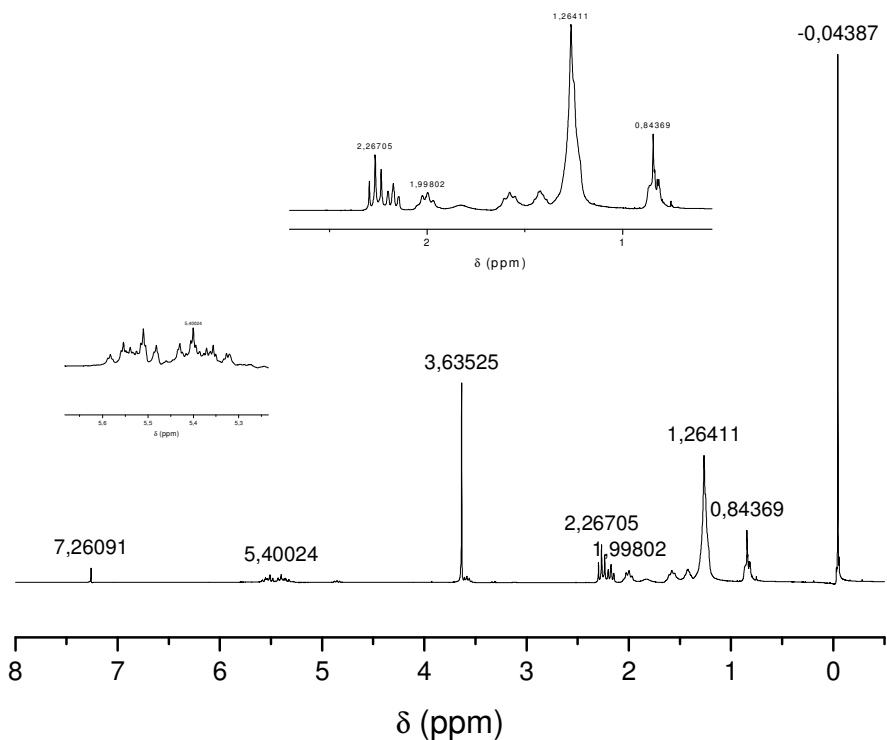
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	3,64	Simpleto	7,03	3,02 (3H)
2	2,28	Tripleto	7,03	2,00 (2H)
3	1,61	Quinteto	-	1,98 (2H)
4 a 15 e 18	1,25	Vários sinais	-	28,26 (28 H)
16	0,87	Tripleto	7,03	3,00 (3H)
<i>Total de H na molécula: 38</i>				Total: 38,26 H



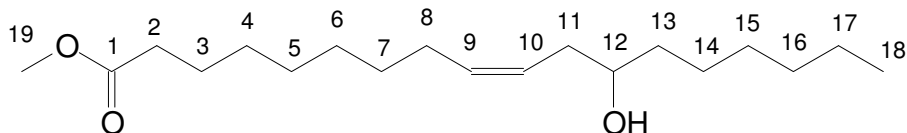
Oleato de metila



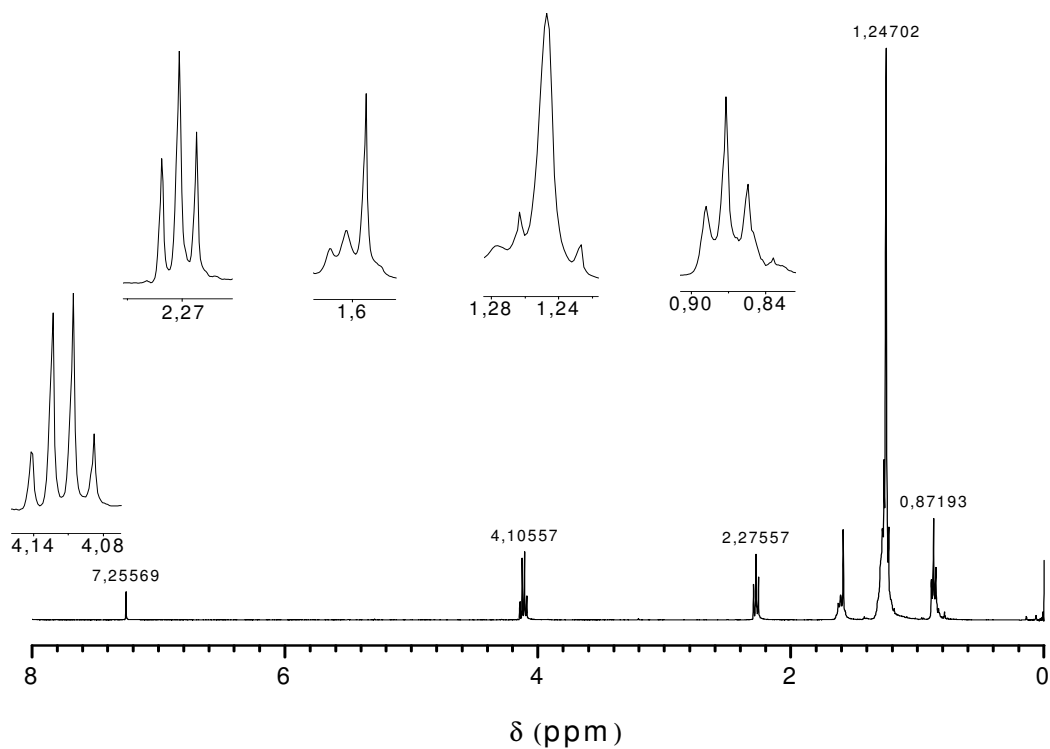
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9 e 10	5,31	multipleteo	-	2,00 (2H)
19	3,65	simpleto	-	2,90 (3H)
2	2,28	tripleto	7,61	2,00 (2H)
8 e 11	2,00	multipleteo	-	4,04 (4H)
3	1,60	tripleto	5,1	2,04 (2H)
4 a 7 e 12 a 17 e 20	1,29 a 1,22	multipleteo	-	20,37(20H)
18	0,87	tripleto	6,44	3,06 (3H)
Total de H na molécula: 36				Total: 36,41 H



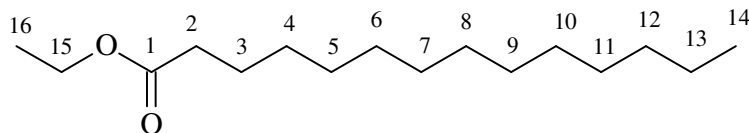
Ricinoleato de metila



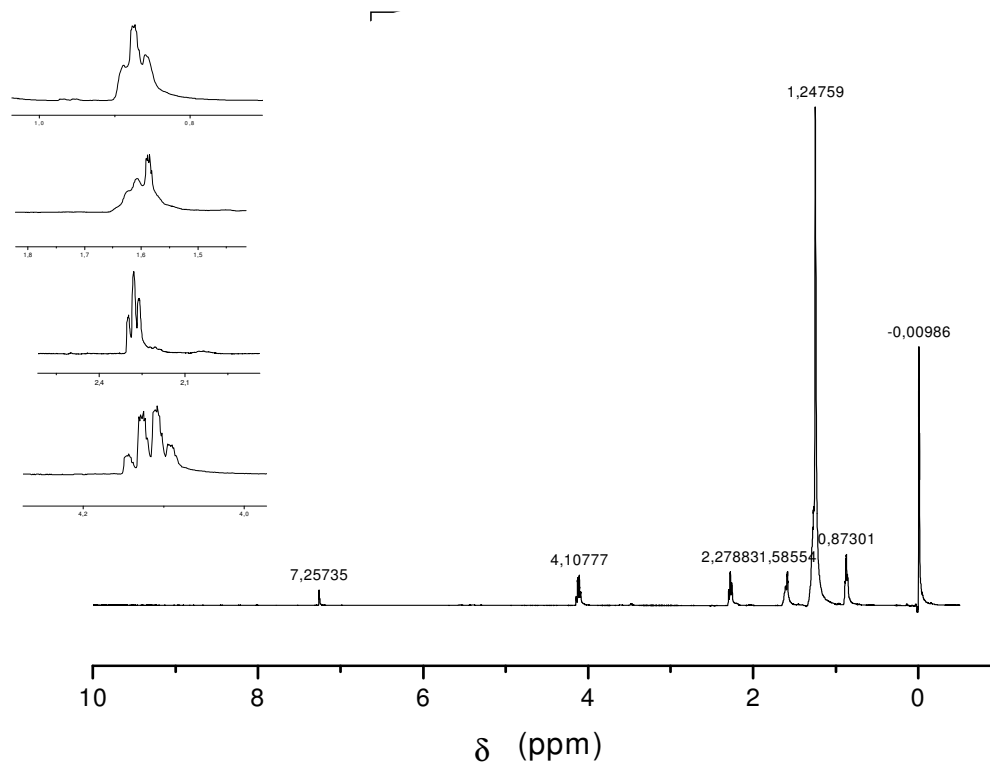
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
10 e 10	5,54	Multiplete	-	2,12 (2H)
19 e 12	4,11	Simpleto/quadruplete	7,30	4,08 (4H)
2	2,27	triplete	7,30	2,00 (2H)
11	2,19	triplete	6,90	1,94 (2H)
8	2,03	multiplete	-	1,98 (2H)
3 a 7 e 13 a 17 e 20	1,66 a 1,20	vários sinais	-	19,90 (20H)
18	0,87	multiplete	-	3,20 (3H)
<i>Total de H na molécula: 36</i>				35,22 H



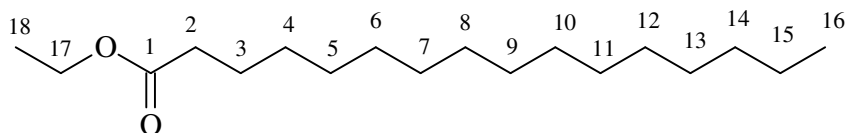
Miristato de Etila



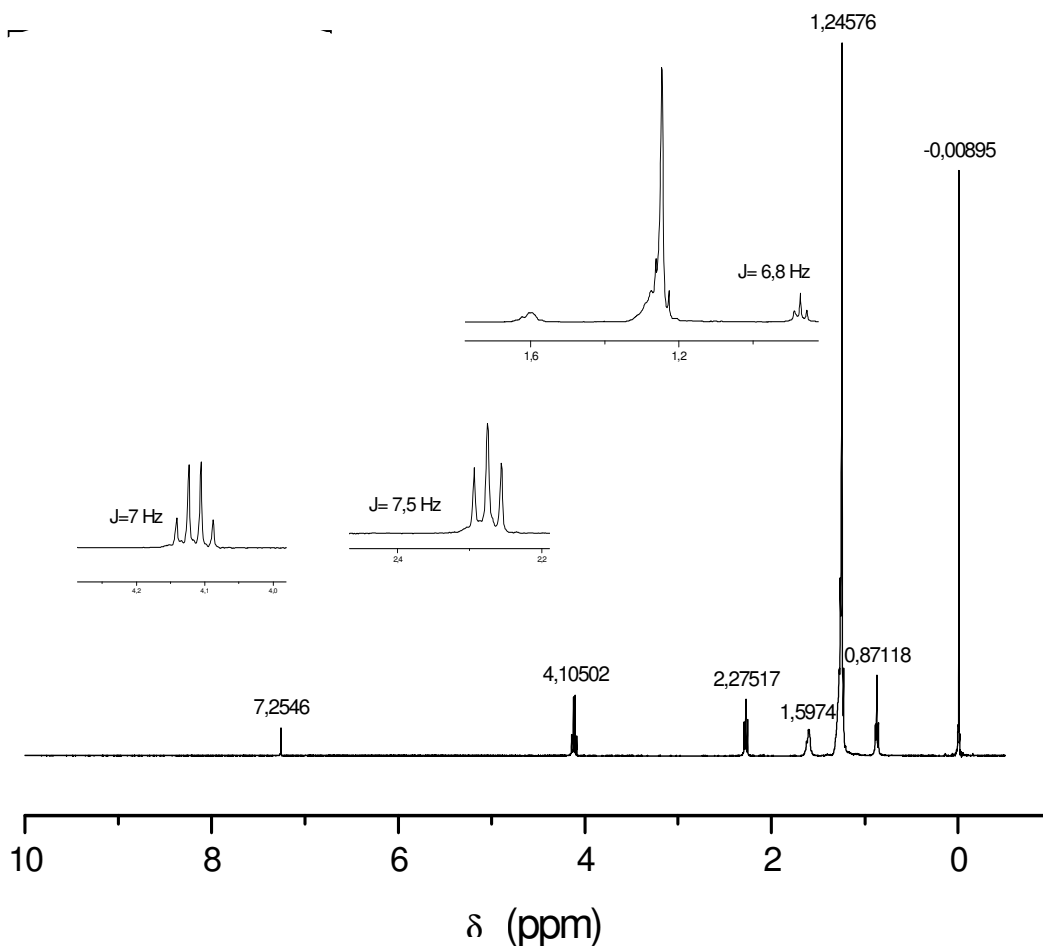
<i>Número do H</i>	δ (ppm)	<i>multiplicidade</i>	<i>J (Hz)</i>	<i>Integração</i>
15	4,18	quadripleto	6,9	2,00 (2H)
2	2,28	triplete	7,3	2,00 (2H)
3	1,61	multiplete	-	2,52 (2H)
4 a 13 e 16	1,25	multiplete	-	22,62 (23 H)
14	0,87	triplete	6,9	3,02 (3H)
<i>Total de H na molécula: 32</i>				Total: 32,16 H



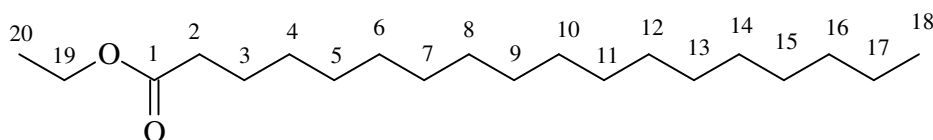
Palmitato de etila



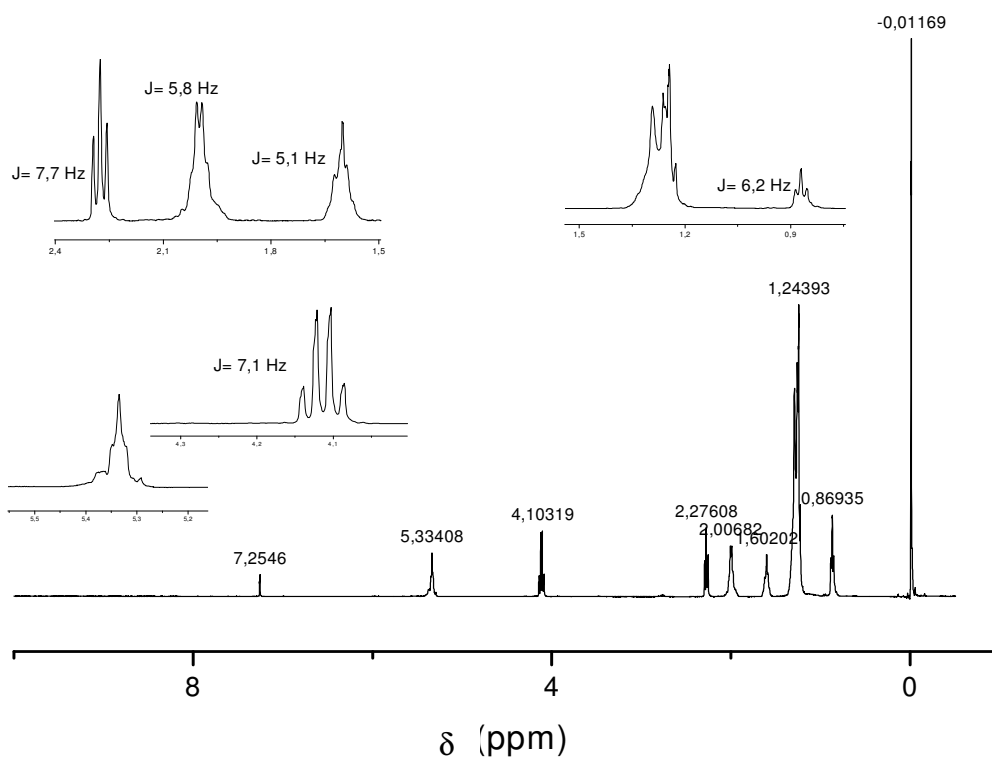
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	4,11	quadripleto	7,3	2,00 (2H)
2	2,28	tripleto	7,3	2,00 (2H)
3	1,59	multipleteo	-	2,50 (2H)
4 a 15 e 18	1,25	simpleto largo	-	26,02 (26 H)
16	0,87	tripleto	5,5	2,96 (3H)
<i>Total de H na molécula: 36</i>				Total: 35,48 H



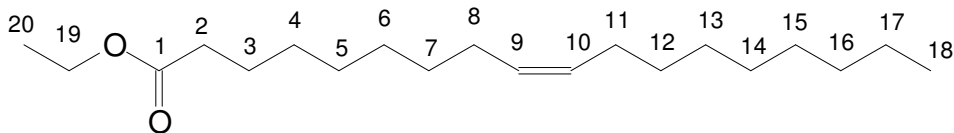
Estearato de etila



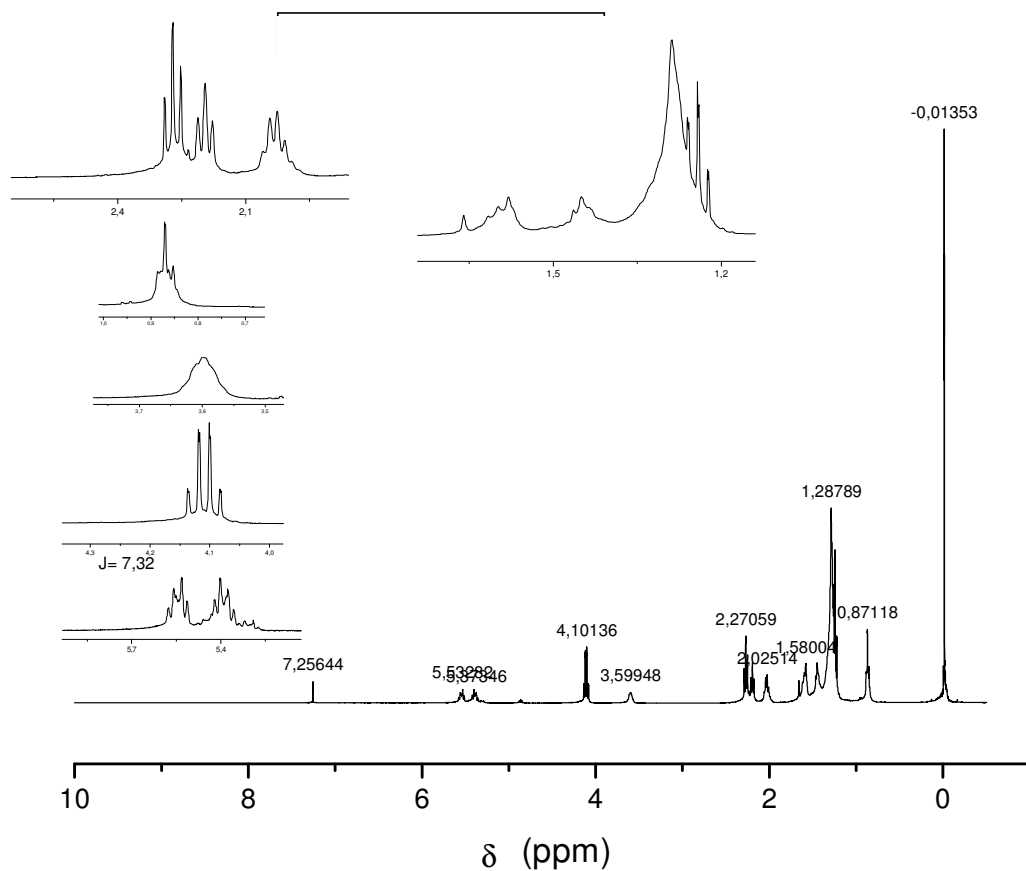
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
19	4,10	quadripleto	7,0	2,02 (2H)
2	2,27	tripleto	7,5	2,00 (2H)
3	1,60	multipleto	-	2,64 (2H)
4 a 17 e 20	1,25	multipleto	-	30,74 (31 H)
18	0,87	tripleto	6,8	2,86 (3H)
<i>Total de H na molécula: 40</i>				Total: 40,26 H



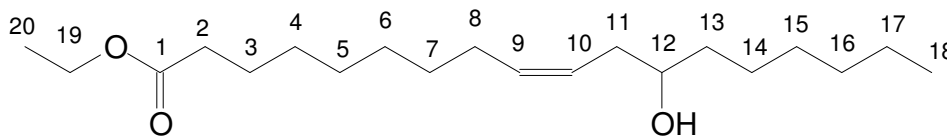
Oleato de etila



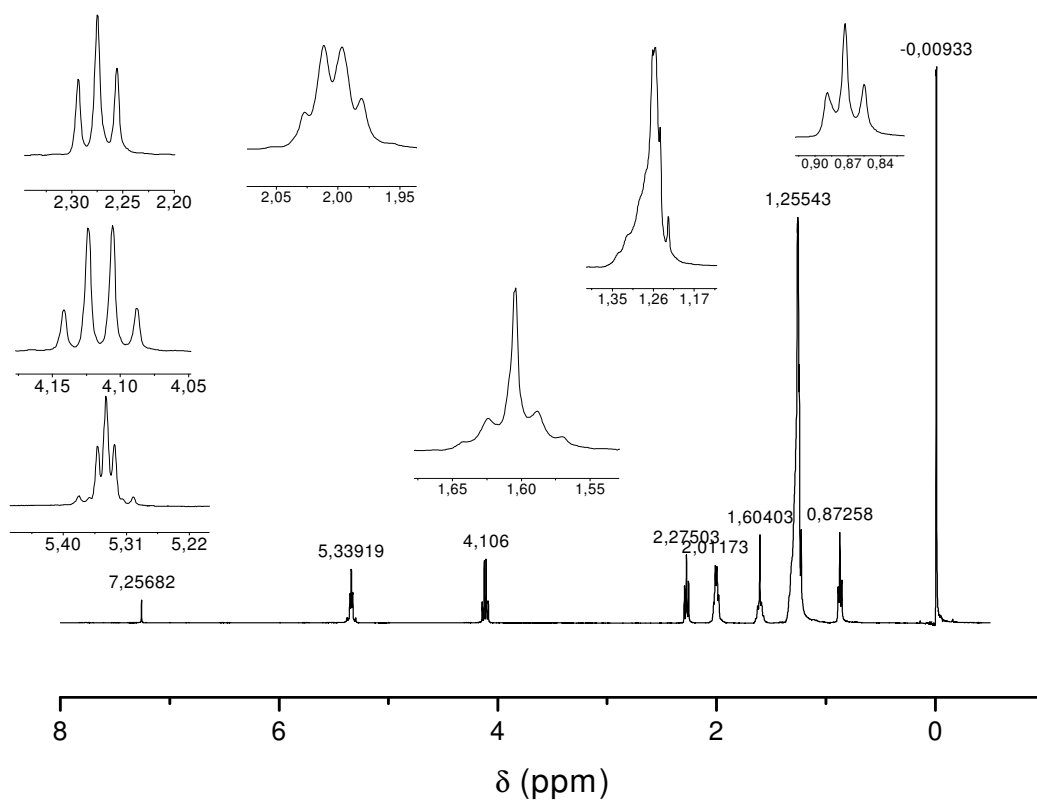
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9 e 10	5,33	multipleto	-	1,96 (2H)
19	4,11	quadripleto	7,1	2,00 (2H)
2	2,28	tripleto	7,7	2,00 (2H)
8 e 11	2,00	quadripleto	5,8	3,92 (4H)
3	1,60	tripleto	5,1	2,14 (2H)
4 a 7 e 12 a 17 e 20	1,29 a 1,22	multipleto	-	22,42 (22H)
18	0,87	tripleto	6,2	2,98 (3H)
Total de H na molécula: 38				Total: 37,42 H



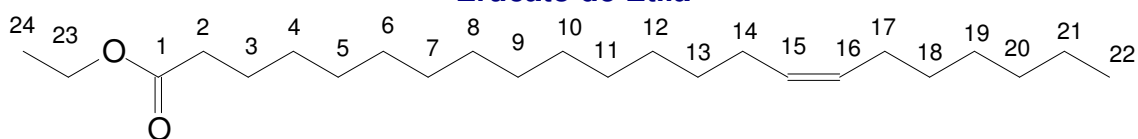
Ricinoleato de etila



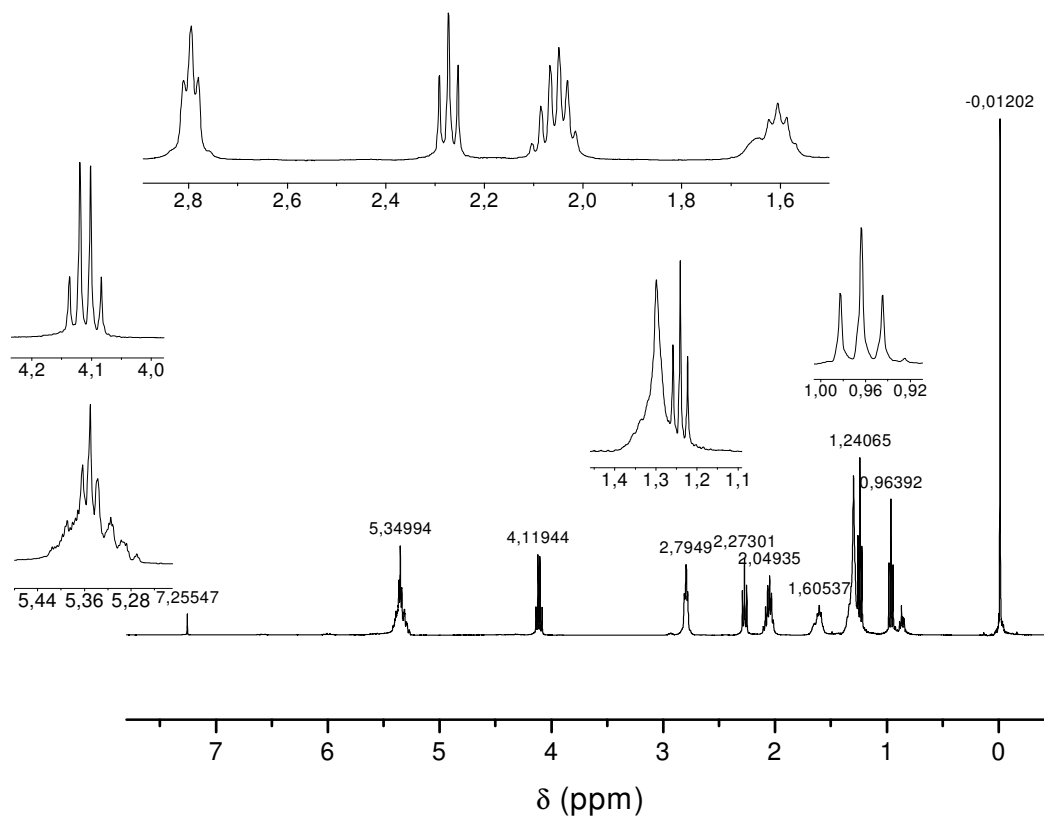
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
10	5,54	quadripleto	7,3	0,99 (1H)
9	5,39	quadripleto	7,0	0,99 (1H)
19	4,11	quadripleto	7,0	2,00 (2H)
12	3,60	multipleteo	-	0,89 (1H)
2	2,27	tripleteo	7,3	2,00 (2H)
11	2,19	tripleteo	6,9	1,98 (2H)
8	2,03	multipleteo	-	2,18 (2H)
3 a 7 e 13 a 17 e 20	1,66 a 1,20	vários sinais	-	23,72 (23H)
18	0,87	multipleteo	-	3,08 (3H)
Total de H na molécula: 38				37,83 H



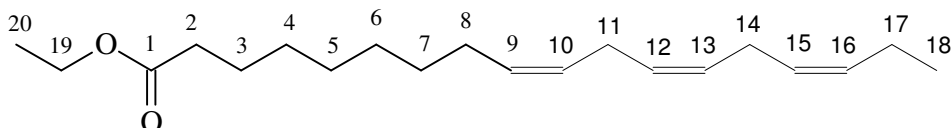
Erucato de Etila



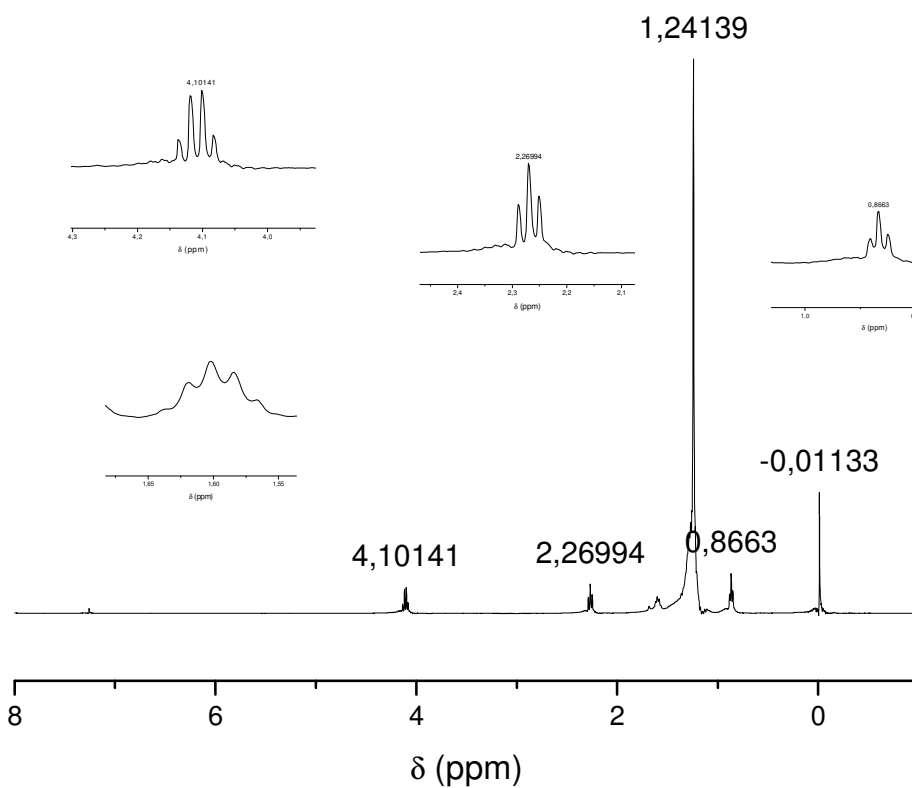
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
15 e 16	5,34	tripleto	4,8	2,00 (2H)
23	4,12	quadripleto	7,1	2,00 (2H)
2	2,28	tripleto	7,4	2,00 (2H)
14 e 17	2,01	quadripleto	6,4	4,14 (4 H)
3	1,60	quintupeto	6,4	2,84 (2H)
4 a 13 e 18 a 21 e 24	1,26	multipeto	-	32,3 (33)
22	0,87	tripleto	7,0	2,82 (3)
<i>Total de H na molécula: 48</i>				Total: 48,10 H



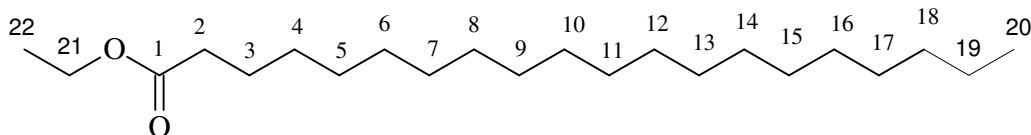
Linolenato de Etila



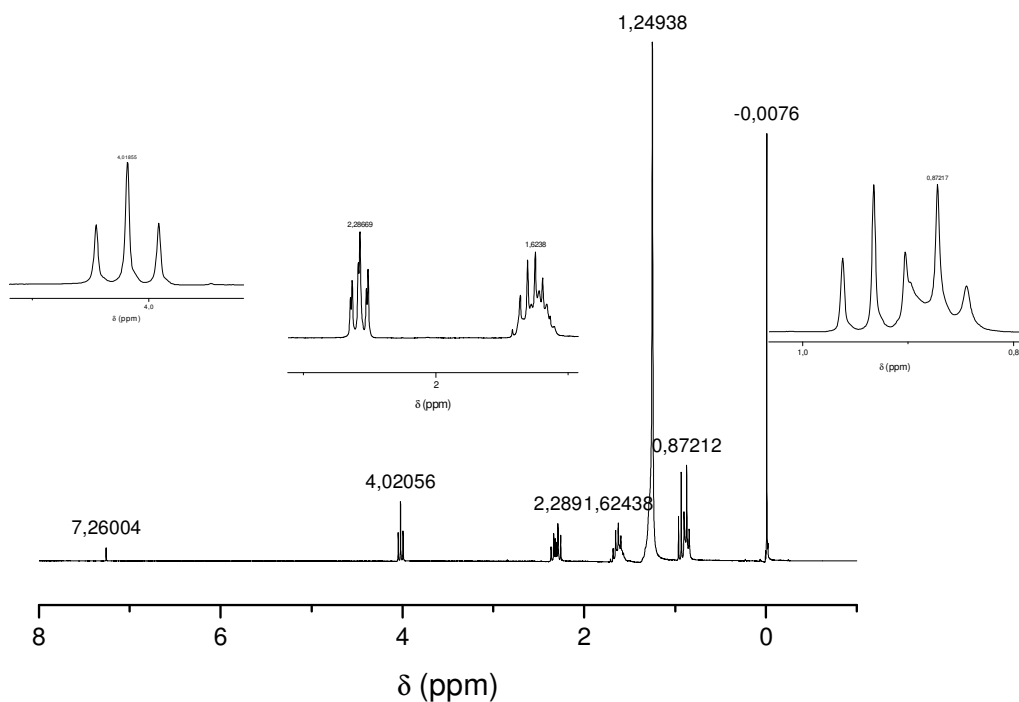
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9, 10, 12, 13, 15 e 16	5,34	multipleteo	-	5,70 (6H)
19	4,10	quardripleto	7,1	2,00 (2H)
11 e 14	2,79	tripleto	6,2	3,68 (4H)
2	2,27	tripleto	7,6	2,00 (2 H)
8 e 17	2,05	multipleteo	-	3,76 (4H)
3	1,60	quintupleto	7,3	2,26 (2H)
4 a 7	1,30	multipleteo	-	11,78 (11H)
20	1,24	tripleto	7,2	
18	0,96	tripleto	7,5	2,92(3H)
<i>Total de H na molécula: 34</i>				Total: 34,10 H



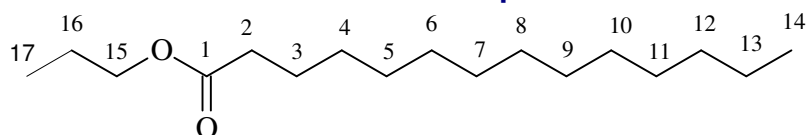
Araquidato de etila



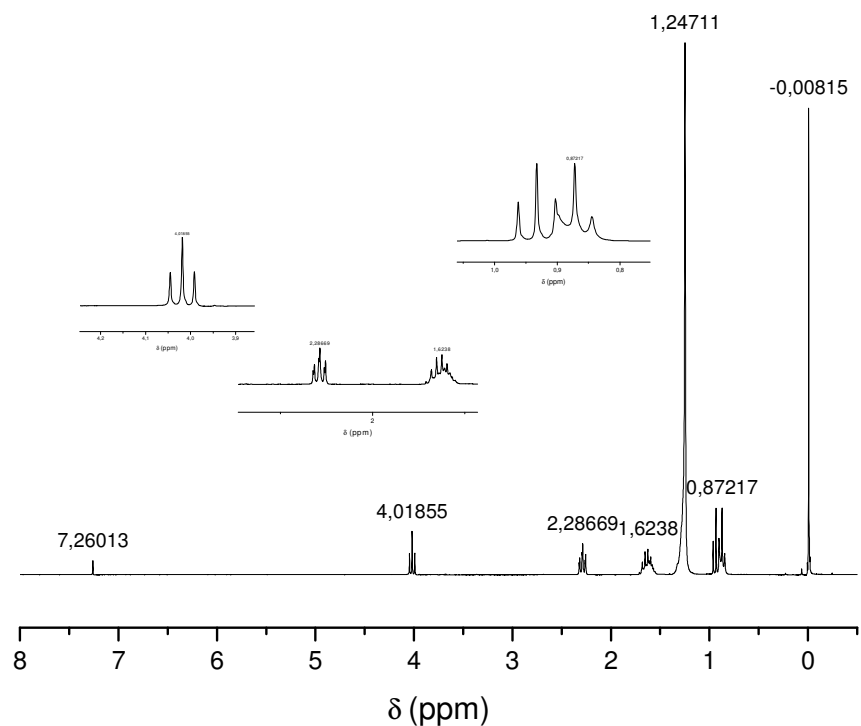
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
21	4,10	quadripleto	7,61	1,98 (2H)
2	2,29	tripleto	7,61	1,00 (2H)
3	1,60	quintupletto	7,03	2,24 (2H)
4 a 17 e 22	1,27	multipleto	-	35,94 (35 H)
20	0,86	tripleto	5,86	3,00 (3H)
<i>Total de H na molécula: 44</i>				Total: 44,16 H



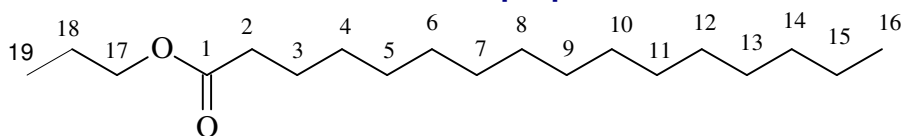
Miristato de Propila



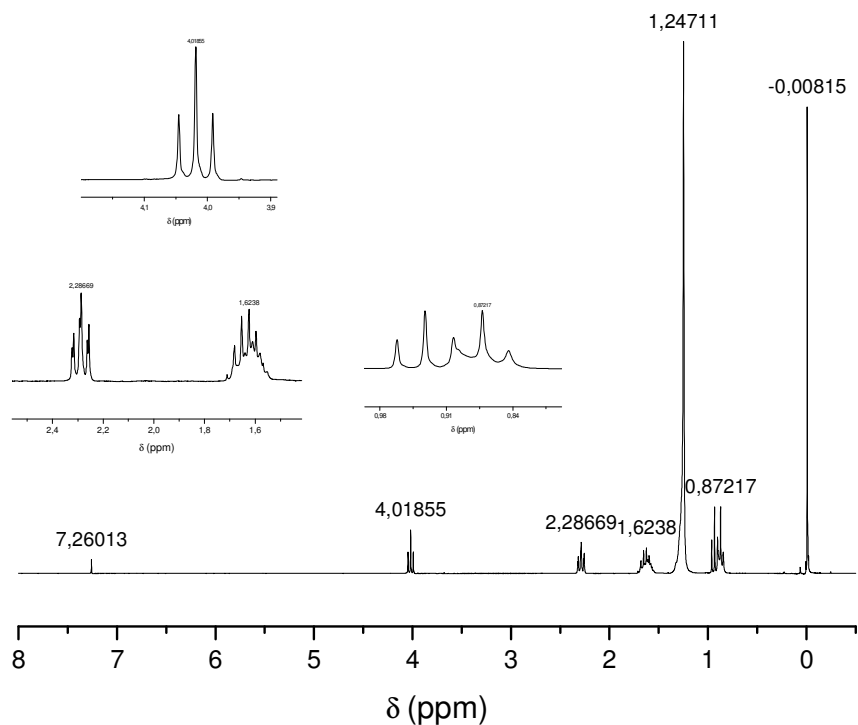
<i>Número do H</i>	δ (ppm)	<i>multiplicidade</i>	<i>J</i> (Hz)	<i>Integração</i>
15	4,18	Tripleto	6,69	2,20 (2H)
2	2,28	Tripleto	7,69	2,00 (2H)
3 e 16	1,60	Multipleteo	-	4,16 (4H)
4 a 13	1,25	Multipleteo	-	21,40 (20 H)
14 e 17	0,87	Dois tripleto	6,9	6,30 (6H)
<i>Total de H na molécula: 34</i>				Total: 34,06 H



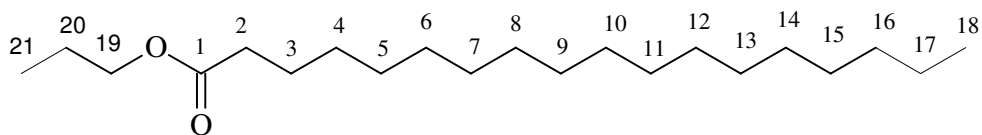
Palmitato de propila



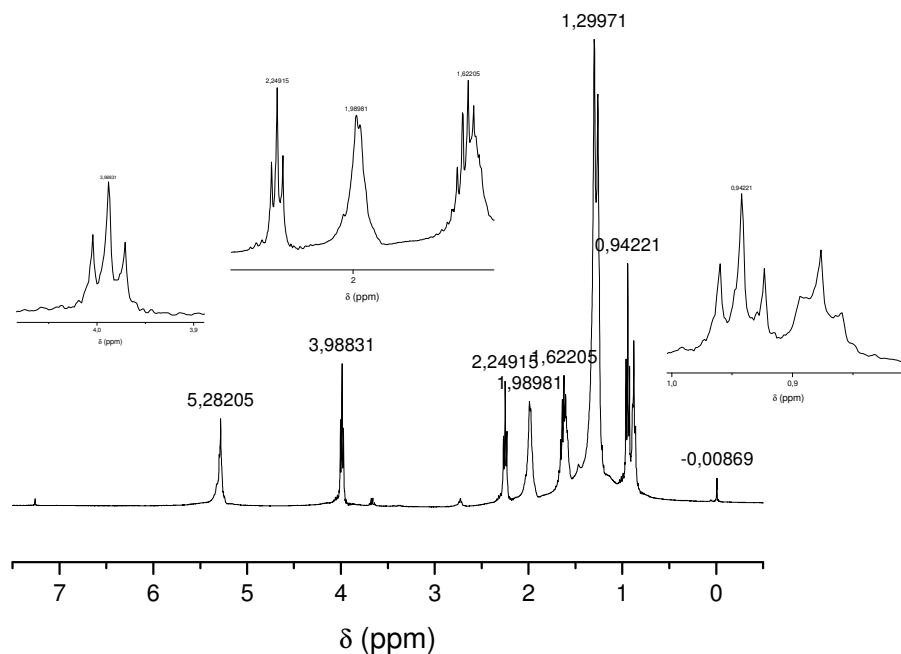
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	4,11	triplete	6,61	1,92 (2H)
2	2,28	triplete	7,03	2,00 (2H)
3 e 18	1,59	multiplete	-	4,06 (4H)
4 a 15	1,25	simpleto largo	-	24,14 (24 H)
19	0,87	triplete	5,5	3,00 (3H)
16		triplete		3,10(3H)
<i>Total de H na molécula: 38</i>				Total: 38,22 H



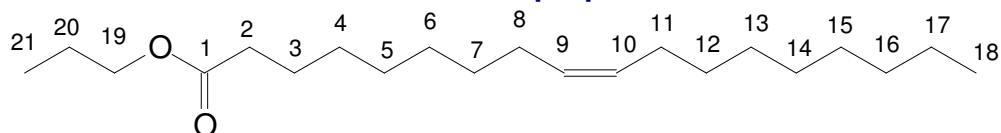
Estearato de propila



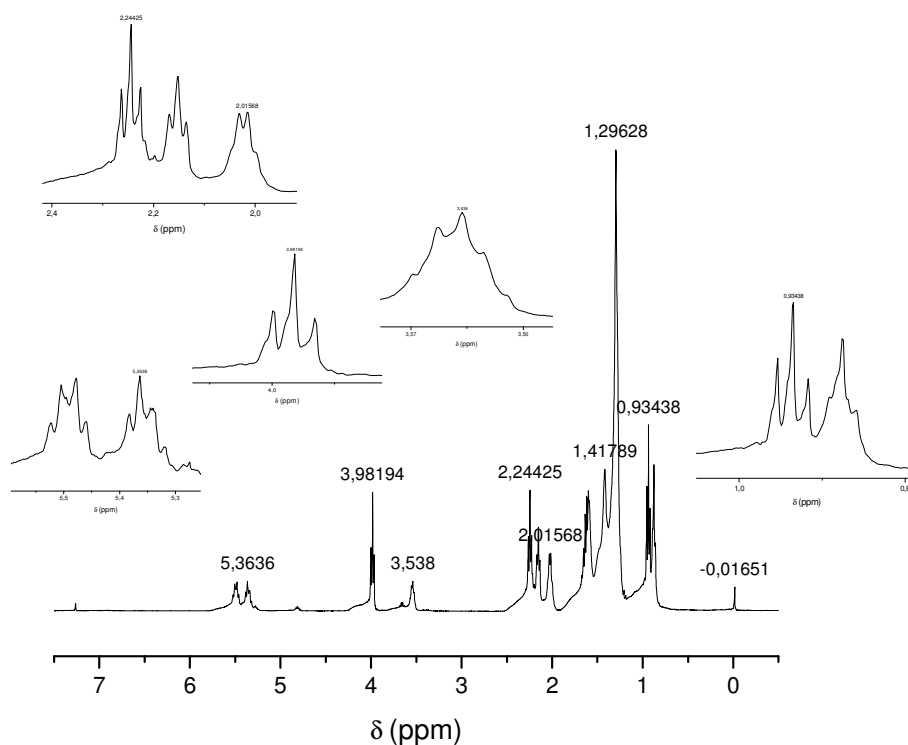
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
19	4,11	triplete	6,61	1,92 (2H)
2	2,28	triplete	7,03	2,00 (2H)
3 e 20	1,59	multiplete	-	4,06 (4H)
4 a 17	1,25	simpleto largo	-	28,14 (28 H)
21	0,87	triplete	5,5	3,00 (3H)
18		triplete		3,10(3H)
<i>Total de H na molécula: 42</i>				Total: 42,22 H



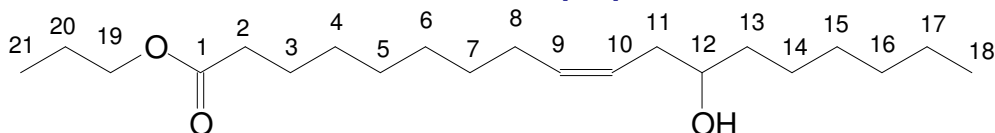
Oleato de propila



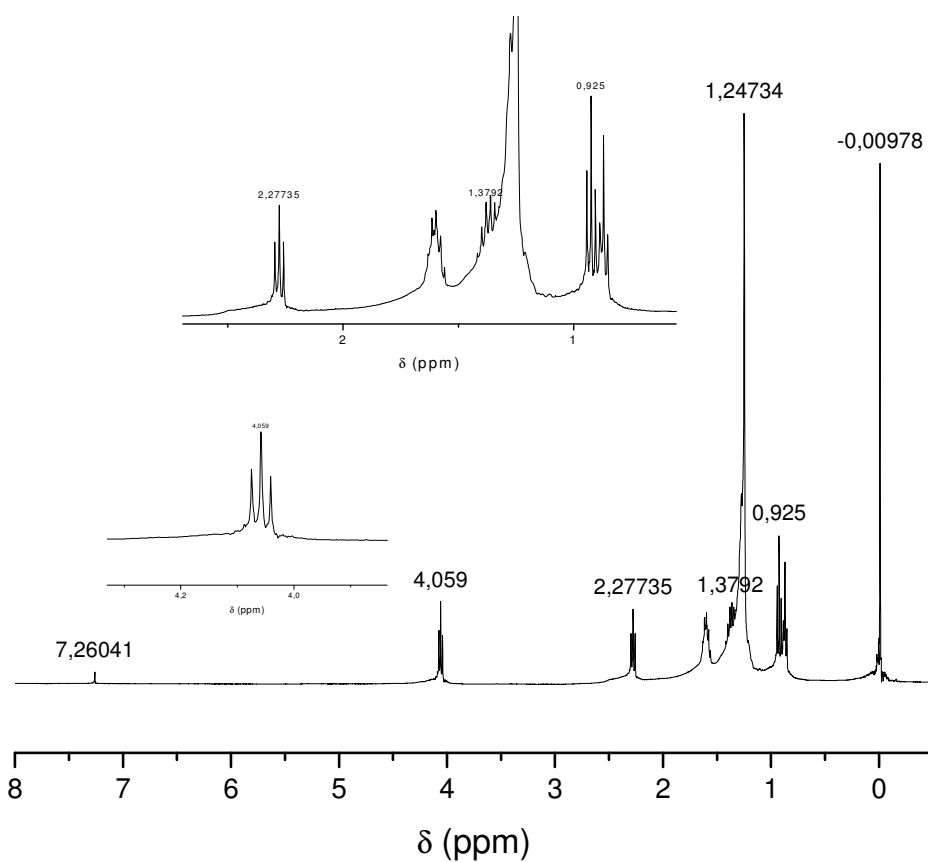
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9 e 10	5,28	Multipleteo	-	2,00 (2H)
19	3,90	Tripleteo	6,44	2,02 (2H)
2	2,28	Tripleteo	7,61	2,00 (2H)
8 e 11	1,98	Multipleteo	-	3,96 (4 H)
3 ao 7 e 12 ao 17	1,26	Vários sinais	-	24,02 (24H)
18 e 21	0,94	Dois tripleteos	7,03	5,92(6H)
<i>Total de H na molécula: 40</i>				Total: 39,96 H



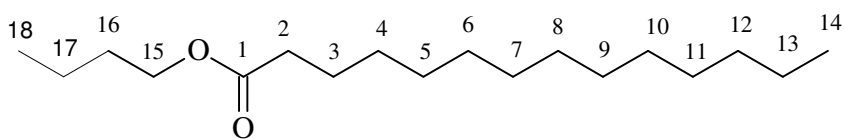
Ricinoleato de propila



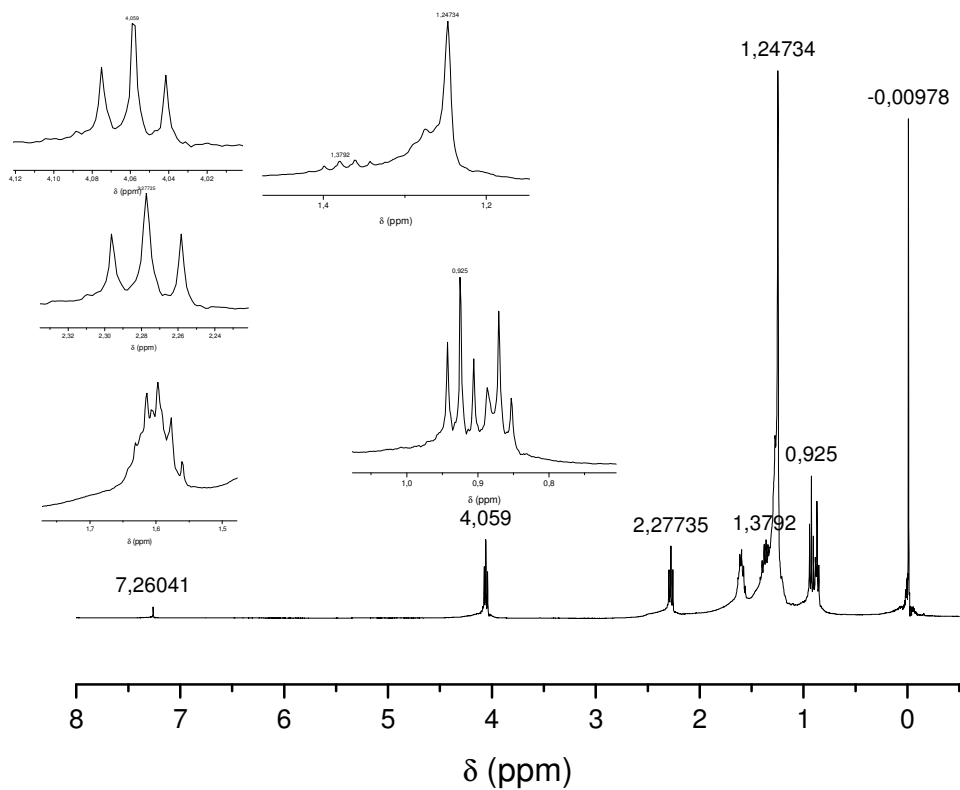
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
10 e 9	5,54	multipleto	-	2,06 (2H)
19	4,11	tripleto	7,03	2,08 (2H)
12	3,60	quintupeto	5,86	1,00 (1H)
2	2,27	tripleto	7,61	2,00 (2H)
11	2,19	tripleto	7,03	2,02 (2H)
8	2,03	quadrupeto	6,44	1,90 (2H)
3 e 20	1,60	multipleto	-	4,06 (4H)
4 a 7 e 13 a 17	1,45 a 1,20	Vários sinais	-	21,21 (21H)
21 e 18	0,92	Dois tripletos	7,61	6,08 (6H)
<i>Total de H na molécula: 42</i>				42,27 H



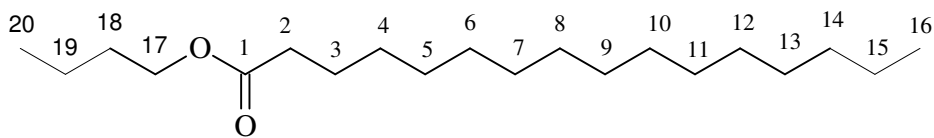
Miristato de Butila



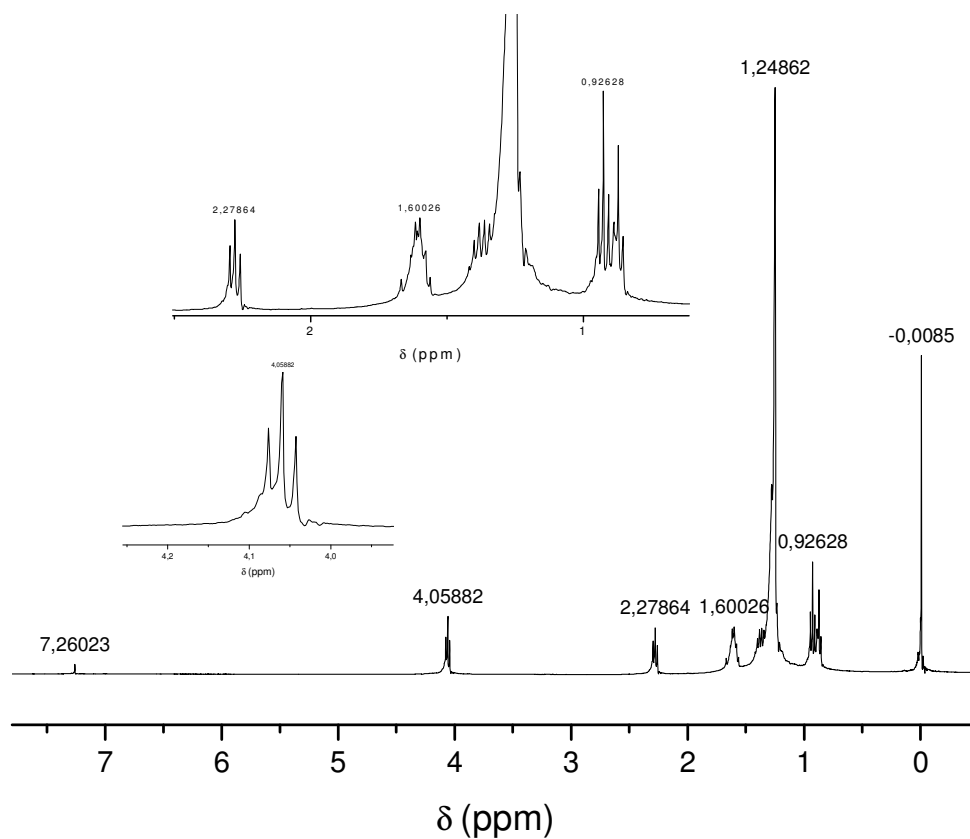
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
15	4,18	Tripleto	6,69	1,88 (2H)
2	2,28	Tripleto	7,69	2,00 (2H)
3 e 16	1,61	Multiplete	-	4,02 (4H)
4 a 13	1,25	Multiplete	-	23,98(24 H)
18	0,87	Tripleto	6,9	2,96 (3H)
14		Tripleto		2,90(3H)
<i>Total de H na molécula: 36</i>				Total: 36,04 H



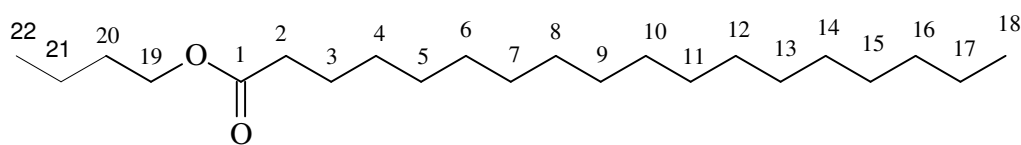
Palmitato de Butila



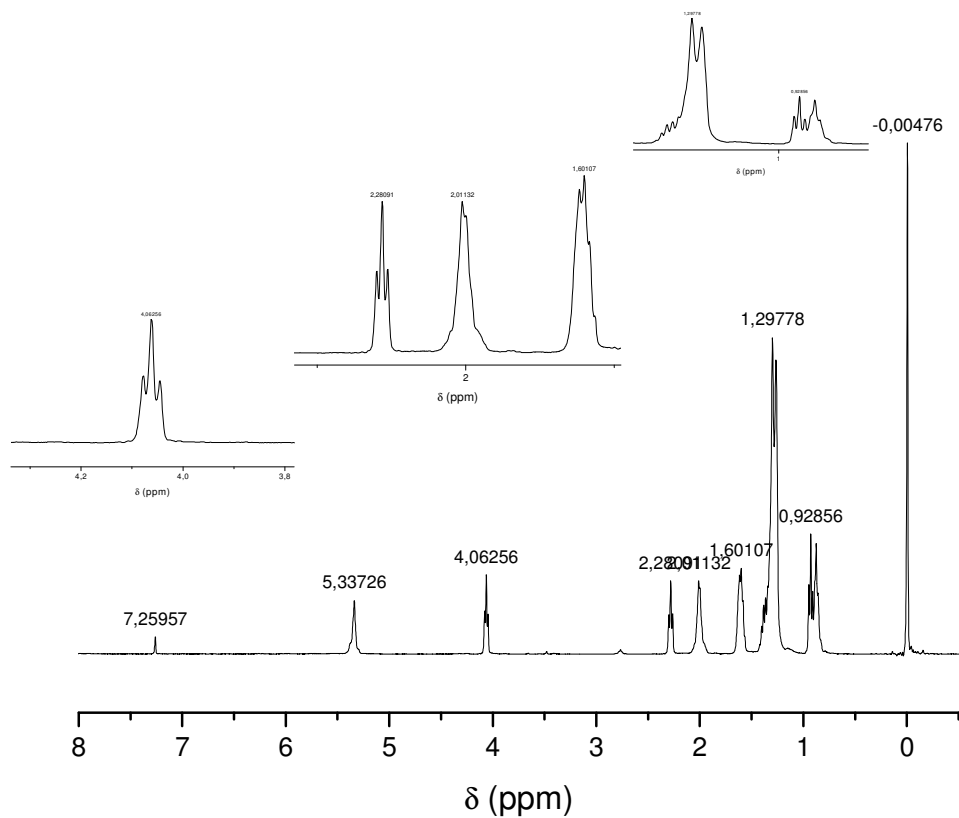
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	4,18	Tripleto	6,69	1,88 (2H)
2	2,28	Tripleto	7,69	2,00 (2H)
3 e 16	1,61	Multiplete	-	4,02 (4H)
4 a 13	1,25	Multiplete	-	27,98(28 H)
20	0,87	Tripleto	6,9	2,96 (3H)
16		Tripleto		2,90(3H)
<i>Total de H na molécula: 40</i>				Total: 40,04 H



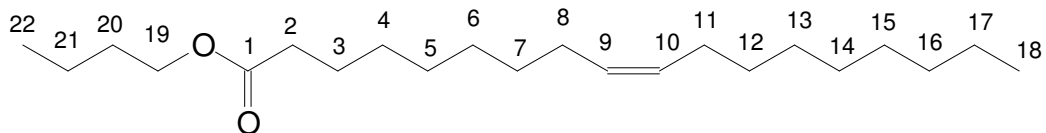
Estearato de Butila



Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
19	4,10	triplete	7,03	2,00 (2H)
2	2,27	triplete	7,03	2,00 (2H)
3	1,60	multiplete	-	4,33 (4H)
4 a 17 e 20	1,25	Vários sinais	-	29,82 (30H)
23	0,92	triplete	7,03	3,00(3H)
18	0,87	triplete	6,44	2,90(3H)
<i>Total de H na molécula: 44</i>				Total: 44,05 H

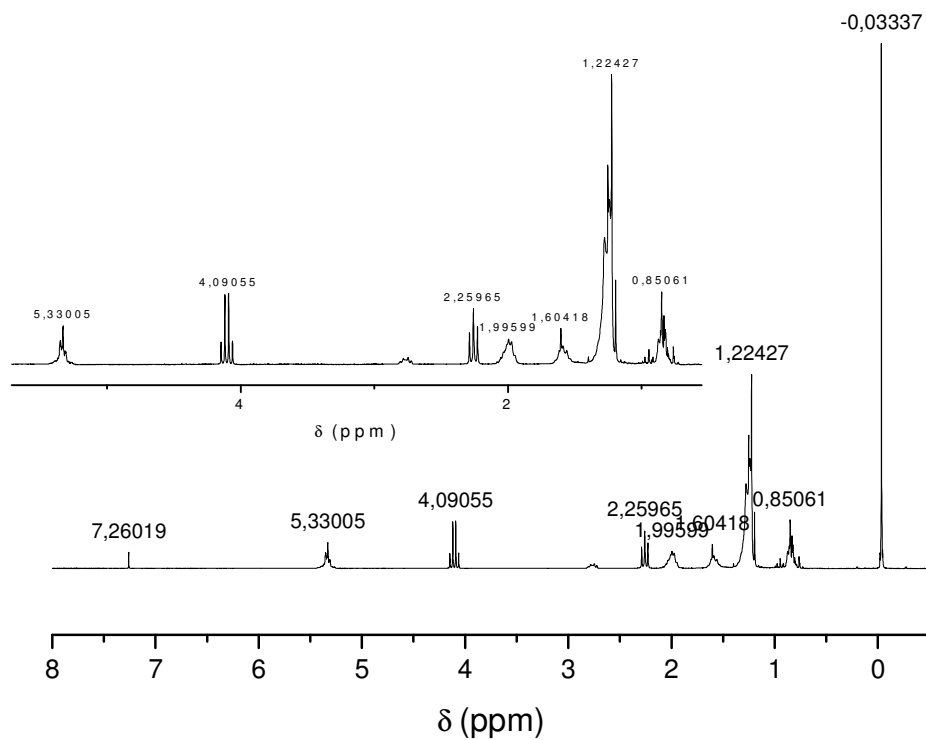


Oleato de butila



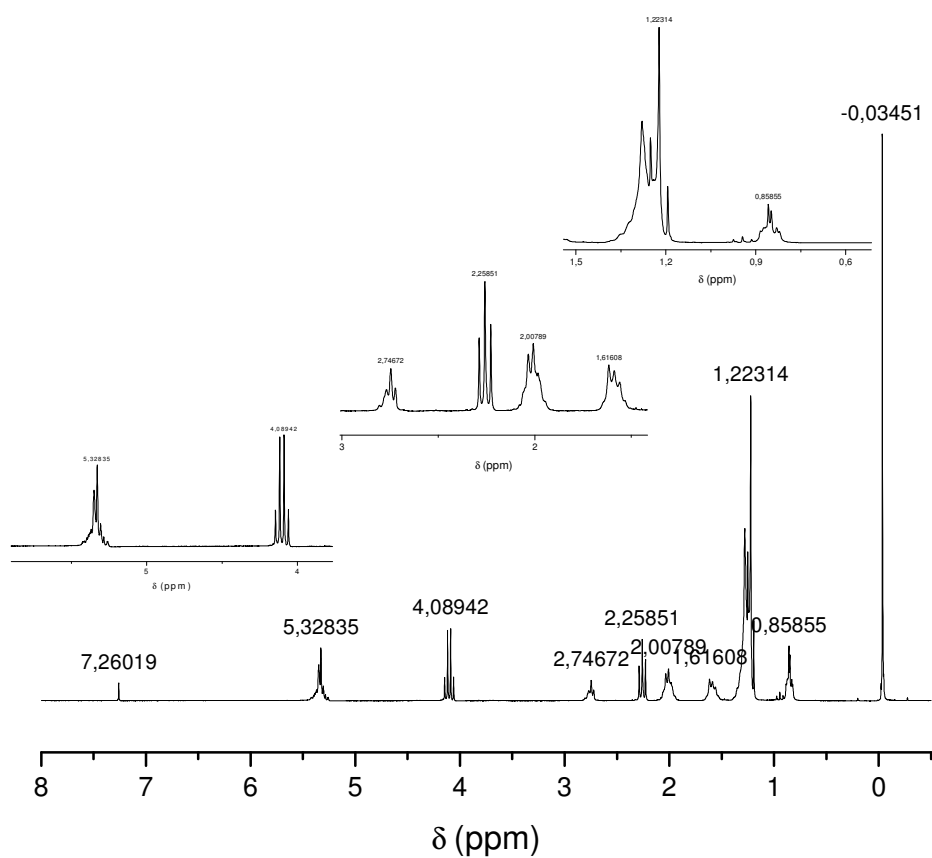
Número do H	δ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9 e 10	5,33	multipleteo	-	1,96 (2H)
19	4,11	tripleto	7,03	1,96 (2H)
2	2,28	tripleto	7,03	2,00 (2H)
8 e 11	2,00	Multipleteo	-	3,86 (4H)
3 e 20	1,60	Multipleteo	-	4,10 (4H)
4 a 7 e 12 a 17	1,29 a 1,22	Vários sinais	-	22,32 (22H)
22		tripleto	7,03	3,00(3H)
18	0,87	tripleto	7,03	3,06 (3H)
Total de H na molécula: 42				Total: 42,26 H

Biodieseis



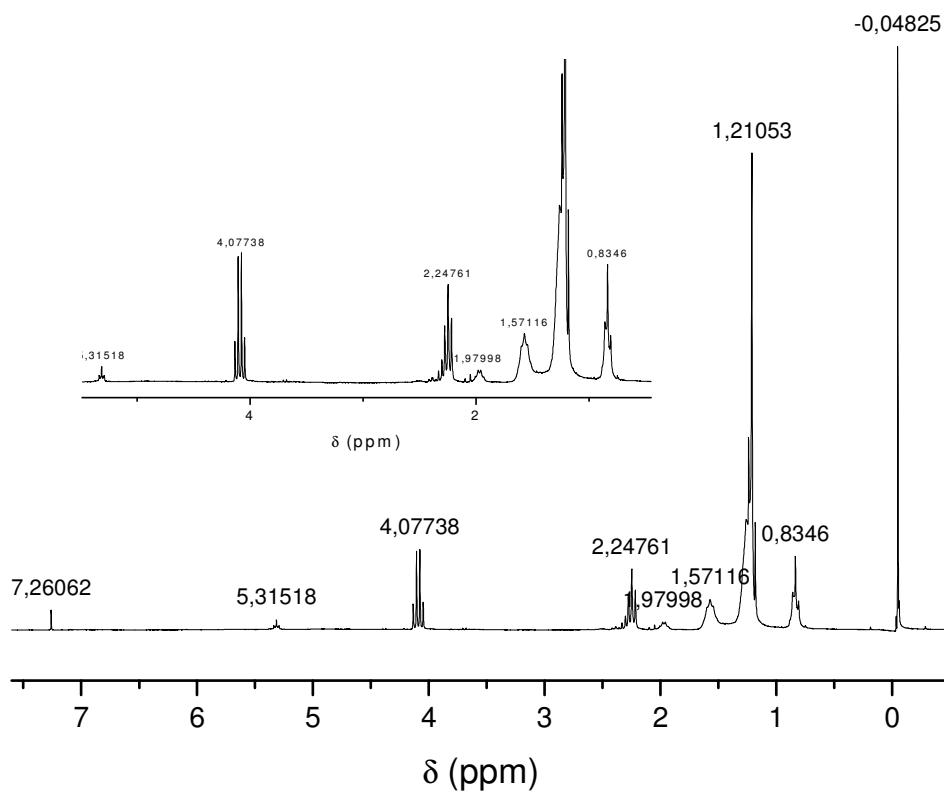
BNE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,32	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,00	Quadripleto	7,06
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,54	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,35
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	3,40	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	28,14	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	5,24	Multiplete	-



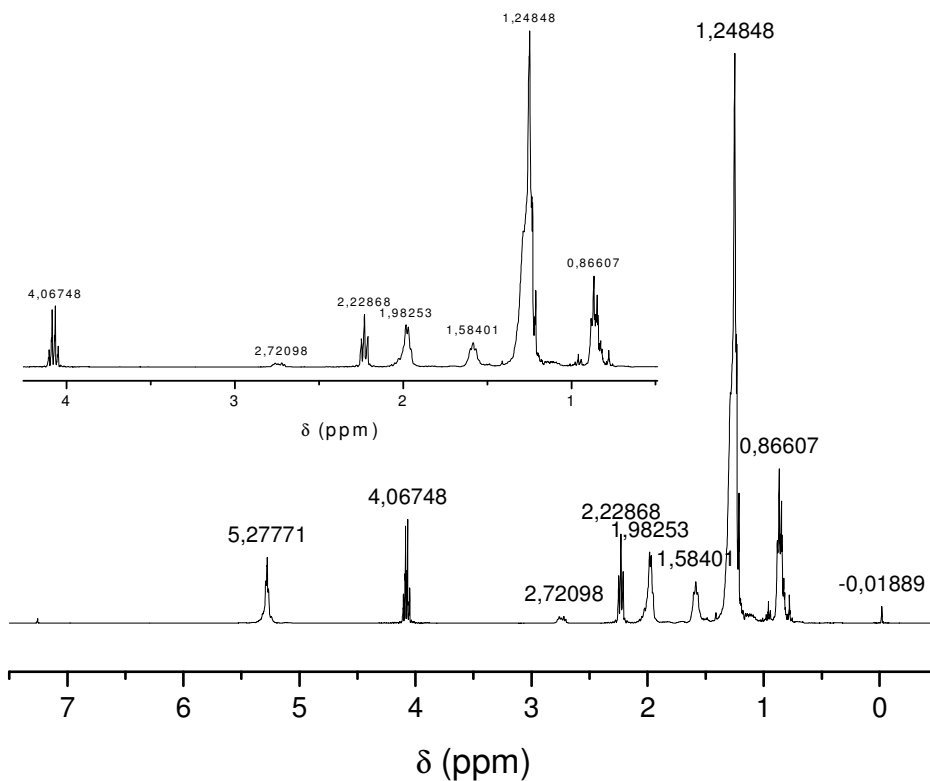
BSE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	3,12	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,16	Quadruplete	7,21
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	1,26	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Triplete	7,49
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	3,42	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	24,40	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,04	Multiplete	7,21



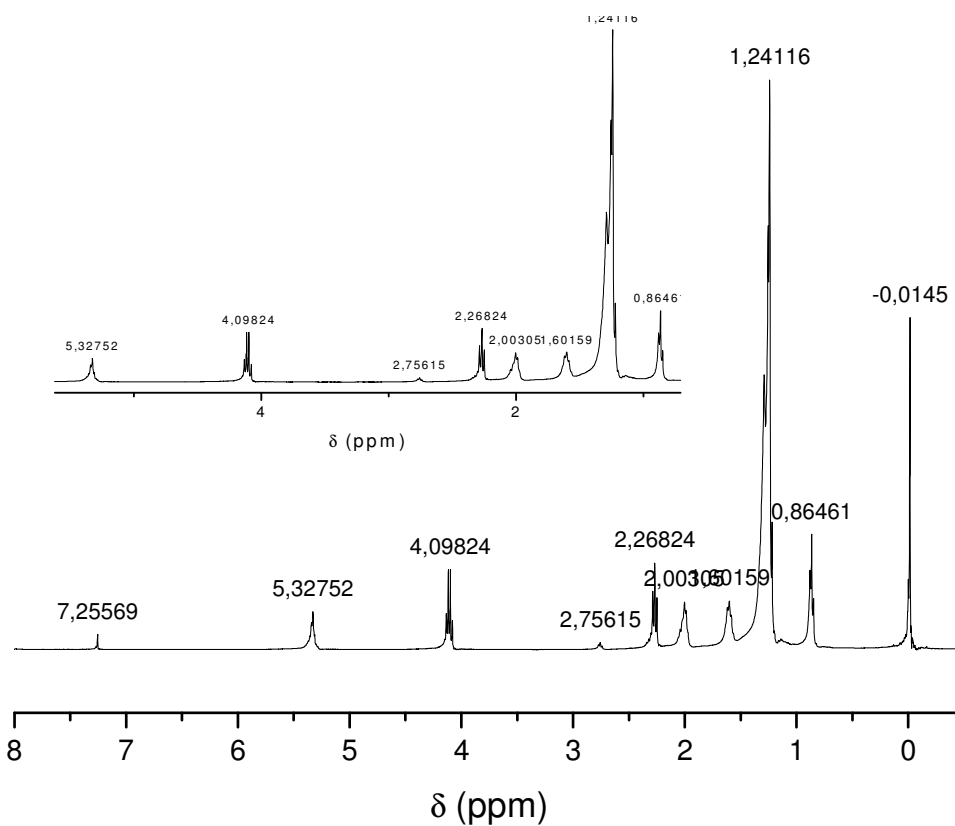
BSFE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	0,22	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	1,96	Quadripleto	7,21
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	-	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,63
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	0,42	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	20,40	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	2,46	Multiplete	7,35



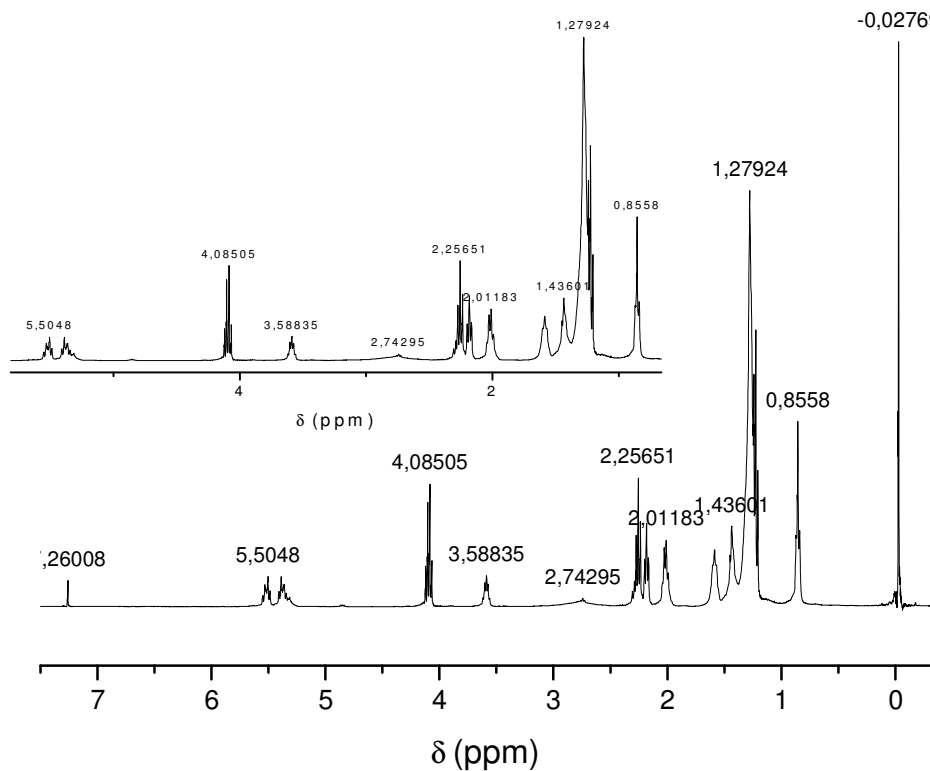
BCE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,02	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,00	Quadripleto	7,03
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,22	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,61
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	3,72	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	34,02	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	6,64	Multiplete	7,35



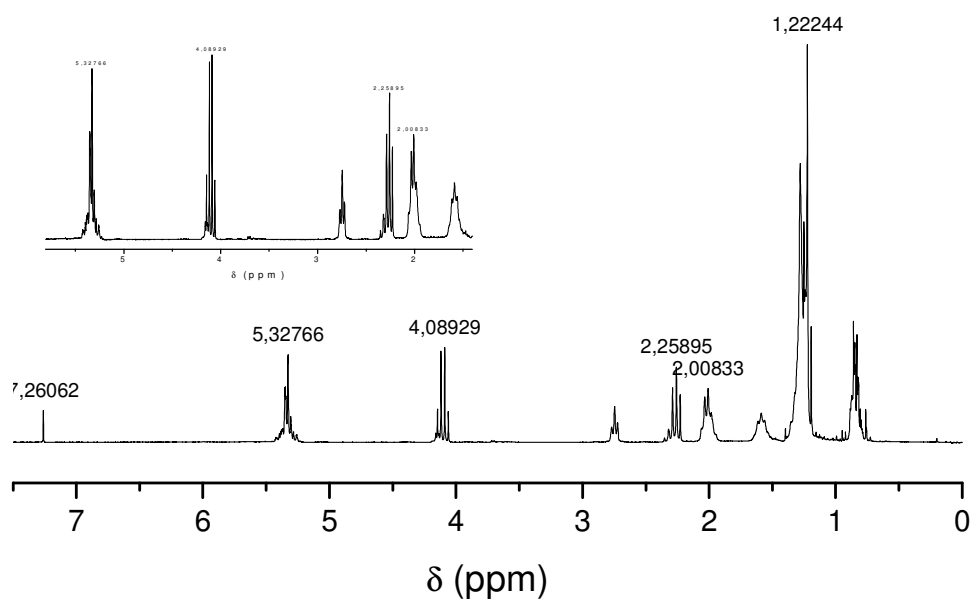
BDE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	1,00	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	1,58	Quadripleto	7,61
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,066	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,61
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,24	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	32,06	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,12	Multiplete	-



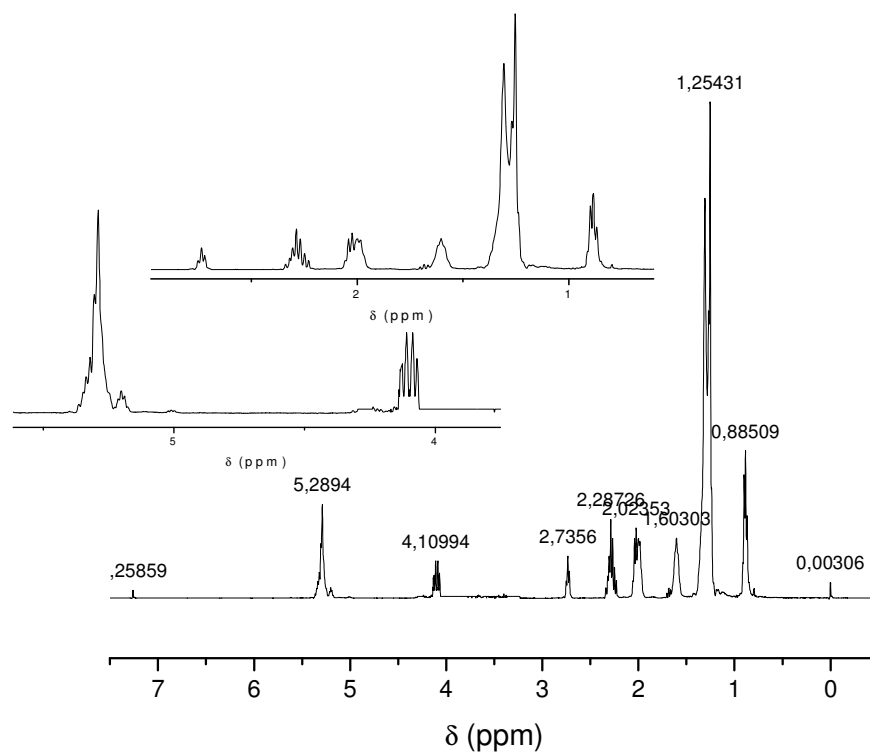
BME

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	0,62	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	1,34	Quadripleto	7,61
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,52	Quinpleto	5,86
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	3,16	Dois tripletos	7,61/7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	1,94	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	25,06	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,00	Tripleto	7,61



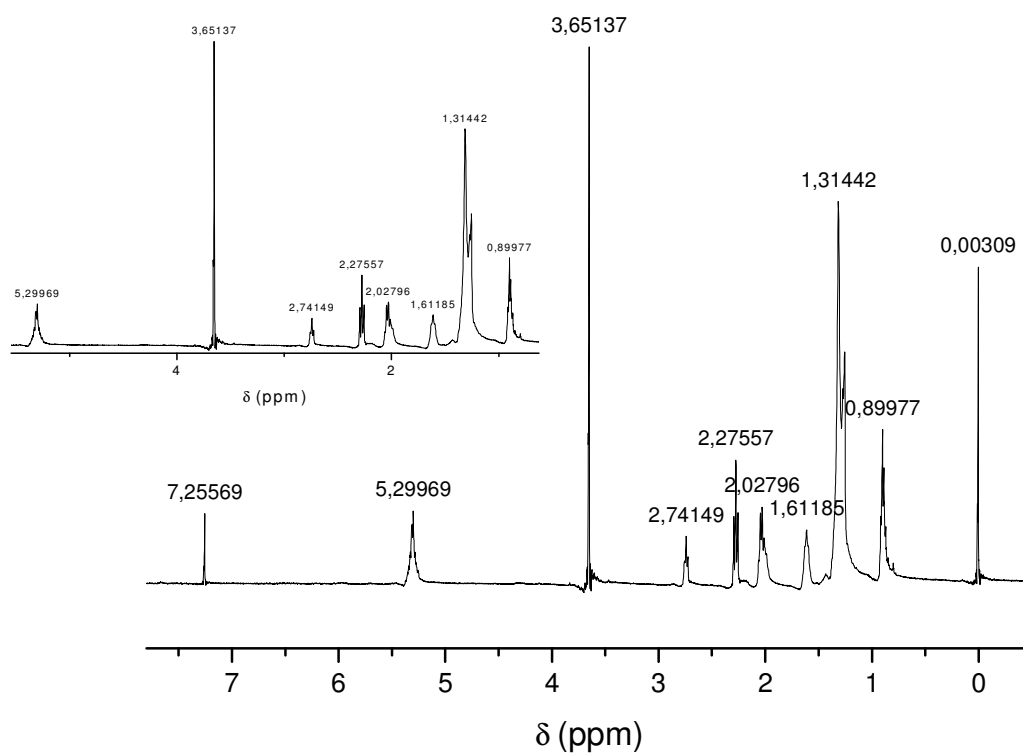
BGE

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (<i>δ</i> 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,86	Multiplete	-
B (<i>δ</i> 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,02	Quadripleto	7,61
C (<i>δ</i> 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	1,38	Quinpleto	5,86
D (<i>δ</i> 2,21 a 2,50)	α-carbonílico	2,00	Tripletos	7,03
E (<i>δ</i> 1,61 a 2,20)	Alílico	4,40	Multiplete	-
F (<i>δ</i> 1,14 a 1,60)	Parafínico	29,25	Vários sinais	-
G (<i>δ</i> 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,54	Tripleto	7,61



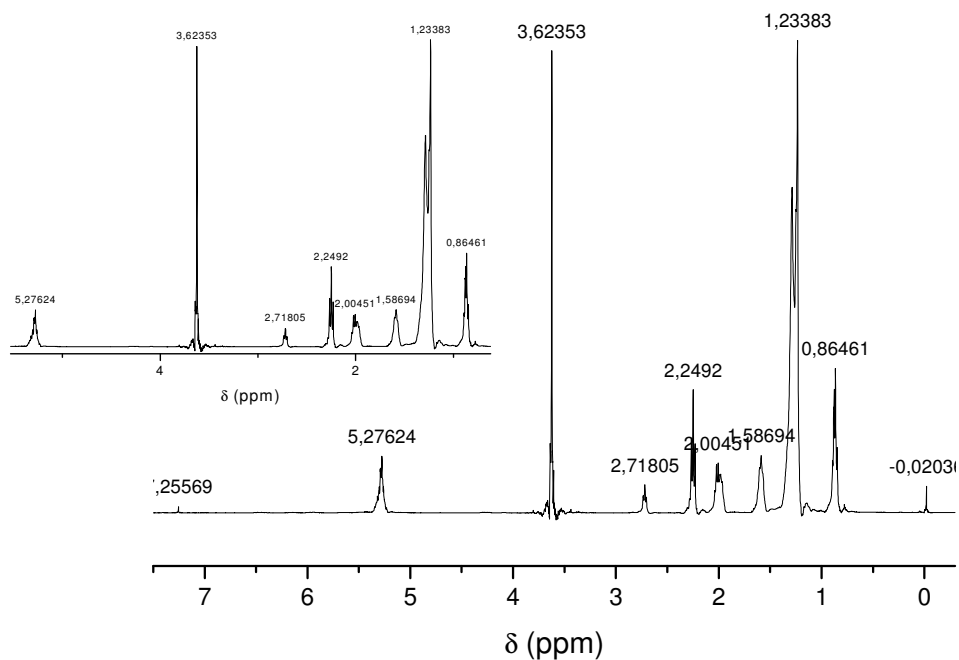
BPME

Região / Deslocamentos	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	4,44	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,00	Quadripleto	6,44
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	1,44	Tripleto	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	4,44	Septuplete	7,61
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	6,48	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	46,96	Vários sinais	65,48
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	6,80	Tripleto	7,61



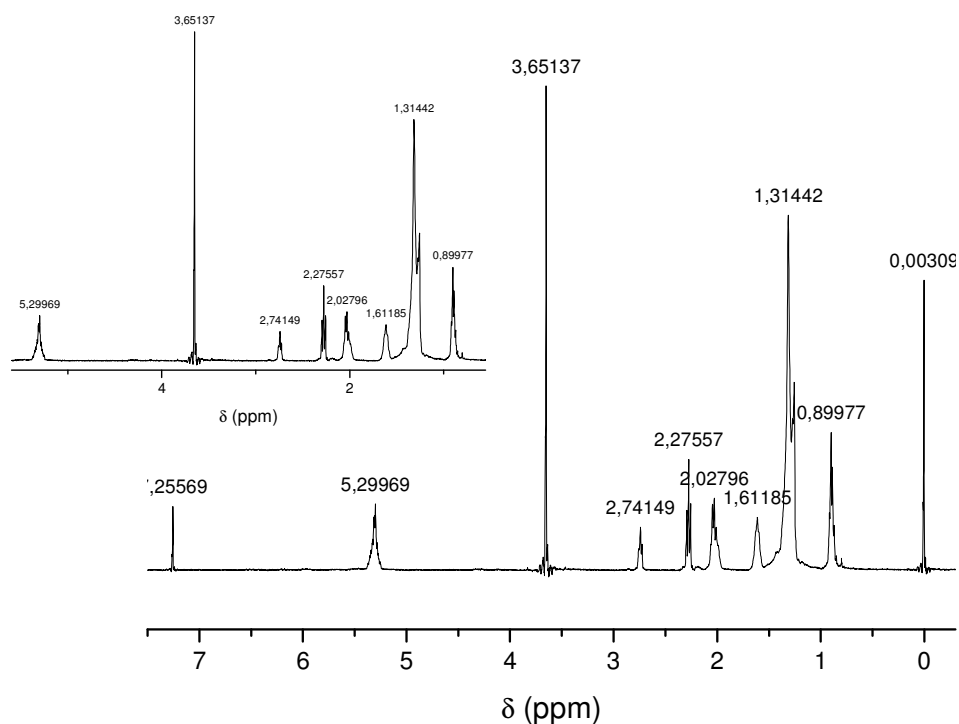
BCM

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,48	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	3,34	Singleto	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,98	Tripleto	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	3,14	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	25,46	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	4,90	Multiplete	-



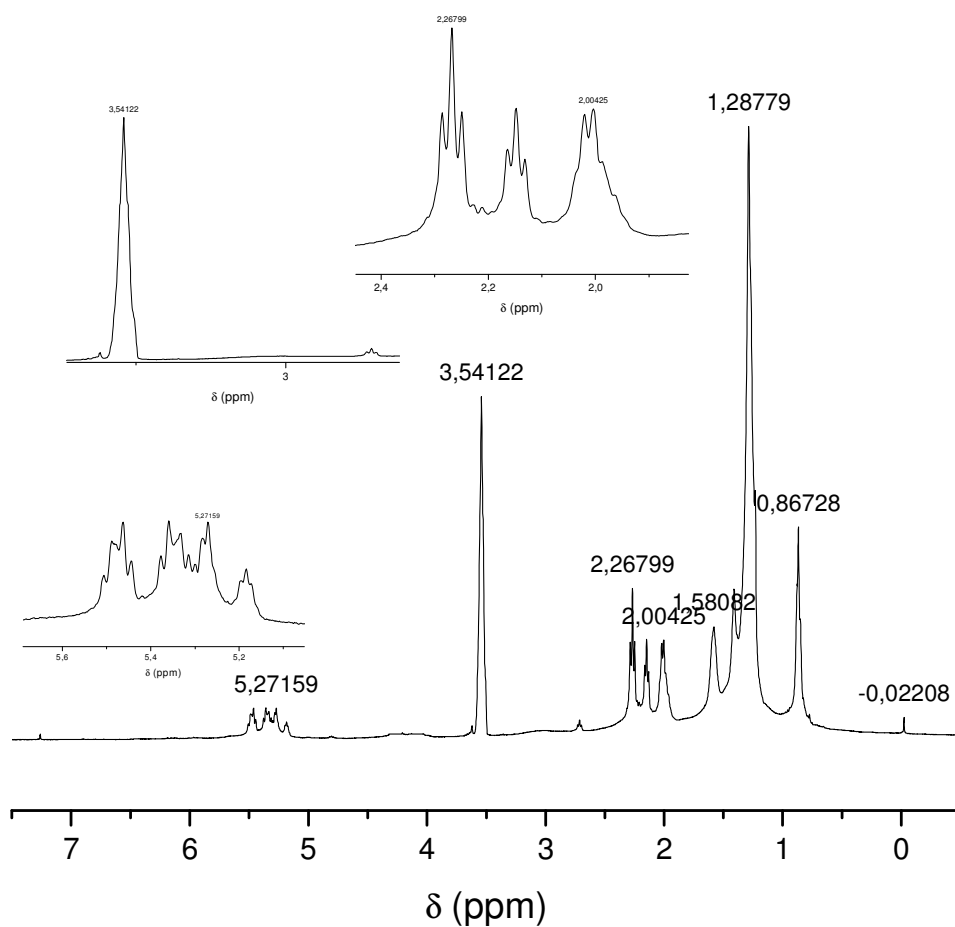
BDM

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	1,66	Multipleteo	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,86	Singleto	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,48	Tripleteo	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleteo	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,36	Multipleteo	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	23,20	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,60	Multipleteo	-



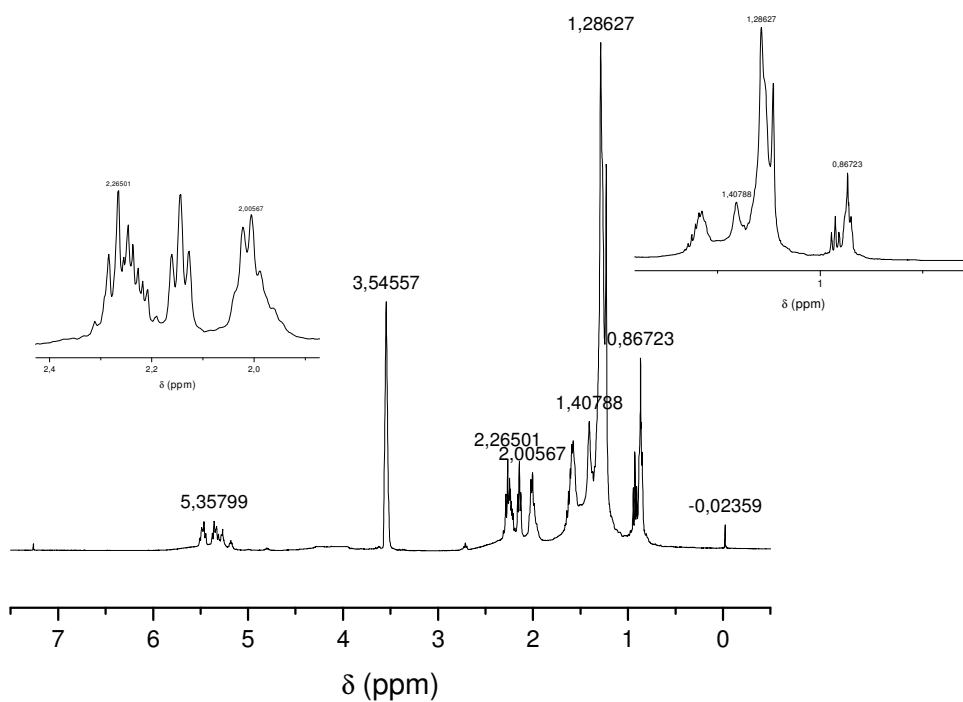
BGM

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,30	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	3,00	Singleto	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,84	Triplete	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Triplete	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,88	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	22,64	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,62	Multiplete	-



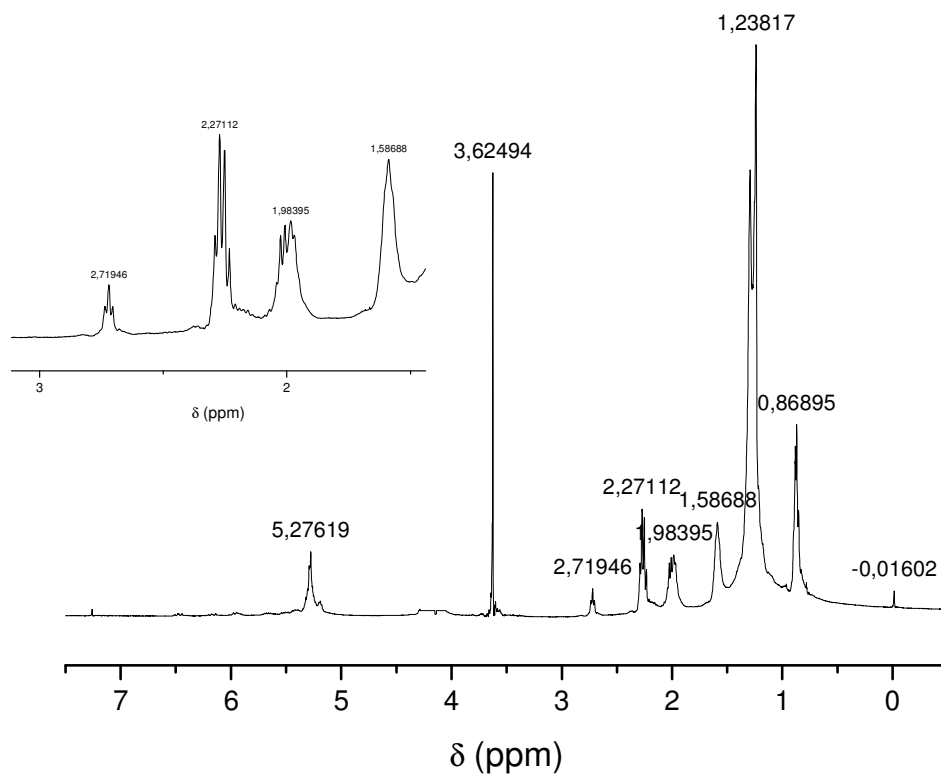
BMM

Região / Deslocamentos	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,40	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	4,16	Singlete/triplete	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	-	-	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Triplete	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	1,18	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	29,6	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	4,22	Multiplete	-



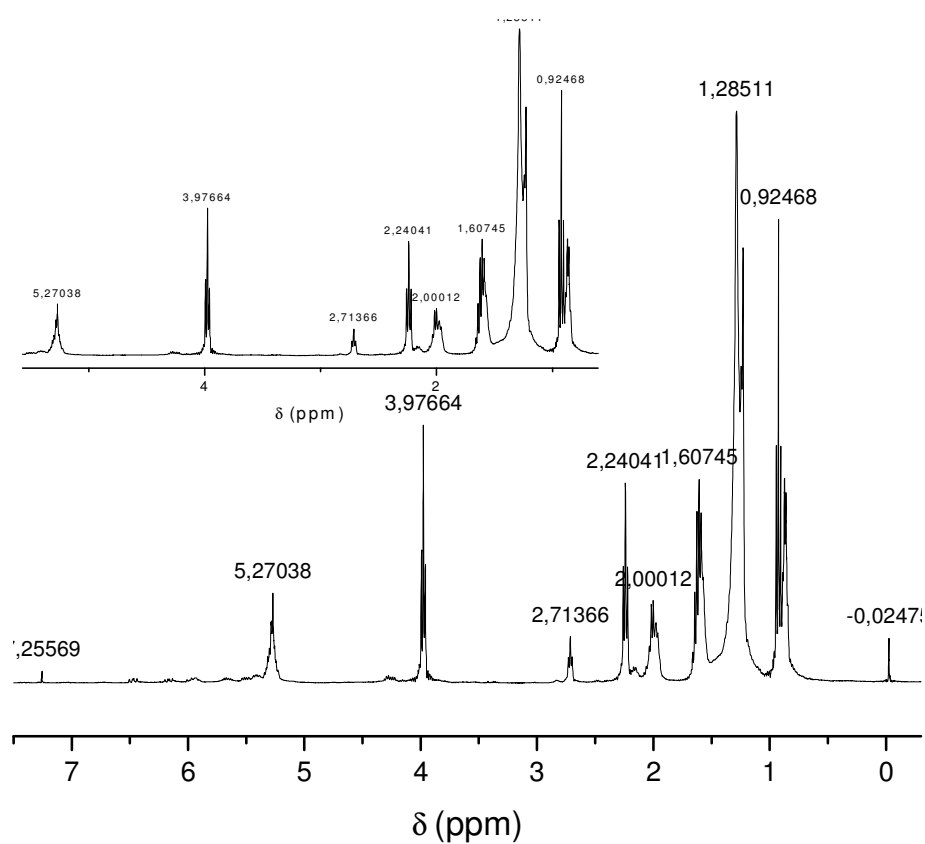
BNM

Região / Deslocamentos	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	3,08	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	3,20	Singleto	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	-	-	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,60
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,56	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	25,26	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	6,30	Multiplete	-



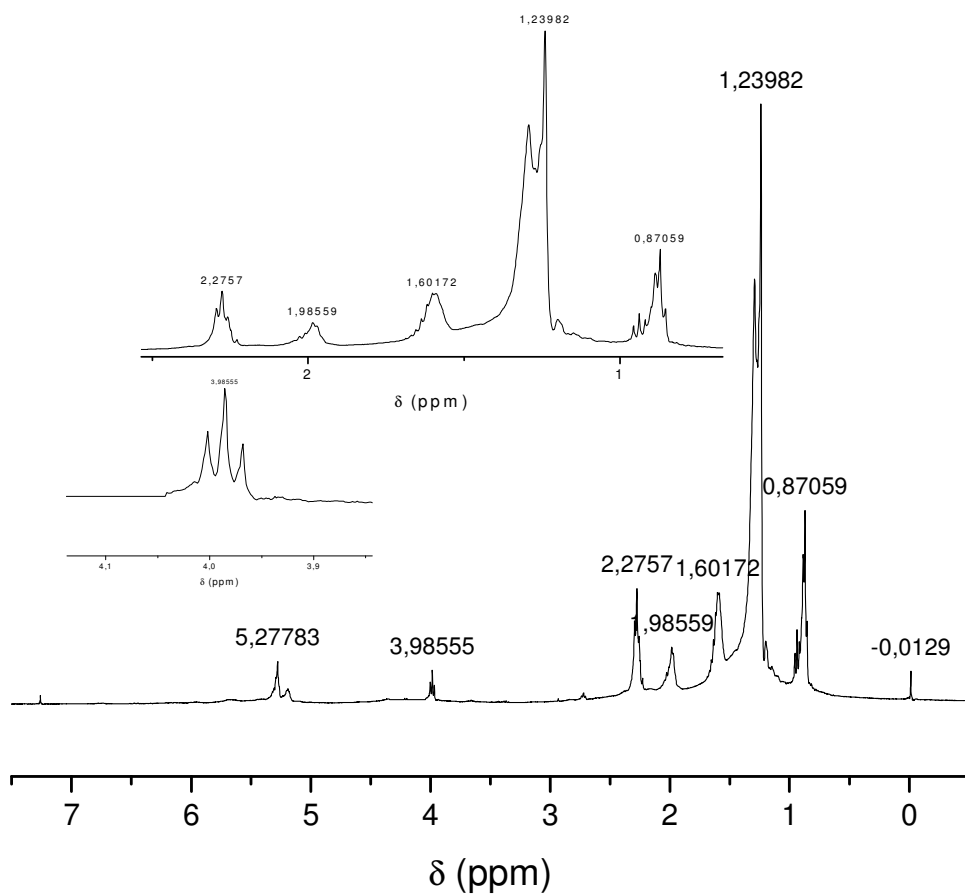
BSFM

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	1,38	Multipeto	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	3,68	Singeto	-
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,01	Tripleto	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,60
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,26	Multipeto	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	30,86	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,84	Multipeto	-



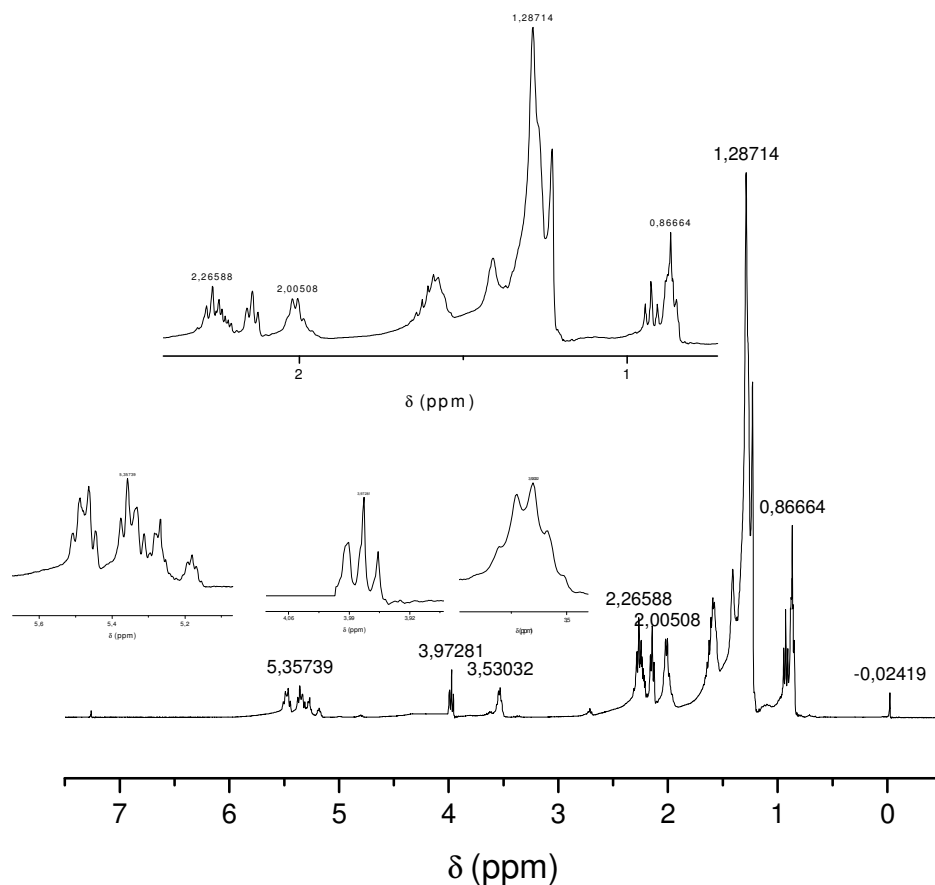
BGP

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	1,54	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,00	Tripleto	6,44
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,44	Tripleto	6,44
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,22	Tripleto	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,36	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	29,08	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	7,48	Dois tripletos	7,61



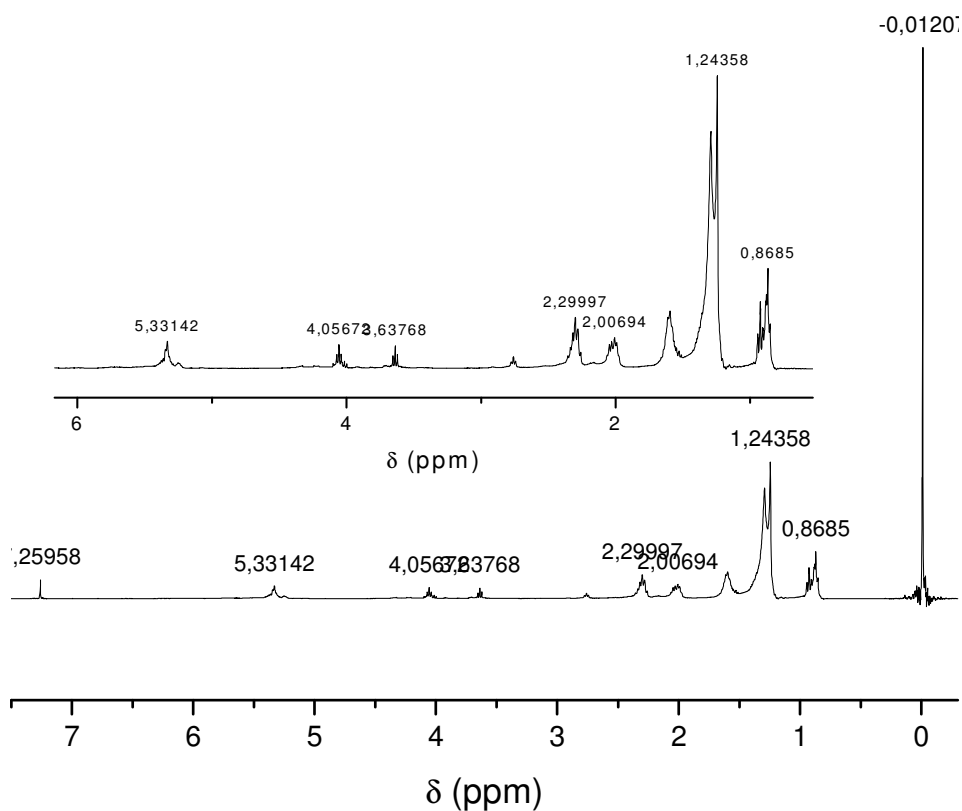
BSP

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
<i>A (δ 4,51 a 7,00)</i>	Vinílico	0,80	Multiplete	-
<i>B (δ 3,51 a 4,50)</i>	Carbinólico	1,98	Triplete	6,44
<i>C (δ 2,51 a 3,50)</i>	Bis-alílico	0,22	Triplete	6,44
<i>D (δ 2,21 a 2,50)</i>	α -carbonílico	2,00	Triplete	7,03
<i>E (δ 1,61 a 2,20)</i>	Alílico	1,06	Multiplete	-
<i>F (δ 1,14 a 1,60)</i>	Parafínico	22,68	Vários sinais	-
<i>G (δ 0,50 a 1,13)</i>	Metila terminal	3,02	Dois tripletos	7,03



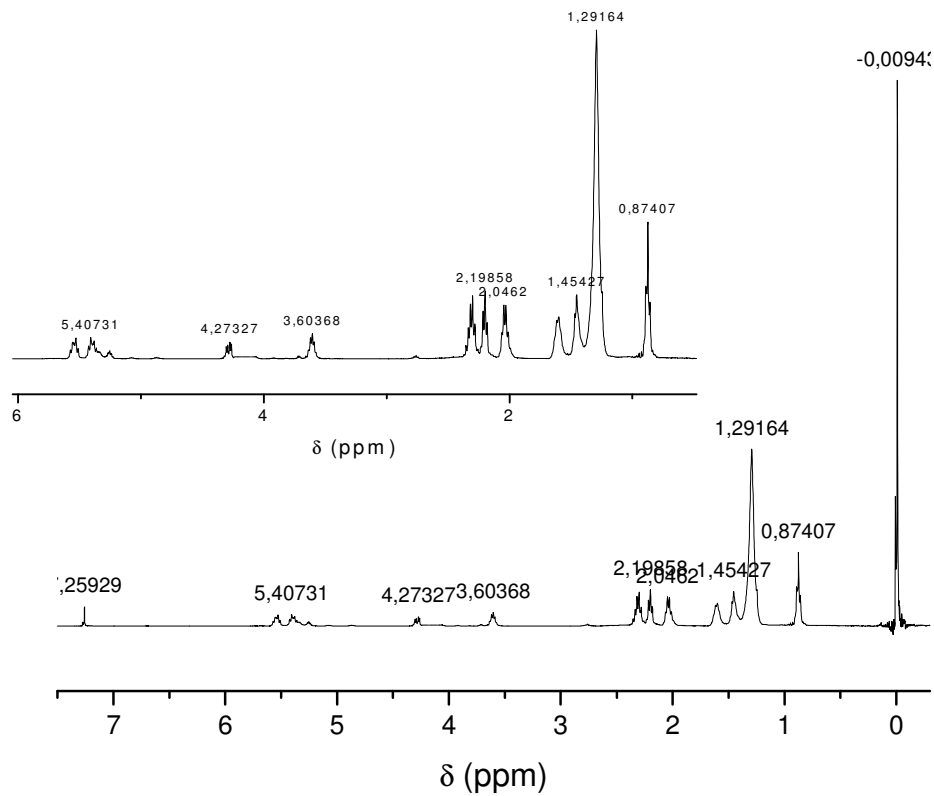
BMP

Região / Deslocamentos	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	1,98	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	2,22	Triplete/quadruplete	6,44/5,89
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,04	Triplete	7,03
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Triplete	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,30	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	25,96	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	6,42	Dois tripletos	7,03



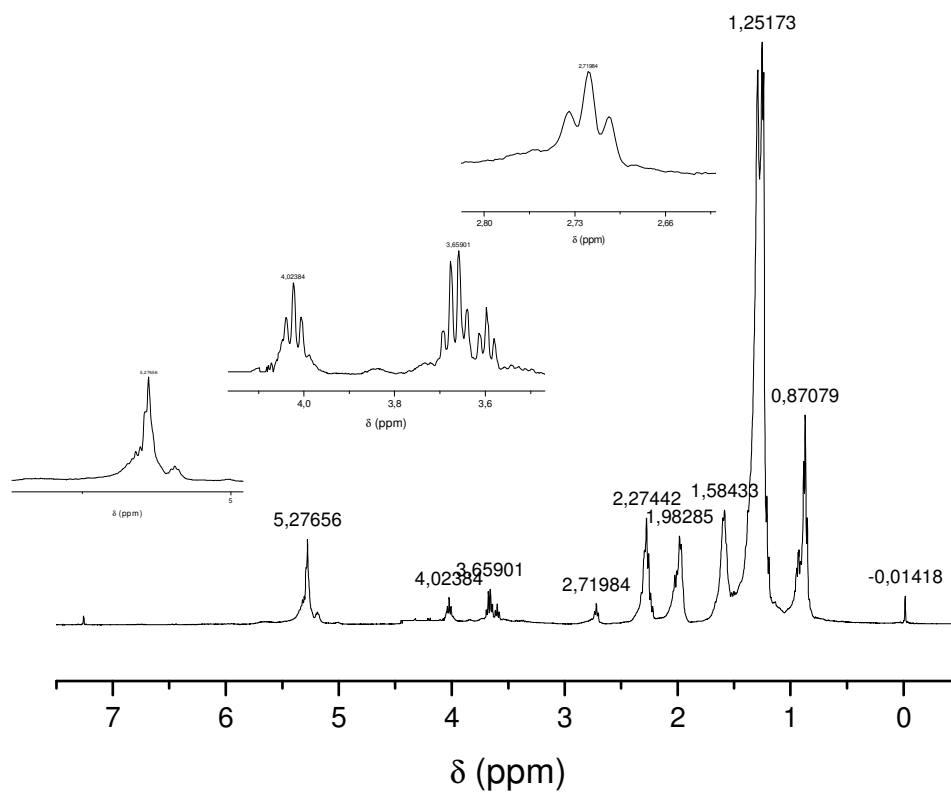
BSFB

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	0,62	Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	0,52	Dois tripletos	6,44
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,016	Multiplete	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	1,58	Multiplete	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	19,78	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	2,82	Tripleto	7,03



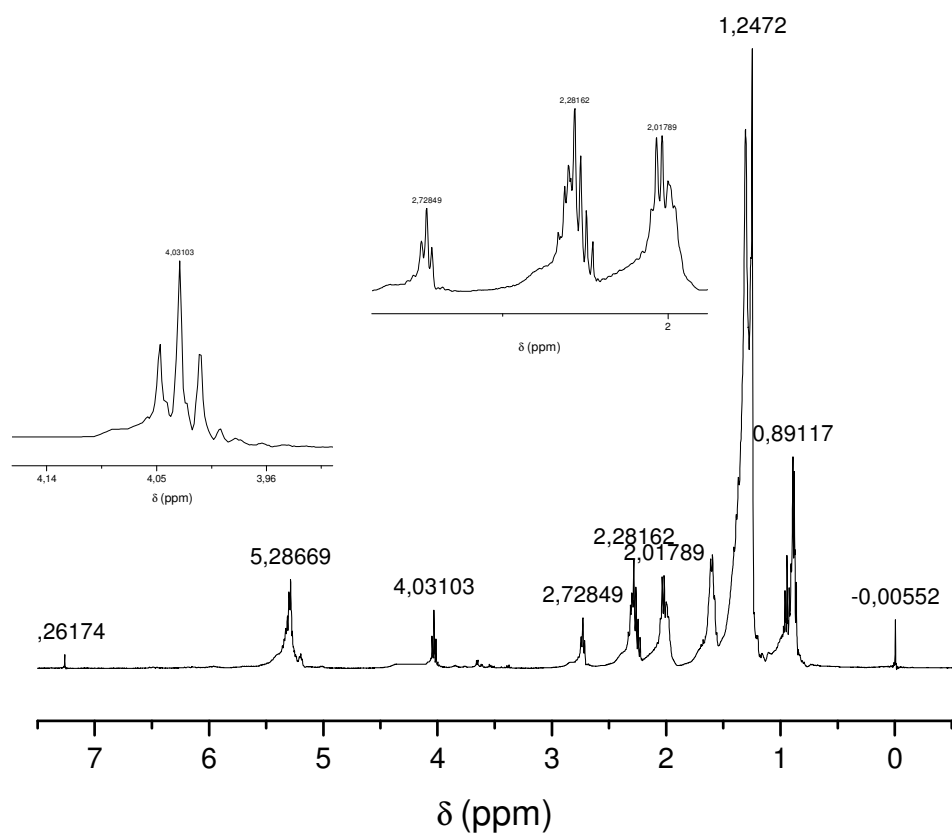
BMB

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	<i>J (Hz)</i>
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico		Multiplete	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	0,78	Triplete	5,83
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	-	-	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	4,26	Quinpleto/ Triplete	7,61/7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,10	Quarpleto	6,44
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	27,20	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	3,60	Triplete	7,03



BCB

<i>Região / Deslocamentos</i>	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	4,61	Multipeto	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	0,92	Dois tripletos	6,44
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	3,24	Multipeto	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleto	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	3,8	Multipeto	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	29,85	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	8,08	Tripleto	7,03

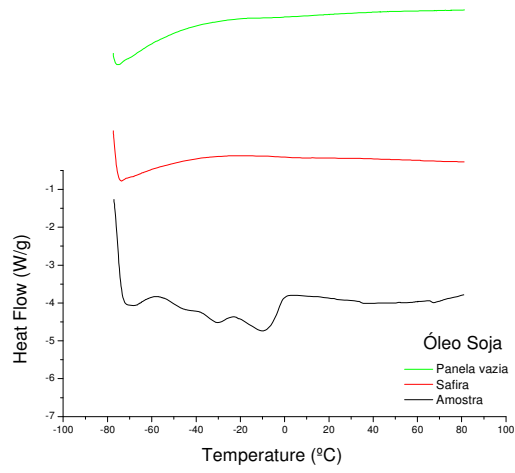


BSB

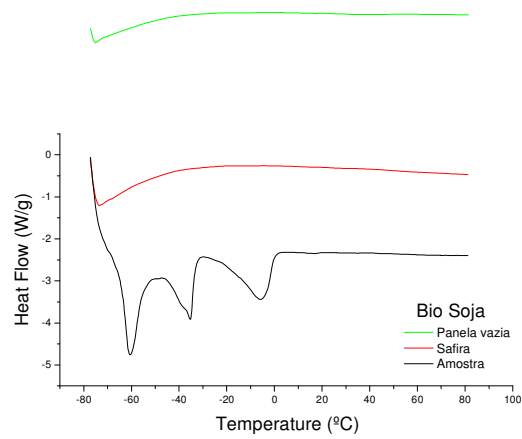
Região / Deslocamentos	Hidrogênios	Integração	Multiplicidade	J (Hz)
A (δ 4,51 a 7,00)	Vinílico	2,12	Multipleteo	-
B (δ 3,51 a 4,50)	Carbinólico	1,62	Tripleteo	6,44
C (δ 2,51 a 3,50)	Bis-alílico	0,44	Multipleteo	-
D (δ 2,21 a 2,50)	α -carbonílico	2,00	Tripleteo	7,03
E (δ 1,61 a 2,20)	Alílico	2,32	Multipleteo	-
F (δ 1,14 a 1,60)	Parafínico	24,28	Vários sinais	-
G (δ 0,50 a 1,13)	Metila terminal	4,38	Tripleteo	7,03

APÊNDICE F

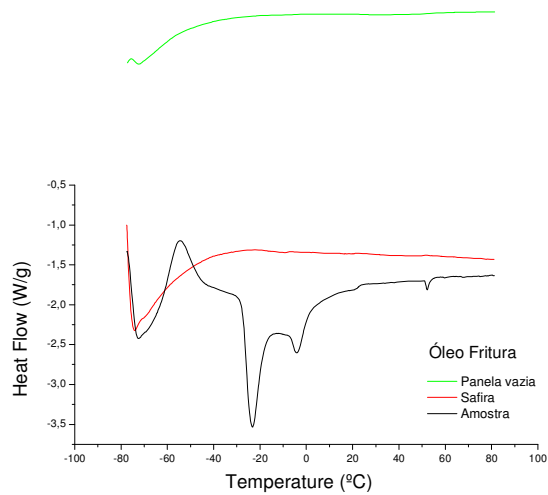
Óleo de soja



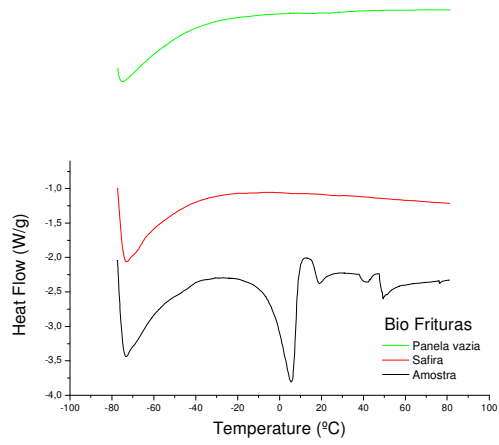
Biodiesel de soja



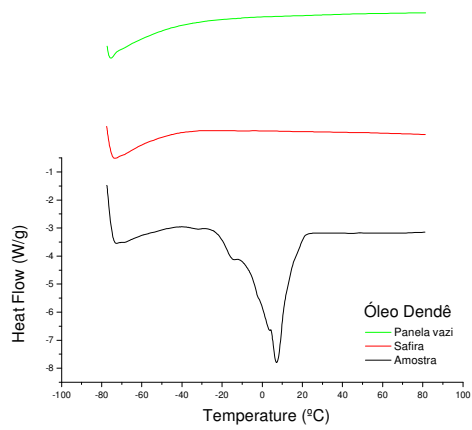
Óleo de soja usado em fritura



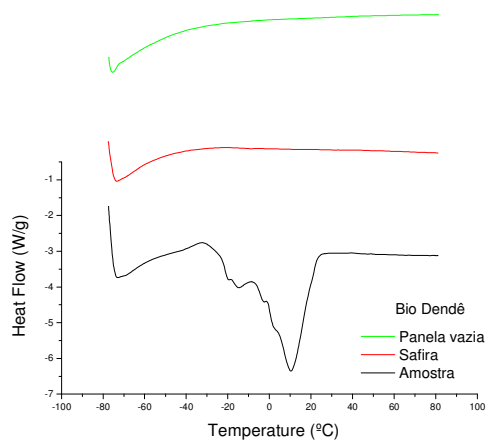
Biodiesel de soja usado em fritura



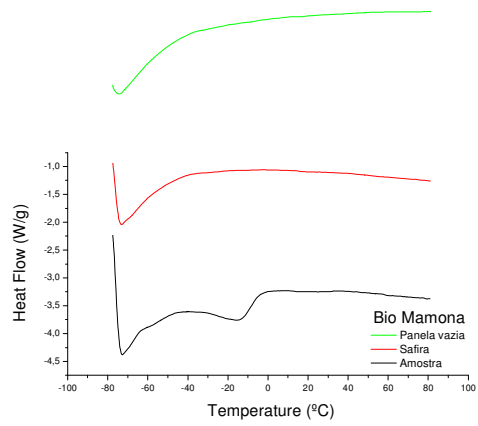
Óleo de dendê



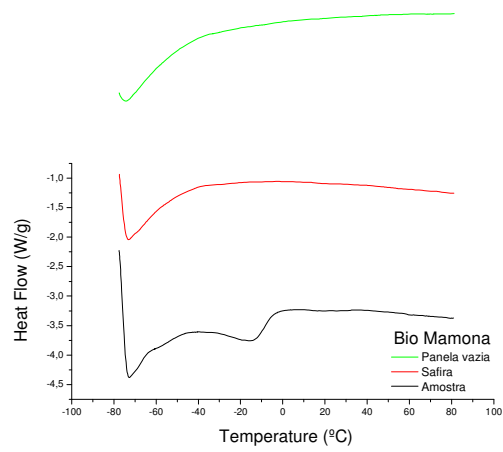
Biodiesel de dendê



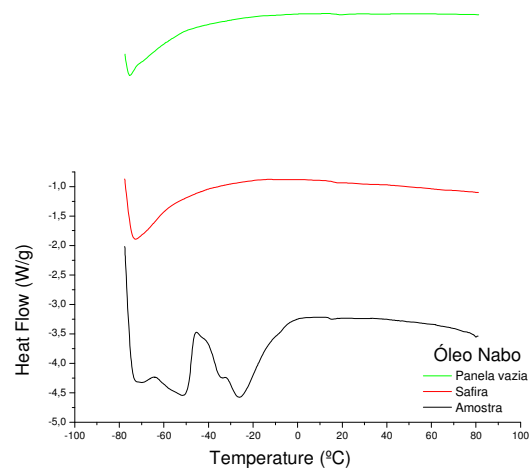
Óleo de mamona



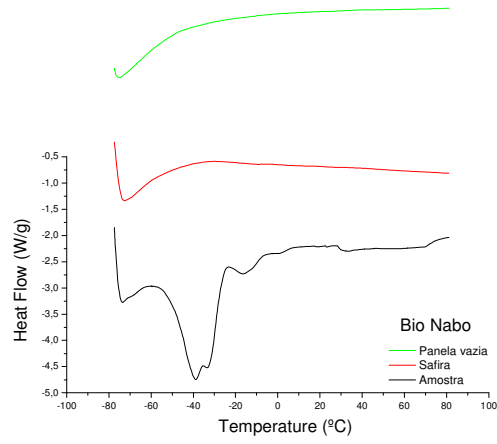
Biodiesel de mamona



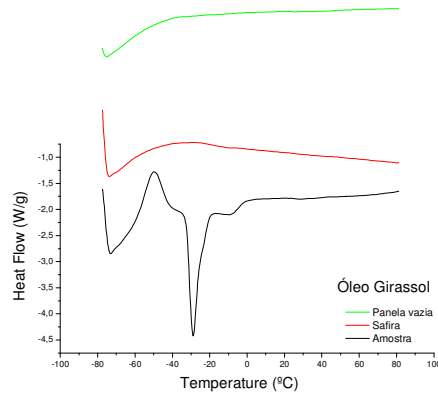
Óleo de nabo forrageiro



Biodiesel de nabo forrageiro



Óleo de girassol



Biodiesel de girassol

