



**FLAVIO ADRIANO BASTOS**

**“ESTUDOS RELATIVOS A BIODIESEL:**

- (i) DETERMINAÇÃO DE METÓXIDO DE SÓDIO POR TERMOMETRIA,**
- (ii) ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE DIFERENTES TIPOS DE BIODIESEL“.**

**CAMPINAS  
2014**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FLAVIO ADRIANO BASTOS**

**“ESTUDOS RELATIVOS A BODIESEL:**

- (i) DETERMINAÇÃO DE METÓXIDO DE SÓDIO POR TERMOMETRIA,**
- (ii) ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE DIFERENTES TIPOS DE BODIESEL“.**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MATTHIEU TUBINO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR FLAVIO ADRIANO BASTOS E ORIENTADA PELO PROF. DR. MATTHIEU TUBINO.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

B297e Bastos, Flavio Adriano, 1976-  
Estudos relativos a biodiesel : (i) determinação de metóxido de sódio por termometria, (ii) estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel / Flavio Adriano Bastos. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Matthieu Tubino.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Metóxido de sódio. 2. Termometria. 3. Biodiesel. 4. Líquido da casca da castanha de caju. 5. Estabilidade oxidativa. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Studies on biodiesel : (i) determination of sodium methoxide for thermometry, (ii) study of the influence of liquid net cashew on oxidative stability of different types of biodiesel

**Palavras-chave em inglês:**

Sodium methoxide

Thermometry

Biodiesel

Cashew nut shell liquid

Oxidative stability

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Matthieu Tubino [Orientador]

Eny Maria Vieira

Eva Lúcia Cardoso Silveira

Adriana Vitorino Rossi

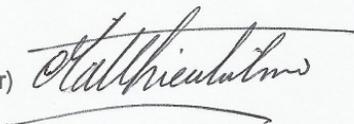
Carla Beatriz Grespan Bottoli

**Data de defesa:** 26-09-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Matthieu Tubino (Orientador)



Profa. Dra. Eny Maria Vieira (IQSC-USP)



Profa. Dra. Eva Lúcia Cardoso Silveira (UFMT – Campus Sinop)



Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi (IQ-UNICAMP)



Profa. Dra. Carla Beatriz Grespan Bottoli (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **FLAVIO ADRIANO BASTOS**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de Setembro de 2014.



**Prof. Dr. Matthieu Tubino**

(Presidente da Banca)



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A todos que acreditaram em mim e sempre estiveram ao meu lado, em especial meus pais e minha avó materna (*in memoriam*). Cada etapa deste processo só aconteceu porque tive, mais do que bons conselhos, excelentes exemplos;

A minha esposa, que também esteve comigo nesta caminhada;

Ao meu primo Marcos, que dividiu comigo alguns destes momentos;

A minha filha Luana que, de certa forma, sempre esteve (e estará) comigo, eternamente...

*“Mantenha seus pensamentos positivos, porque seus pensamentos tornam-se suas palavras.*

*Mantenha suas palavras positivas, porque suas palavras tornam-se suas atitudes.*

*Mantenha suas atitudes positivas, porque suas atitudes tornam-se seus hábitos.*

*Mantenha seus hábitos positivos, porque seus hábitos tornam-se seus valores.*

*Mantenha seus valores positivos, porque seus valores tornam-se seu destino”.*

*(Mahatma Ghandi)*



## AGRADECIMENTOS

A meus pais e minha avó materna (*in memoriam*), pelas lições mais valiosas.

A minha família,

Ao professor Tubino, pela orientação, compreensão e interminável paciência.

Aos professores Dr<sup>a</sup>. Adriana Vitorino Rossi, Dr. Paulo José Samenho Moran e Dr. Pedro Paulo Corbi, pelas sugestões apresentadas durante o exame de qualificação.

A todos os integrantes do grupo GPQuAE, em especial Eva, Geraldo, Lilia, Marcos, Patrícia Castro, Rodrigo, Sabir, Sol e Su.

À Acácia, pela prestatividade e eficiência.

À Metrohm, pelo empréstimo do titulador e pela assistência prestada.

À prof. Carol Collins, pela revisão do inglês do artigo resultante de parte do trabalho desta tese.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À CPG e a todos os seus funcionários, pela prestatividade.

Ao professor Dr. Adilson Beatriz, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS) pelo fornecimento do LCC.



# CURRÍCULO

## 1. Dados pessoais

---

Flavio Adriano Bastos

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9010231260865720>

## 2. Experiência profissional

---

- Professor efetivo no Instituto Federal de Educação Básica, Técnica e Tecnológica do Sul de Minas: Início em janeiro/2014;
- Professor Adjunto na Faculdade Anhanguera de Campinas: 2012 a 2013;
- Professor na Faculdade de Paulínia (FACP): 2013;
- Participação no Programa de Estágio Docente: 2008 a 2012;
- Membro da banca corretora da 2a fase do Vestibular Nacional da Unicamp (2009, 2011, 2012);
- Professor na Escola Harmonia: 2004 a 2007;
- BASF S.A. (Divisão catalisadores automotivos)  
Controle de qualidade e acompanhamento de processo: 2001 a 2003;
- Tecnol – Técnica Nacional de Óculos LTDA  
Controle de qualidade e acompanhamento de processo: 1999 a 2000;
- Plastipak Packaging do Brasil LTDA  
Análises físicas; Inspeção de produto final: 1998 a 1999;

## 3. Formação acadêmica

---

- Doutor em Ciências – UNICAMP – concluído em 2014;
- Mestre em Físico-Química – UNICAMP – concluído em 2010;
- Licenciatura em Química - UNICAMP – concluído em 2006;
- Técnico em Plásticos pelo COTUCA – concluído em 1997.

#### 4. Produção acadêmica

---

- Membro da comissão avaliadora do XIII Congresso Nacional de Iniciação Científica (CONIC). Novembro de 2013;
- Texto em jornal: “Químico investiga ação de herbicida líder de mercado”. Jornal da Unicamp, p. 8, 22 de março de 2010;
- Trabalho completo publicado em anais de congresso: “Determinação da variação de entalpia da interação entre o herbicida Glifosato e os íons cobre, cálcio, zinco e alumínio em solução aquosa por titulação calorimétrica”. VI Congresso Latino Americano de meio ambiente da AUGM, São Carlos, V. 5, 2009;
- Apresentação oral de trabalho: “Determinação da variação de entalpia da interação entre o herbicida Glifosato e os íons cobre, cálcio, zinco e alumínio em solução aquosa por titulação calorimétrica”. VI Congresso Latino Americano de meio ambiente da AUGM, 2009;
- Principais trabalhos apresentados como painel:
  1. Flavio A. Bastos; Carlos A. Teixeira; Matthieu Tubino; Estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2013;
  2. Tubino, M.; BASTOS, F. A.; Teixeira, C. A.; Thermometric Determination of Methoxide Concentration in Methanolic Industrial Solutions. 6 th Conference on Ion Analysis. 2011;
- Artigos publicados:
  1. “Thermometric quantitative selective analysis of sodium methoxide in methanol industrial solutions”; Journal of the Brazilian Chemical Society; Vol. 24, no 8, 2013;
  2. “Determinação de parâmetros termodinâmicos da interação entre o herbicida Glifosato e os íons Cu(II), Ca(II), Zn(II) e Al(III) por calorimetria por titulação isotérmica”; Revista AUGM DOMUS. Dezembro de 2010;
- Organização de eventos:
  1. III Fórum de Pós-Graduação em Química (06 e 07 de agosto de 2009).

## RESUMO

Título: “Estudos relativos a biodiesel: (i) determinação de metóxido de sódio por termometria, (ii) estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel”.

A primeira parte deste trabalho consiste na apresentação de um novo método, seletivo e quantitativo, para a determinação de metóxido de sódio em solução metanólica, utilizando-se a termometria.

O método desenvolvido está baseado no aumento da temperatura da solução como consequência da reação exotérmica entre a água e o íon metóxido. Em relação ao método atualmente usado, ele apresenta vantagens como maior rapidez e simplicidade nas análises, além de custo mais baixo.

Os resultados obtidos pelo método aqui proposto e pelo atualmente usado foram submetidos a testes estatísticos que comprovaram, em nível de confiança de 95%, que os resultados obtidos com os dois procedimentos não diferem entre si. Os valores de desvio padrão pelo método proposto estão abaixo de 2,0 %.

O método proposto pode ser aplicado, por exemplo, no controle da concentração de metilato de sódio em lotes do produto adquirido para fins de síntese e, também, no controle da produção industrial deste reagente.

Na segunda etapa, foi realizado o estudo da influência do líquido obtido da casca de castanha de caju (LCC) na estabilidade oxidativa de biodieseis oriundos de óleos de soja, de milho, de canola e de girassol utilizando-se o método Rancimat® e variando-se a concentração do antioxidante para cada um dos tipos de biodiesel. Em todos os casos, pode-se observar que a adição do antioxidante eleva a resistência à oxidação do biodiesel, sendo que concentrações, em % mássica, da ordem de  $10^{-5}$ , para o biodiesel de girassol, e de  $10^{-3}$  para os demais, já se nota ação antioxidante.

Também foram determinados alguns parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações envolvendo o antioxidante. Os valores de constantes de velocidade de consumo de antioxidante para os biodieseis de óleos de girassol, milho, soja e canola, em  $h^{-1}$ , foram, respectivamente:  $2,48 \pm 0,46$ ;  $0,94 \pm 0,08$ ;  $0,77 \pm 0,08$ ;  $0,51 \pm 0,11$ .



## ABSTRACT

Title: "Studies on biodiesel: (i) determination of sodium methoxide for thermometry, (ii) study of the influence of liquid nut cashew on oxidative stability of different types of biodiesel".

The first part of this work presents a new and selective quantitative analytical thermometric method for sodium methoxide determination in methanol solutions in the presence of hydroxide ions. The procedure is based on the measurement of the temperature increase of the solution caused by the exothermic reaction between water and the ion methoxide. In relation to the current method, the method proposed is faster and has advantages such as lower cost, greater speed and simplicity analysis.

The results obtained in this work were compared with those obtained by the current method were subjected to statistical tests proved that, within certain levels of confidence, the results obtained by the proposed method do not differ significantly from the current method used by manufacturers. The observed relative standard deviations are below 2.0 %.

The proposed method can be applied, for example, in incoming inspection of raw materials and in quality control of the industrial production of sodium methoxide.

In the second part of this work was carried out a study of cashew nut shell liquid (CNSL) influence as antioxidant on biodiesel. This liquid came from the refined vegetable oils from soybean, sunflower, canola and corn through the official Rancimat<sup>®</sup> method.

The tests were performed varying the temperature and concentration of the antioxidant for each biodiesel. In all cases, it can be seen that the addition of antioxidant increases the oxidation resistance of biodiesel. This effect is observed from concentrations, in % m/m, in the order of  $10^{-5}$  for sunflower biodiesel and  $10^{-3}$  for the others.

Besides that, it was determined some kinetics and thermodynamics parameters from the antioxidant action. The values of the rate constants of the reactions for the biodiesels from sunflower oil, corn oil, soybean oil and canola oil, in presence of antioxidants were, respectively, in  $\text{h}^{-1}$ :  $2.48 \pm 0.46$ ,  $0.94 \pm 0.08$ ,  $0.77 \pm 0.08$ ,  $0.51 \pm 0.11$ .



# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
Capítulo 1: Determinação de metóxido de sódio por termometria.....	1
1. Objetivo.....	3
2. Introdução.....	3
3. Parte experimental.....	7
3.1. Materiais e equipamentos.....	7
3.1.1. Equipamentos.....	7
3.1.1.1. Titulador termométrico.....	7
3.1.1.2. Titulador Karl Fischer.....	8
3.1.2. Reagentes e soluções.....	8
3.2. Estudos para otimização das variáveis.....	9
3.2.1. Efeito da concentração do analito na variação da temperatura.....	9
3.2.2. Efeito da velocidade de adição de solução reagente na variação da temperatura.....	10
3.3. Construção da curva analítica.....	10
4. Resultados e discussão.....	13
4.1. Efeito da concentração do analito na variação da temperatura.....	13
4.2. Efeito da velocidade de adição de solução reagente na variação da temperatura.....	14
5. Conclusões.....	23
Capítulo 2: Estudo da influência do Líquido da Castanha de Caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel.....	25
1. Objetivos.....	27
1.1. Objetivos Gerais.....	27
1.2. Específicos.....	27
2. Biodiesel.....	29

2.1. Definição.....	29
2.2. Síntese de Biodiesel.....	29
2.2.1. Reação de transesterificação.....	29
2.2.2. Cenário da produção nacional.....	31
2.2.3. Matérias-primas alternativas.....	32
2.3. Prós e contras do uso de biodiesel.....	32
2.4. Parâmetros de qualidade relacionados à estabilidade à oxidação.....	33
2.4.1. Índice de iodo.....	33
2.4.2. Índice de peróxido.....	34
2.4.3. Viscosidade cinemática.....	34
2.4.4. Estabilidade oxidativa.....	34
2.5. Antioxidantes.....	36
2.5.1. Antioxidantes primários.....	36
2.5.2. Antioxidantes sinergistas.....	37
2.5.3. Antioxidantes removedores de oxigênio.....	37
2.5.4. Antioxidantes biológicos.....	38
2.5.5. Antioxidantes quelantes.....	38
2.5.6. Antioxidantes mistos.....	39
2.6. O processo de oxidação.....	39
2.7. O líquido da castanha de caju (LCC).....	42
3. Parte Experimental.....	45
3.1. Equipamentos.....	45
3.1.1. Rancimat.....	45
3.1.2. Análise Termogravimétrica.....	48
3.2. Reagentes.....	48
3.2.1. Síntese do biodiesel.....	48
3.2.2. Antioxidantes.....	50
3.2.3. Preparação das amostras para análise da estabilidade oxidativa.....	50
4. Resultados e Discussão.....	51
4.1. Antioxidantes.....	51
4.2. Análise Termogravimétrica.....	55

4.3. Efeito da concentração do LCC no Período de Indução dos biodieseis.....	56
4.4. Efeito da temperatura no Período de Indução dos biodieseis.....	59
4.5. Cálculos das constantes de velocidade das reações.....	64
4.6. Cálculo da Energia de Ativação.....	69
4.7. Determinação das Variações de Entalpia, Entropia e Energia Livre de Ativação das reações.....	73
4.8. Estimativa do custo do LCC no preço final do biodiesel.....	76
5. Conclusões.....	79
6. Perspectivas.....	81
7. Bibliografia.....	83
ANEXOS.....	89



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Titulador termométrico modelo Titrotherm 859® .....	7
Figura 2: Curva de uma determinação realizada no titulador termométrico.....	11
Figura 3: Gráfico de $\Delta T$ x Concentração de metóxido de sódio.....	14
Figura 4: Gráfico de $\Delta T$ x Velocidade de adição da solução reagente.....	15
Figura 5: Curva analítica dos valores de temperatura em função da concentração de metóxido de sódio.....	17
Figura 6: Esquema geral do processo de transesterificação alcalina.....	30
Figura 7: Estrutura do $\alpha$ -tocoferol.....	37
Figura 8: Estrutura do ácido ascórbico .....	38
Figura 9: Estruturas do EDTA e do ácido cítrico.....	39
Figura 10: Figura ilustrativa, em corte, da castanha do caju.....	42
Figura 11: Fórmulas estruturais dos principais constituintes do LCC.....	43
Figura 12: Figura do equipamento Rancimat.....	45
Figura 13: Esquema do princípio de funcionamento do Rancimat.....	46
Figura 14: Gráfico de ensaio de estabilidade oxidativa no Rancimat.....	47
Figura 15: Gráfico da segunda derivada de ensaio de estabilidade oxidativa pelo Rancimat.....	47
Figura 16: Fluxograma da síntese do biodiesel.....	49
Figura 17: Estruturas das moléculas de: $\beta$ -caroteno, ácido succínico, ácido tartárico, rutina, fenilfluorona e ácido fumárico.....	52
Figura 18: Gráfico da Análise Termogravimétrica (TGA) do LCC.....	55
Figura 19: Gráfico de Período de Indução do biodiesel de soja versus Concentração de LCC.....	57
Figura 20: Gráfico do Período de Indução do biodiesel de girassol versus Concentração de LCC.....	57
Figura 21: Gráfico do Período de Indução do biodiesel de milho versus Concentração de LCC.....	58
Figura 22: Gráfico do Período de Indução do biodiesel de canola versus Concentração de LCC.....	58

Figura 23: Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de soja puro.....	59
Figura 24: Esquema de proposta de mecanismo de oxidação do linoleato.....	61
Figura 25: Esquema de proposta de mecanismo de oxidação.....	62
Figura 26: Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução do biodiesel de soja à 110 °C.....	66
Figura 27: Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução do biodiesel de soja à 120 °C.....	66
Figura 28: Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução do biodiesel de soja à 130 °C.....	67
Figura 29: Gráfico de Arrhenius para biodiesel de soja.....	70
Figura 30: Gráfico de Arrhenius para biodiesel de milho.....	71
Figura 31: Gráfico de Arrhenius para biodiesel de girassol.....	71
Figura 32: Gráfico de Arrhenius para biodiesel de canola.....	72
Figura 33: Gráfico de Eyring para o biodiesel de soja.....	74
Figura 34: Gráfico de Eyring para o biodiesel de milho.....	74
Figura 35: Gráfico de Eyring para o biodiesel de girassol.....	75
Figura 36: Gráfico de Eyring para o biodiesel de canola.....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de $\Delta T$ e respectivos desvios padrão para cada valor de concentração do titulado.....	13
Tabela 2: Valores médios de $\Delta T$ e respectivos desvios padrão para cada valor de velocidade de adição do titulante.....	15
Tabela 3: Valores de temperatura, em $^{\circ}\text{C}$ , em função da concentração de metóxido de sódio, em porcentagem mássica.....	17
Tabela 4: Valores das concentrações do $\text{NaOCH}_3$ em soluções metanólicas na presença de $\text{NaOH}$ , pelo método termométrico.....	19
Tabela 5: Comparação estatística dos valores obtidos através do método titrimétrico ácido-base, da curva de calibração e da regra de proporcionalidade.....	21
Tabela 6: Valores de concentração do metilato presente em soluções metanólicas usando o método Karl Fischer, o método termométrico proposto (pela curva analítica e pela regra de proporcionalidade) e a alcalinidade total.....	22
Tabela 7: Comparação estatística dos valores obtidos através do método titrimétrico ácido-base, da curva analítica e da regra de proporcionalidade.....	22
Tabela 8: Panorama atual das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel nas diferentes regiões do país.....	31
Tabela 9: Valores de Período de Indução, à $110^{\circ}\text{C}$ , para o biodiesel de soja com diferentes antioxidantes.....	33
Tabela 10: Valores de Período de Indução, em horas, para os diferentes tipos de biodiesel com diferentes concentrações de LCC.....	56
Tabela 11: Valores de Período de Indução à $25^{\circ}\text{C}$ , em dias, dos biodieseis com diferentes concentrações de LCC.....	60
Tabela 12: Composição aproximada, em porcentagem mássica, dos ácidos graxos nos óleos.....	60
Tabela 13: Valores de constantes de velocidades calculados a partir do coeficiente angular das curvas de $\ln$ Concentração de LCC versus Período de Indução.....	67

Tabela 14: Comparação dos valores de constantes de velocidades e de PI para os biodieseis de cada um dos óleos.....	68
Tabela 15: Valores de Energia de ativação, em $\text{kJ mol}^{-1}$ , para os biodieseis estudados.....	72
Tabela 16: Valores dos parâmetros termodinâmicos para os biodieseis.....	76
Tabela 17: Preço do LCC, em R\$, do biodiesel puro e estimativa do preço final do biodiesel com adição do LCC, em diferentes concentrações.....	77

## **CAPÍTULO 1:**

Determinação de metóxido de sódio por termometria.



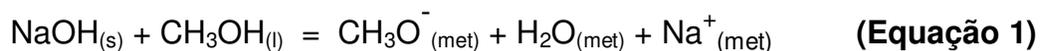
## 1 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítico termométrico para a determinação de metóxido de sódio em metanol.

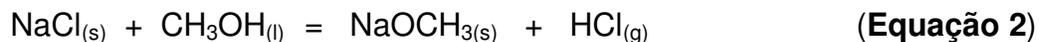
## 2 - INTRODUÇÃO

O metóxido (ou metilato) de sódio é um alcóxido formado pela substituição do hidrogênio da hidroxila do metanol por íons de sódio. Sua área de aplicação é ampla, incluindo indústrias petroquímicas, de polímeros, farmacêuticas, entre outras. É muito utilizado em sínteses orgânicas como, por exemplo, reações de condensação e reações de esterificação (Tochtermann *et al.*, 1998; Ovalles *et al.*, 1994; Brooke *et al.*, 1991). Também encontra aplicação em reações de transesterificação, principal forma de obtenção de biodiesel, onde atua como catalisador alcalino (Puna *et al.*, 2010). Na indústria farmacêutica é empregado, por exemplo, na produção das vitaminas A e C (Ah, *et al.*, 2010).

Na produção de biodiesel, mostra-se um catalisador mais eficiente quando comparado aos hidróxidos alcalinos, principalmente ao de sódio, já que, conforme pode ser observado na Equação 1, estes produzem água ao reagirem com o álcool:



O metóxido de sódio pode ser obtido eletroliticamente utilizando-se cloreto de sódio e metanol, conforme pode ser ilustrado na Equação 2:



Ele também pode ser produzido pela reação direta do sódio metálico com o metanol sob atmosfera inerte (Equação 3), sendo esta última rota de síntese a mais utilizada industrialmente (Du Pont, 2012). Nela, uma massa conhecida de sódio metálico é adicionada a um excesso do álcool, formando o metóxido de sódio. Quando

a solução está prestes a atingir a saturação, a adição de sódio é interrompida. Havendo interesse em obter o metóxido sólido, o excesso de metanol é então removido por destilação a vácuo (Chandran *et al.*, 2007). A reação de formação do metóxido de sódio, a partir do metal na presença do metanol, apresenta caráter exotérmico (Blanchard *et al.*, 1974) e pode ser resumida como mostrado na Equação 3:



Normalmente o metóxido de sódio é comercializado em solução metanólica em concentrações entre 25 e 30% em massa.

Apesar de sua grande importância em processos industriais, atualmente os fabricantes destes produtos empregam apenas um método para a quantificação do metóxido presente nestas soluções. Além disso, esta quantificação é feita de forma indireta, em duas etapas.

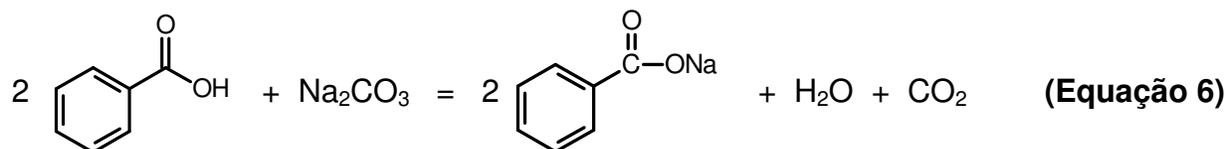
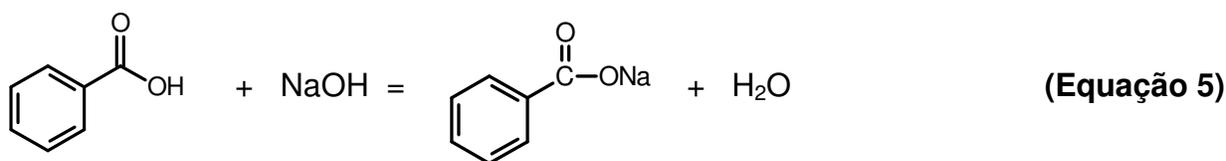
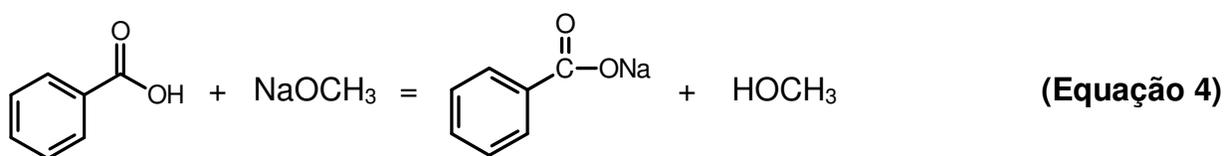
A primeira delas consiste numa titulação ácido-base usando uma solução de ácido forte como titulante, como ácido clorídrico, por exemplo. Porém, os íons  $\text{H}^+$  não são consumidos apenas pelo íon metóxido, mas também pelos íons hidróxido e carbonato. Estes podem ser gerados na solução, respectivamente, de um lado por conta da eventual presença de água, que, ao reagir com o íon metóxido, dá origem ao hidróxido e; de outro lado, devido à ação do dióxido de carbono que, ao reagir com o hidróxido, é transformado em carbonato. Ao final, a alcalinidade total é expressa como porcentagem em massa do metóxido de sódio na solução de metanol.

Como se pode observar, nessa titulação só é possível determinar a alcalinidade total da solução, incluindo-se o hidróxido e o carbonato de sódio presentes nas soluções.

No intuito de se obter a “verdadeira” concentração do metóxido no meio metanólico, procede-se à uma segunda etapa em que é possível quantificar os íons hidróxido e carbonato presentes. Chega-se, assim, à concentração de íons metóxido subtraindo o segundo resultado do primeiro. Nesta segunda etapa é realizada uma titulação de Karl Fischer, onde é determinada a quantidade de água formada pela adição de um ácido. Tal procedimento é realizado porque a quantidade de água

formada nestas reações está diretamente relacionada com a quantidade de NaOH e de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presentes na solução original.

Para formar a água de modo a viabilizar a realização da titulação de Karl Fischer, emprega-se o ácido clorídrico gasoso ou, alternativamente, um ácido sólido como o ácido benzóico, por exemplo. Este, ao ser adicionado a uma quantidade de solução metanólica, reage com o metóxido de sódio transformando-se em benzoato de sódio e metanol (Equação 4). Por seu lado, o hidróxido de sódio eventualmente presente é convertido em benzoato de sódio e água (Equação 5) e o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é convertido em benzoato de sódio, água e gás carbônico (Equação 6).



Uma vez que, tanto o íon hidróxido quanto o carbonato dão origem a moléculas de água no meio reacional, a quantificação destes íons pode ser relacionada à quantidade de água presente, o que é conseguido por meio da titulação pelo método Karl Fischer.

As concentrações dos íons hidróxido e carbonato por fim são calculadas, em porcentagem de massa, a partir da quantidade de água determinada. Em seguida é transformada como sendo apenas NaOH. Este valor é então, por sua vez, transformado, através da relação molar, para porcentagem em massa de NaOCH<sub>3</sub> e subtraído da alcalinidade total obtida pela titulação ácido-base. O resultado é a alcalinidade devida à “real” concentração do metóxido de sódio em solução metanólica.

(Rizescu & Lessen, 1974; Bastos *et al.*, 2013). A concentração do carbonato de sódio em metanol é da ordem de 0,27 % (m/m), valor que está dentro do desvio padrão médio dos métodos analíticos usados (Ellingboe & Runnels, 1966).

Todo este processo demanda um tempo relativamente longo, incluindo a execução das titulações e preparação dos reagentes, que compreende a padronização das soluções para a realização da titulação e secagem do ácido benzóico utilizado na titulação Karl Fischer, uma vez que este reagente necessita estar isento de umidade.

Diante desta situação, com o objetivo de distinguir diretamente o metóxido do hidróxido de sódio em soluções metanólicas industriais, desenvolveu-se um procedimento alternativo para a análise quantitativa seletiva de tal íon, mesmo na presença do íon hidroxila.

A técnica utilizada neste trabalho é a termometria, que consiste na adição, sob agitação, de um volume constante e conhecido de reagente a uma vazão constante em um vaso contendo um determinado volume da solução do analito onde se mede a variação de temperatura decorrente da reação química (Tyrrell *et al.*, 1968; Eatough *et al.*, 1974).

Nesta técnica, em circunstâncias ideais, não deve haver nenhuma troca de calor entre o sistema e sua vizinhança. Considera-se o sistema nessas condições, como sendo adiabático, ou seja, todo o calor gerado ou consumido no sistema provém exclusivamente da reação química implícita e da interação física entre os reagentes.

Para que esta condição seja alcançada, é necessário que ao menos um dos requisitos seja atendido:

- A reação ocorra numa determinada velocidade de maneira que nenhuma quantidade de calor apreciável entre ou deixe o sistema em estudo;
- A temperatura da vizinhança seja controlada, de forma que ela seja, de preferência, sempre próxima à temperatura do sistema de medição;
- O sistema de medição esteja separado de sua vizinhança por uma resistência térmica infinitamente grande, isto é, que ele seja termicamente isolado.

Como neste trabalho nenhum dos três requisitos era inicialmente atendido, procedeu-se uma modificação no isolamento do vaso de reação, através da confecção

manual de um envoltório de poliuretano, objetivando-se atingir um sistema que se aproximasse mais da condição adiabática.

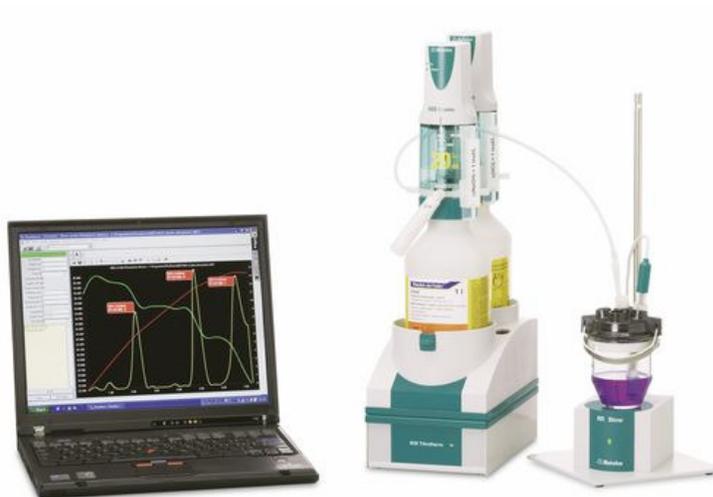
## 3 - PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiais e equipamentos

#### 3.1.1. Equipamentos

##### 3.1.1.1. Titulador termométrico

Para a realização dos ensaios de termometria, utilizou-se o titulador termométrico da Metrohm, modelo Titrotherm 859<sup>®</sup>, conforme ilustração apresentada na Figura 1, que possui um tempo de resposta de 0,3 s e resolução de  $10^{-5}$  K, acoplado a um computador. Todos os experimentos foram registrados e processados através do software *tiamo*<sup>®</sup>. O vaso calorimétrico foi termicamente isolado do ambiente por meio de um envoltório de poliuretano, confeccionado no laboratório.



**Figura 1:** Titulador termométrico modelo Titrotherm 859<sup>®</sup>.

A medida da diferença de temperatura é realizada por meio de um termistor. Para cada adição de reagente, tem-se um valor de temperatura automaticamente registrado. Tais informações são adquiridas ao longo da reação e analisadas na forma de gráficos, onde é determinada a diferença entre a temperatura final e inicial ( $\Delta T$ ) de cada análise.

Os valores de  $\Delta T$  obtidos nas análises são correlacionados com a concentração do analito na solução. A determinação da concentração da solução incógnita é obtida através de curva analítica ou através de cálculo de proporcionalidade usando-se, para isto, o resultado obtido com solução de concentração próxima àquela em análise.

### **3.1.1.2. Titulador Karl Fischer**

As titulações de Karl Fischer foram realizadas com o titulador volumétrico Titrino plus, modelo 870 KF<sup>®</sup>, da Metrohm.

### **3.1.2. Reagentes e soluções**

*Solução estoque de metóxido de sódio:* todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e sem purificação adicional. A solução padronizada de metóxido de sódio 30 % (m/m) em metanol da marca Vetec foi usada para preparar as outras soluções, por meio de diluições em metanol de grau analítico da marca Synth. A alcalinidade total da solução estoque foi determinada por meio de titulação ácido-base com uma solução de ácido clorídrico  $0,1021 \pm 0,004 \text{ mol L}^{-1}$  (previamente padronizada com uma solução padrão de carbonato de sódio), usando fenolftaleína como indicador (Blaedel & Meloche, 1964).

*Solução do reagente termométrico:* foi preparada uma solução de água em metanol concentração de 10,0 % (v/v). A água era deionizada (resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), fornecida por um sistema de purificação Milli-Q Plus (Millipore<sup>®</sup>). Utilizou-se metanol de grau analítico.

*Soluções de NaOCH<sub>3</sub> na presença de NaOH:* concentrações variadas de soluções de NaOCH<sub>3</sub> foram preparadas adicionando-se quantidades adequadas de água deionizada (de massas conhecidas, com exatidão de 0,0001 g à porções de solução estoque de metóxido de sódio em metanol).

*Solução de Karl Fischer:* solução de Karl Fischer P.A. da marca F. Maia.

A primeira fase do trabalho consistiu em um estudo visando a otimização das condições para a realização das determinações analíticas. Estudou-se a maneira de agitação da solução no vaso calorimétrico (por meio de barra magnética ou através de haste com pás), a velocidade de agitação e a velocidade de adição da solução do reagente termométrico. Posteriormente, usando as condições experimentais adequadas foi construída a curva analítica que permitiu quantificar o metóxido de sódio na solução de metanol. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### **3.2. Estudos para otimização das variáveis**

#### **3.2.1. Efeito da concentração do analito na variação da temperatura:**

Utilizando-se a solução metanólica de água na concentração de 10,0 % (v/v), preparada a partir das soluções de metanol e de água deionizada, titulou-se 25,00 mL da solução de NaOCH<sub>3</sub> em metanol nas concentrações de 7,5, 15, 20, 25 e 30 %, em massa, diluídas com metanol de grau analítico, a partir da solução estoque de NaOCH<sub>3</sub>, cujo valor nominal do fabricante era de 30 % m/m.

Parâmetros da análise:

- Velocidade de adição do reagente: 35,0 mL min<sup>-1</sup>;
- Velocidade de agitação: máxima permitida pelo sistema (aproximadamente 2250 rpm);
- Agitação mecânica por meio de haste com pás.

### 3.2.2. Efeito da velocidade de adição do reagente na variação da temperatura:

Utilizando-se a solução metanólica de água de concentração 10,0 % em volume, preparada a partir da solução de metanol e água deionizada, titulou-se uma solução de NaOCH<sub>3</sub> em metanol com concentração de 20 % em massa, diluídas com metanol de grau analítico, a partir da solução estoque de NaOCH<sub>3</sub> 30 % em massa. As análises foram realizadas utilizando-se as seguintes velocidades de adição da solução do reagente: 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0 e 40,0 mL min<sup>-1</sup>.

Parâmetros da análise:

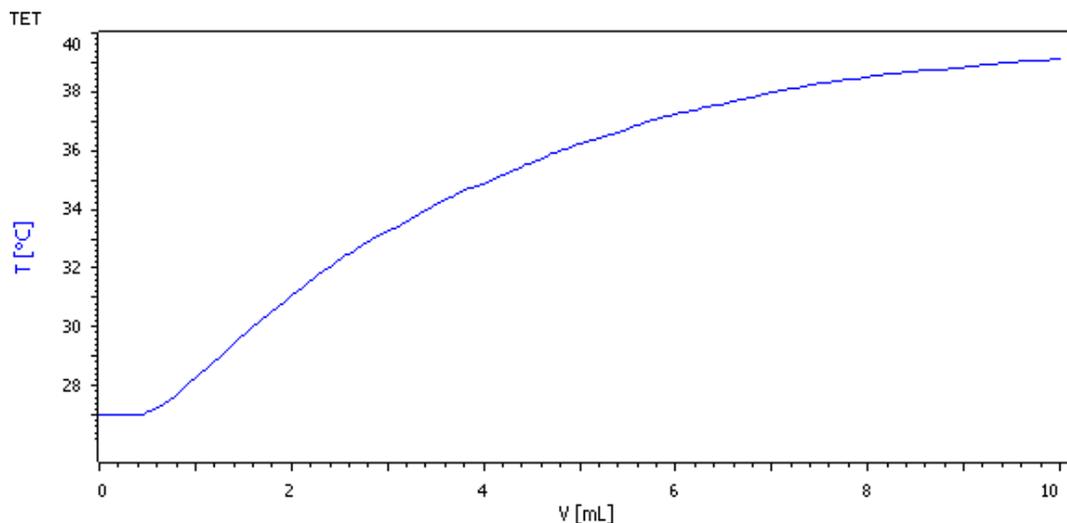
- Velocidade de agitação: máxima permitida pelo sistema (aproximadamente 2250 rpm);
- Agitação mecânica por meio de haste com pás.

### 3.3. Construção da curva analítica

Foram preparadas soluções metanólicas de NaOCH<sub>3</sub>, com a adição de H<sub>2</sub>O na mesma solução, resultando nas concentrações de NaOCH<sub>3</sub> de 21,31; 23,02; 24,74; 26,15; 27,46 e 28,83 % em massa, partindo-se de soluções estoque de metóxido de sódio de 29,96 e 30,20 % m/m. As determinações foram realizadas em triplicata pesando-se cuidadosamente, com precisão de 0,0001 g, uma quantidade correspondente à aproximadamente 25,0 mL de cada solução de metóxido de sódio e introduzindo-se esta amostra no vaso termométrico. Para todas as análises, empregou-se a velocidade de adição da solução do reagente de 35,0 mL min<sup>-1</sup>, com agitação mecânica por meio de haste com pás, utilizando-se a rotação máxima do instrumento (2250 rpm).

O sinal da linha base foi continuamente registrado, antes e depois da adição da solução do reagente termométrico. Na sequência, 10,0 mL do reagente termométrico (solução 10,0 % m/m de água em metanol) foram adicionados à uma vazão de 35,0 mL min<sup>-1</sup>. O sinal foi registrado até que a curva registrada se apresentasse paralela à linha base inicial (cerca de 50 segundos). A diferença entre as duas linhas, antes e depois da adição de reagente, fornece a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) decorrente da reação

química, que depende da concentração do metóxido de sódio, conforme pode-se observar na Figura 2.



**Figura 2:** Curva típica de uma determinação termométrica.

A curva analítica foi construída utilizando-se os valores de  $\Delta T$  versus a concentração do analito. Considerando-se que as condições térmicas do instrumento não foram mantidas rigorosamente constantes ao longo do dia, além do fato do instrumento não ser perfeitamente adiabático, as determinações das diferentes soluções usadas neste trabalho foram realizadas na mesma ocasião, no intuito de se evitar grandes variações ambientais de temperatura. Todas as análises foram realizadas em triplicata.



## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa inicial deste estudo constatou-se a necessidade de melhorar o isolamento do vaso calorimétrico para diminuir trocas de calor com o ambiente, devido à baixa reprodutibilidade dos resultados apresentados nas análises realizadas até então. Para isso, foi confeccionado manualmente um envoltório utilizando-se espuma de poliuretano, após o qual os resultados obtidos apresentaram maior reprodutibilidade.

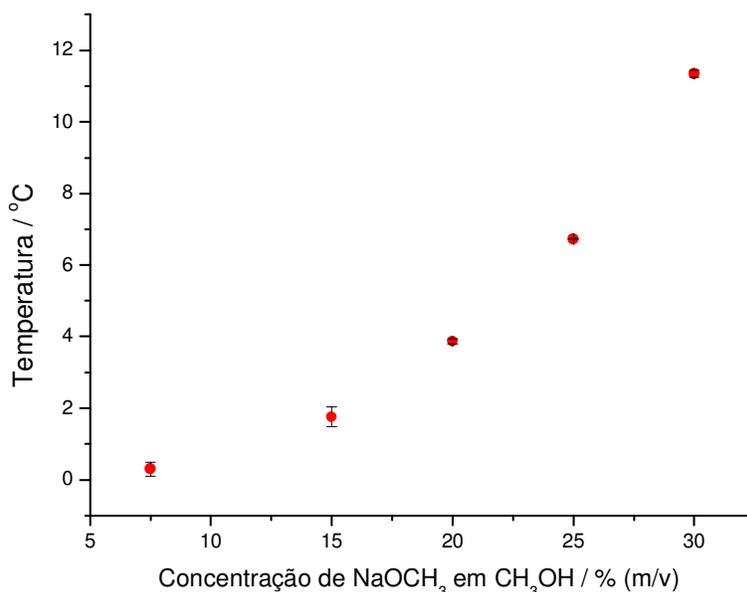
Também se observou uma maior eficiência na homogeneização da mistura usando-se a agitação mecânica por meio do uso de haste com hélice, em comparação a agitação com barra magnética. Portanto, a agitação com hélice foi a adotada para a realização das análises ao longo deste trabalho. Quanto à velocidade de agitação, constatou-se a necessidade de mantê-la na rotação máxima, de forma que a homogeneização da solução fosse rápida o suficiente para diminuir perdas de calor para o vaso calorimétrico e para o ambiente durante o processo de mistura, garantindo assim que a leitura da variação de temperatura da solução naquele ponto pelo termistor fosse representativa.

### 4.1. Efeito da concentração do analito na variação da temperatura:

Os valores médios de  $\Delta T$  obtidos pelas análises estão apresentados na Tabela 1. A partir desses valores, construiu-se o gráfico apresentado na Figura 3.

**Tabela 1:** Valores médios de  $\Delta T$  e seus respectivos desvios padrão para cada valor de concentração do titulado.

Concentração de NaOCH <sub>3</sub> / % (m/m)	7,5	15,0	20,0	25,0	30,0
$\Delta T_{\text{médio}} / ^\circ\text{C}$	0,297	1,751	3,867	6,726	11,341
Desvio padrão / $^\circ\text{C}$	0,199	0,278	0,069	0,006	0,099



**Figura 3:** Gráfico de  $\Delta T$  x Concentração de NaOCH<sub>3</sub> / % (m/m).

A partir desses resultados pode-se comprovar, como já era esperado, que a diferença de temperatura, que é reflexo da liberação de energia pela reação, é diretamente proporcional à concentração do analito, mantendo-se outros parâmetros das análises constantes.

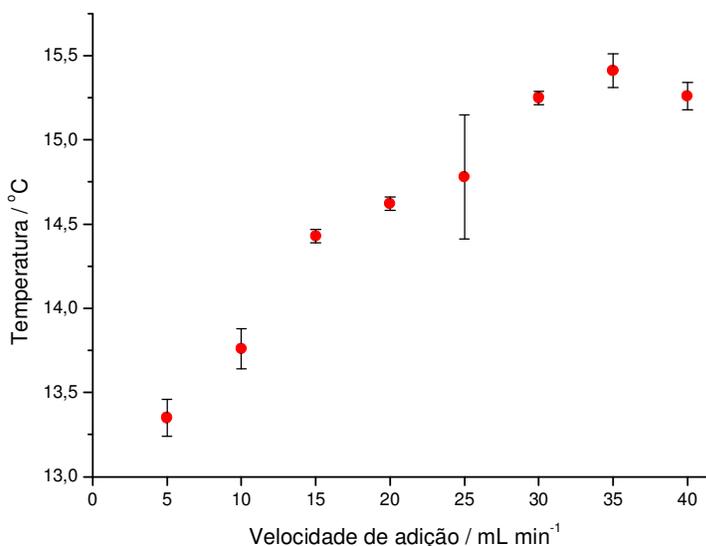
A respeito da solução estoque, considerou-se o valor nominal indicado pelo fabricante (30 % m/m), pois o objetivo desta etapa do estudo limitava-se a confirmar a relação diretamente proporcional entre a concentração do analito e a temperatura. Sendo assim, foi feito uso da etapa de determinação de sua concentração pela titulação ácido-base.

#### **4.2. Efeito da velocidade de adição da solução reagente na variação da temperatura:**

Os valores médios de  $\Delta T$  obtidos para essa análise e seus respectivos desvios padrão estão listados na Tabela 2. A partir desses dados construiu-se o gráfico que pode ser observado na Figura 4.

**Tabela 2:** Valores médios de  $\Delta T$  e respectivos desvios padrão para cada valor de velocidade de adição do titulante.

Velocidade de adição / mL min <sup>-1</sup>	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
$\Delta T_{\text{médio}} / ^\circ\text{C}$	13,35	13,76	14,43	14,62	14,78	15,25	15,41	15,26
Desvio padrão / $^\circ\text{C}$	0,11	0,12	0,04	0,04	0,37	0,04	0,10	0,08



**Figura 4:** Gráfico de  $\Delta T$  x Velocidade de adição da solução reagente.

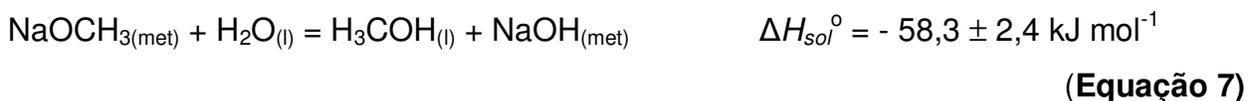
A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que, dentro dos limites do desvio padrão, por volta de 35,0 mL min<sup>-1</sup> de velocidade de adição, a temperatura atinge o seu valor máximo. Acredita-se que, ao se utilizar velocidades de adição do reagente inferiores a esta, perdas de calor para o sistema, especialmente para o vaso calorimétrico, resultem em menores valores de  $\Delta T$ . Já para a velocidade de 40,0 mL min<sup>-1</sup>, o decréscimo no valor de  $\Delta T$  possivelmente se deva à agitação insuficiente, levando a uma homogeneização incompleta da solução reagente, conduzindo assim a uma leitura incorreta do termistor.

Neste trabalho considerou-se o sistema instrumental adiabático por aproximação, ou seja, todo calor liberado seria proveniente exclusivamente da reação química e da agitação mecânica, não havendo nenhuma perda de calor para o ambiente.

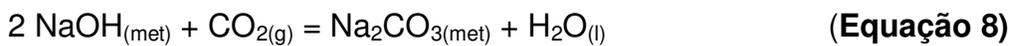
Quando comparado à titulação ácido-base usada para determinar a concentração do metóxido de sódio em solução, o procedimento termométrico aqui

apresentado é capaz de quantificar especificamente o metóxido, discriminando este ânion da hidroxila e até mesmo do carbonato. O eventual carbonato presente encontra-se em baixa concentração devido à solubilidade deste sal em metanol ser de aproximadamente 0,27 % m/m (Ellingboe & Runnels, 1966), valor que, como pode ser observado, é da ordem de grandeza do desvio padrão médio dos métodos analíticos utilizados, conforme mostram as Tabelas 4 e 6.

Soluções industriais de metóxido de sódio em metanol são usualmente comercializadas em concentrações de 30 % m/m. É sabido que, caso esta solução venha a entrar em contato com umidade, devido a problemas de armazenamento, por exemplo, haverá geração de íons hidroxila, devido à reação com a água, conforme ilustração apresentada na Equação 7, onde  $\Delta H_{sol}^{\circ}$  representa a variação de entalpia deste processo:



De forma similar, o contato do  $\text{CO}_2$  com a solução de metanol do metóxido contendo hidróxido leva à formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e metanol, conforme pode ser observado nas Equações 8 e 9, respectivamente:



Como a solubilidade do carbonato de sódio em metanol, em porcentagem mássica, é da ordem de 0,27 %, a menor quantidade deste sal que não estiver dissolvida precipitará e, se filtrada, não será incluída na alcalinidade total obtida pela titulação ácido-base.

Como pode ser observado na Equação 7, a energia térmica que é liberada na reação do metóxido com a água, produzindo metanol e hidroxila, está estequiometricamente relacionada à quantidade de metóxido. Isto indica que se água é usada em excesso em relação ao metóxido, a reação pode ser considerada quantitativa

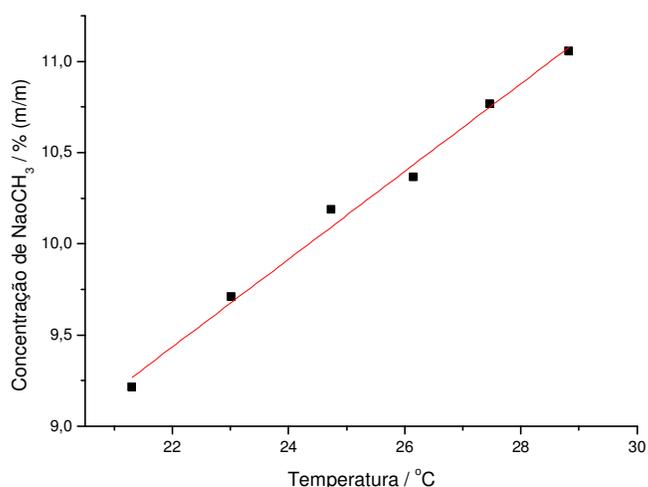
e, portanto, o ânion metóxido pode ser especificamente determinado na presença do íon hidroxila.

No intuito de evitar a interferência das energias de solvatação e dessolvatação intrínsecas ao processo, a água utilizada como reagente foi previamente dissolvida em metanol anidro. Desta forma, a entalpia de dissolução da água em metanol no momento da análise foi minimizada. Todas as outras mudanças de energia, relacionadas ao fenômeno de interação com o solvente, são mantidas praticamente constantes. Portanto, uma correlação linear, ou quase linear, que era esperada entre a variação de temperatura e a concentração foi, de fato, observada experimentalmente.

Os dados apresentados na Tabela 3 foram utilizados para a construção da curva analítica, ilustrada na Figura 5 e representada pela Equação 10:

**Tabela 3:** Valores de temperatura, em °C, em função da concentração de NaOCH<sub>3</sub>, em % mássica.

Concentração de NaOCH <sub>3</sub> / % m/m	ΔT / °C
21,31	9,214
23,02	9,710
24,74	10,187
26,15	10,365
27,46	10,767
28,83	11,058



**Figura 5:** Curva analítica dos valores de concentração em função da temperatura do NaOCH<sub>3</sub>.

$$\Delta T = (- 16,83 \pm 1,87) + (4,12 \pm 0,18) C \quad \text{(Equação 10)}$$

onde C é a concentração de metóxido de sódio e  $\Delta T$  é variação de temperatura em graus celsius (ou kelvin). O coeficiente de correlação é  $R = 0,9961$ .

Observou-se que, para a faixa de concentração inferior a 15 % (m/m), os valores de  $\Delta T$  se apresentaram bastantes pequenos, tornando os resultados altamente imprecisos.

De forma a verificar se o método termométrico proposto é seletivo em relação ao ânion metóxido na presença da hidroxila, realizou-se um experimento, considerando-se que a reação do íon metóxido com água (hidrólise) ocorre em sua totalidade. Neste experimento, preparou-se três soluções deste íon, nas concentrações de 23,83, 26,57 e 28,00 % (m/m), partindo-se de uma solução estoque de metóxido de sódio de concentração 30,20 % (m/m), adicionando-se a esta solução massas conhecidas de água. Quantidades conhecidas de NaOH foram formadas na solução de metanol por meio da reação do  $\text{NaOCH}_3$  com a água, conforme apresentado na Equação 9.

Neste procedimento, a concentração esperada (E) foi calculada a partir da concentração da solução estoque, determinada por meio da titulação ácido-base, utilizando-se como titulante uma solução previamente padronizada de ácido clorídrico.

Partindo-se de uma massa conhecida desta solução estoque, pode-se determinar o número de mols de metóxido de sódio presente. Desta forma, partindo-se de uma massa de 75,0184 g de solução estoque de concentração de 30,20 % em massa, tem-se que a massa de metóxido é de:

$$75,0184 \text{ g} \times 0,3020 = 22,6556 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do metóxido de sódio igual a  $54,02 \text{ g mol}^{-1}$ , tem-se, nesta massa inicial de solução:

$$22,6556 \text{ g} / 54,02 \text{ g mol}^{-1} = 0,419 \text{ mol}$$

Após a adição de 0,8270 g de H<sub>2</sub>O (equivalente a 0,046 mols), a massa total da solução é de 75,8454 g. Considerando-se a hidrólise total do metóxido, tem-se que a diferença entre o número de mols de metóxido e o de água é:

$$0,419 - 0,046 = 0,373 \text{ mol de NaOCH}_3$$

Que, multiplicado pela massa molar, é igual à massa de 20,1495 g de metóxido em solução. Como a massa total de solução é de 75,8454 g, chega-se à concentração esperada de metóxido de sódio em solução, que é igual a:

$$20,1495 \text{ g} / 75,8454 \text{ g} = 26,57 \%$$

Com base na curva analítica e também através de cálculos simples usando a regra de proporcionalidade (“regra de três”), foram determinadas as concentrações de metóxido nas soluções preparadas. Os resultados analíticos podem ser visualizados na Tabela 4. Na Tabela 5 encontra-se uma comparação estatística usando os testes *F* e *t*.

**Tabela 4:** Valores das concentrações do NaOCH<sub>3</sub> em soluções metanólicas na presença de NaOH, usando o método termométrico. Os valores médios das triplicatas são expressos em % (m/m).

Solução	TCA <sup>a</sup>	TRP <sup>b</sup>	E <sup>c</sup>
I	23,97 ± 0,16	24,06 ± 0,09	23,83 ± 0,18
II	26,88 ± 0,52	26,77 ± 0,32	26,57 ± 0,14
III	27,49 ± 0,37	28,05 ± 0,23	28,00 ± 0,21
Estoque	30,89 ± 0,41	30,21 ± 0,27	30,20 ± 0,16

<sup>a</sup> Método termométrico: valores determinados através da curva analítica.

<sup>b</sup> Método termométrico: valores determinados através da regra de proporcionalidade, usando como referência o sinal analítico de concentração similar.

<sup>c</sup> Concentração esperada, calculada da concentração da solução estoque por titulação ácido-base, cujas concentrações do hidróxido e carbonato foram consideradas, por aproximação, menores do que a precisão valor médio obtido.

A alcalinidade total da solução estoque (30,20 % m/m) foi determinada através de titulação ácido-base e, como aproximação, considerou-se inicialmente o valor obtido como representando somente a quantidade de metóxido de sódio. Como o objetivo deste experimento foi de simplesmente observar se o método termométrico proposto seria capaz de discernir entre os ânions hidroxila e metóxido, esta suposição em nada prejudica as conclusões, uma vez que se houvesse hidróxido presente, o método termométrico, sendo discriminatório, forneceria resultados mais baixos do que os esperados após a adição de água, evidenciando a informação pesquisada. Tal hipótese foi confirmada como base nos dados apresentados na Tabela 4.

Não foi o caso observado, isto é, os valores de hidróxido da solução metanólica de metóxido apresentaram-se baixos e, efetivamente, os valores esperados de concentração de metóxido nas soluções preparadas foram efetivamente observados. Como conclusão, pode-se dizer que o método termométrico aqui aplicado é capaz de discriminar metóxido e hidróxido, o que possibilita a análise direta desse íon orgânico.

Pode-se notar também que os resultados obtidos por meio da curva analítica (TCA) e por meio da regra de proporcionalidade (TRP) usando, neste caso, como referência o sinal analítico de uma solução cuja concentração esteja próxima à analisada, são similares. O mesmo pode ser dito se forem comparados os resultados de TCA e TRP com os valores de concentração esperada (E), calculados considerando-se a quantidade de água adicionada à solução estoque cuja concentração foi determinada por titulação ácido-base.

Na Tabela 5 pode-se observar que os resultados analíticos encontrados não diferem, dentro de um nível de confiança de 95 %:

**Tabela 5:** Comparação estatística entre os valores obtidos através (i) do método titrimétrico ácido-base, (ii) da curva analítica e (iii) da regra de proporcionalidade. O teste *t* pareado de Student e o teste *F* de Snedecor foram aplicados;  $n_1 = n_2 = 3$ ;  $v = 4$ . Para  $\alpha = 0,05$ , os valores críticos são:  $t = 2,78$  e  $F = 19,0$ .

(i) Titulação ácido-base <sup>a</sup> versus curva analítica		(ii) Titulação ácido-base <sup>a</sup> versus regra de proporcionalidade		(iii) Curva analítica versus regra de proporcionalidade	
Valores de <b>F</b> e <b>t</b> calculados					
F	t	F	t	F	t
1,27	0,82	4,00	1,62	3,16	0,69
13,8	0,81	5,22	0,81	2,64	0,25
3,10	1,70	1,20	0,23	2,59	1,86
6,57	2,22	2,85	0,05	2,31	1,96

<sup>a</sup> Método aplicado às soluções estoque e soluções contendo NaOH obtidos pela adição de quantidades conhecidas de água à solução metanólica de metóxido de sódio.

Os dados da Tabela 4, particularmente aqueles relacionados à solução estoque, mostram que a solução original apresenta baixas concentrações de NaOH e de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Se tais substâncias estão presentes na solução, suas concentrações estão abaixo do desvio padrão médio de alcalinidade total verificado. Considerando os resultados analíticos obtidos para as soluções de metilato preparadas a partir da solução estoque, está claro que o procedimento termométrico aqui proposto apresenta resultados específicos para o metóxido, distinguindo-o do íon hidroxila.

Com o objetivo de comparar o método termométrico com o procedimento que utiliza a combinação de titulação ácido-base e titulação Karl Fischer (Rizescu & Lessen, 1974; Bastos *et al.*, 2013), estes dois métodos foram aplicados a 4 diferentes soluções e os seus resultados foram avaliados estatisticamente. A alcalinidade total obtida por meio da titulação ácido-base também foi determinada para estas soluções. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6. A comparação estatística destes dados usando os testes *t* de Student e o teste *F* de Snedecor é apresentada na Tabela 7.

**Tabela 6:** Valores da concentração do metilato presente em soluções metanólicas usando o método Karl Fischer, o método termométrico proposto (pela curva analítica e pela regra de proporcionalidade) e a alcalinidade total. As concentrações do metilato estão em % (m/m).

Soluções <sup>a</sup> Método	A	B	C	D
Karl Fischer	30,57 ± 0,24	29,75 ± 0,11	29,31 ± 0,18	27,85 ± 0,11
Proposto <sup>b</sup>	30,72 ± 0,06	30,03 ± 0,31	29,61 ± 0,53	28,40 ± 0,26
Proposto <sup>c</sup>	31,17 ± 0,34	29,79 ± 0,46	29,23 ± 0,57	28,17 ± 0,17
Alcalinidade total	31,14 ± 0,22	30,83 ± 0,11	30,70 ± 0,18	30,66 ± 0,11

<sup>a</sup> Soluções preparadas pela adição de água à solução estoque A.

<sup>b</sup> Valores obtidos pela curva analítica.

<sup>c</sup> Valores obtidos pela regra de proporcionalidade usando como referência o sinal analítico de uma solução cuja concentração era semelhante àquela analisada.

**Tabela 7:** Comparação estatística dos valores obtidos através (i) do método titrimétrico ácido-base, (ii) da curva analítica e (iii) da regra de proporcionalidade. O teste *t* pareado de Student e o teste *F* de Snedecor foram aplicados;  $n_1 = n_2 = 3$ ;  $v = 4$ . Para  $\alpha = 0,05$ , os valores críticos são:  $t = 2,78$  e  $F = 19,0$ .

Soluções	$t_1^a$	$t_2^b$	$t_3^c$	$F_1^a$	$F_2^b$	$F_3^c$
A	0,86	2,04	1,84	16,0	2,01	32,1
B	1,20	0,12	0,61	7,94	17,5	2,20
C	0,76	0,19	0,69	8,67	10,0	1,16
D	2,76	2,23	1,05	5,59	2,39	2,34

<sup>a</sup>  $t_1$  e  $F_1$ : Comparação entre o método Karl Fischer e o termométrico - curva analítica;

<sup>b</sup>  $t_2$  e  $F_2$ : Comparação entre Karl Fischer e o método termométrico – regra de proporcionalidade;

<sup>c</sup>  $t_3$  e  $F_3$ : Comparação entre os resultados obtidos através do método termométrico – curva analítica e regra de proporcionalidade.

Os parâmetros estatísticos mostrados na Tabela 5 mostram que, em um nível de confiança de 95 %, há concordância entre os valores de concentração das soluções de metóxido de sódio preparadas pela reação de água pura e aquelas determinadas pelo cálculo realizado a partir do valor da concentração obtido pela titulação ácido-base a partir da solução estoque e também pelo procedimento termométrico usando o sinal analítico, pelo procedimento termométrico usando uma solução referência cuja

concentração é próxima àquela a ser determinada e por meio do cálculo pela regra de proporcionalidade.

De forma semelhante, pode-se concluir que, em um nível de confiança de 95 %, há concordância entre os valores de concentração das soluções de metóxido de sódio determinados pelo método termométrico proposto e aqueles determinados pela alcalinidade total, seguido da titulação Karl Fischer, conforme pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 7, que, em termos de precisão, possui apenas um único valor acima de F crítico.

## 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse estudo revelam que o método proposto pode ser usado para a análise quantitativa de metóxido de sódio em solução metanólica, devendo significar um avanço na resolução do problema estudado. O procedimento é seletivo, rápido, simples de ser executado e de custo relativamente baixo quando comparado ao método empregado atualmente. Ele pode ser aplicado, por exemplo, na inspeção de recebimento de matéria-prima e no controle de qualidade de processos industriais.



## CAPÍTULO 2:

Estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel.



## 1 - OBJETIVOS

### 1.1. Gerais

- Estudar a influência do Líquido da Castanha de Caju na estabilidade oxidativa de biodieseis preparados a partir de diferentes óleos;

### 1.2. Específicos

- Estudar o efeito da concentração do Líquido da Castanha de Caju e da composição química dos diferentes tipos de biodiesel na estabilidade oxidativa;
- Realizar um estudo da cinética de oxidação do biodiesel em função da adição de Líquido da Castanha de Caju, determinando-se a constante de velocidade da reação de consumo de antioxidante;



## 2 – BIODIESEL

### 2.1. Definição

O biodiesel é definido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução nº 45, de agosto de 2014 (ANP, 2014), como um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico da ANP”, contido na referida Resolução.

Introduzido na matriz energética brasileira em 2005 por meio da publicação da Lei nº 11.097, que torna obrigatória a adição do biodiesel ao diesel de petróleo, o biodiesel deve estar presente em todo óleo diesel comercializado no Brasil desde 2010, na proporção de 5 % em volume.

Tecnicamente, ele é composto por ésteres monoalquílicos de longas cadeias de ácidos graxos. São sintetizados pelo processo de transesterificação, podendo ser obtidos a partir de óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados de frituras e até de microalgas (Demirbas, 2009; Ott e Bruno, 2008).

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção, o que permite que ele seja adicionado ao petrodiesel, formando misturas binárias. Além disso, a similaridade em propriedades como o número de cetano faz com que o biodiesel possa ser empregado como alternativa ao diesel de origem fóssil (Knothe *et al.*, 2006).

### 2.2. Síntese de biodiesel

#### 2.2.1. Reação de transesterificação

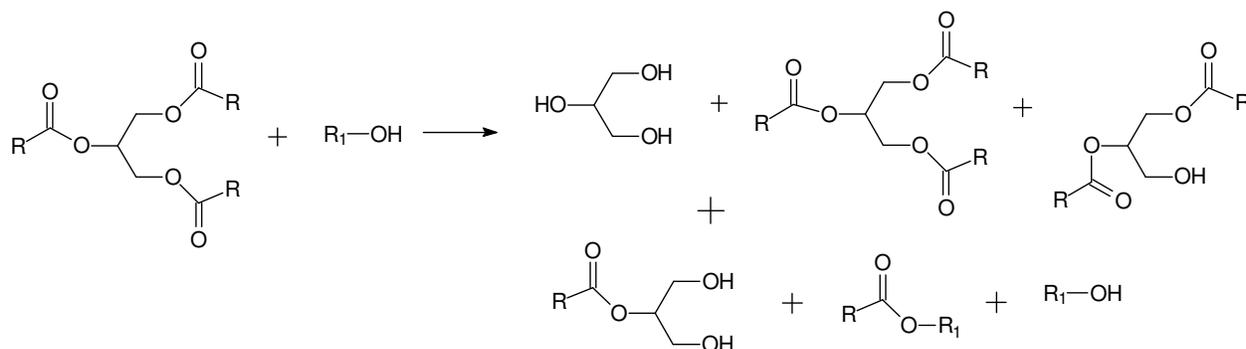
Industrialmente, o biodiesel é produzido principalmente por transesterificação, podendo-se utilizar catalisadores ácidos ou alcalinos. Atualmente, tem-se feito uso

principalmente da transesterificação alcalina homogênea, empregando-se catalisadores como os hidróxidos de sódio ou potássio ou mesmo os alcóxidos destes metais.

Esta reação ocorre em sucessivos e reversíveis passos formando, progressivamente, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol (Oliveira *et al.*, 2008), conforme esquematização apresentada na Figura 6.

Este processo, em relação ao que faz uso de catalisadores ácidos, apresenta como principais vantagens a utilização de condições mais brandas de temperatura (aproximadamente 60 °C) e pressão (atmosférica), um maior rendimento reacional e tempo reduzido de reação (Schwab *et al.*, 1987).

Entre os catalisadores alcalinos, os alcoóxidos metálicos como o metóxido de sódio, por exemplo, são os mais usados em escala industrial, uma vez que a possibilidade de formação de sabão e, conseqüentemente, de emulsões indesejadas, é praticamente eliminada, quando comparado a catalisadores como os hidróxidos de sódio ou de potássio (Dabdoub e Bronzel, 2009).



**Figura 6:** Esquema geral do processo de transesterificação alcalina (Samios *et al.*, 2009).

A transesterificação alcalina requer, por outro lado, que o meio reacional seja isento de umidade, o que pode ser conseguido com a utilização de óleos ou gorduras refinados. Isso porque a presença da água leva à hidrólise irreversível dos lipídeos, com conseqüente formação de ácidos graxos, que podem reagir com o catalisador formando sabões, que por sua vez formam emulsões, prolongando e onerando a etapa de separação (Samios *et al.*, 2009). Este é o caso de óleos de frituras ou mesmo alguns óleos refinados, como o de palma.

## 2.2.2. Cenário da produção nacional

Atualmente, a produção nacional de biodiesel se encontra em torno de 3 bilhões de litros por ano. Deste total, aproximadamente 80 % têm como matéria-prima algum óleo vegetal (especialmente o óleo de soja, que responde por aproximadamente 98 % deste montante) e 18 % provêm de gorduras animais (ANP, 2014).

Lideram o cenário nacional as regiões Centro-Oeste, com produção de quase 1,3 bilhões de litros por ano e a região Sul, com aproximadamente 1 bilhão de litros anuais. As matérias-primas utilizadas também variam conforme a região, conforme pode ser observado na Tabela 8 (ANP, 2014) abaixo:

**Tabela 8:** Panorama atual das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel nas diferentes regiões do país (os dados, aproximados, são referentes ao mês de junho de 2014).

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	45 %	80 %	85 %	56 %	75 %
Gordura bovina	49 %	15 %	12 %	41 %	21 %
Óleo de algodão	----	2 %	< 1 %	---	----
Outros materiais graxos	6 %	< 1 %	1 %	< 2 %	< 1 %
Óleo de fritura usado	----	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %
Gordura de porco	----	----	< 1 %	----	< 2 %
Gordura de frango	----	----	< 1 %	----	< 1 %
Óleo de palma/dendê	----	1 %	----	----	----

### **2.2.3. Matérias-primas alternativas**

Apesar do predomínio de óleos e gorduras, algumas matérias-primas alternativas vêm recebendo interesse crescente de pesquisadores ao redor do mundo. Entre elas, estão as microalgas. Uma das vantagens que podem ser apontadas está o pequeno ciclo de vida, que é de apenas alguns dias, o que permite que sejam praticadas colheitas contínuas ao longo do ano.

Em média, as microalgas dobram sua massa a cada 24 horas (Chisti, 2007). Outro argumento em favor de seu uso se baseia no fato desta matéria-prima poder ser cultivada em qualquer lugar, inclusive em águas salgadas, não competindo assim com outras culturas por terra, que poderiam ser designadas exclusivamente à alimentação (Nautiyal *et al.*, 2014).

No entanto, o cultivo de microalgas ainda apresenta uma série de problemas tecnológicos, exigindo um controle rigoroso de seus parâmetros de processo, tais como temperatura, pH, luminosidade, concentração de nutrientes, entre outros fatores (Suarez *et al.*, 2009). Além disso, o óleo produzido a partir das algas apresenta alto teor de umidade e de ácidos graxos livres.

Outro grupo de matérias-primas que tem recebido atenção gradativamente maior é o dos óleos utilizados em frituras. Os óleos refinados são os maiores responsáveis pelo custo de produção do biodiesel e fazem da matéria-prima a principal responsável pelo seu elevado valor de mercado na atualidade, podendo responder por 70 a 85% do custo final do produto, em média (Knothe *et al.*, 2006).

Principalmente devido ao seu menor custo, os óleos de frituras surgem como matéria-prima alternativa aos óleos refinados. No entanto, ainda apresentam algumas limitações, como a alta concentração de ácidos graxos livres.

### **2.3. Prós e contras do uso de biodiesel**

Muitos são os argumentos usados em prol da substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis. Entre eles, o fato destes últimos serem renováveis, biodegradáveis, não carcinogênicos, além de emitirem menores quantidades de poluentes, como por exemplo, compostos de enxofre (Russo *et al.*, 2012). Os maiores

desafios existentes atualmente estão associados à diminuição de custos de produção destes combustíveis e à competição entre as áreas tradicionalmente designadas ao cultivo de alimentos e seu uso para produção de insumos que se destinariam à indústria de biocombustíveis (Suarez *et al.*, 2009).

Os biocombustíveis, porém, apresentam também alguns problemas. A emissão de compostos derivados de nitrogênio, os  $\text{NO}_x$ , a absorção de umidade durante seu armazenamento e a instabilidade oxidativa são alguns dos fatores que limitam o uso de combustíveis oriundos de fontes vegetais. Se por um lado, a maior biodegradabilidade em relação aos combustíveis derivados do petróleo faz dos biocombustíveis os preferidos quando se considera questões ambientais como critérios de escolha, por outro, há que se considerar que esta maior degradabilidade é sinônimo de menor estabilidade química (Filho, 2010).

Um dos maiores problemas relacionados à qualidade do biodiesel é a sua instabilidade à oxidação. Esse parâmetro passou a ser considerado no controle de qualidade do biodiesel a partir da Resolução nº 42 de 24/11/2004 pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (ANP, 2014).

## **2.4. Parâmetros de qualidade relacionados à estabilidade à oxidação**

Alguns parâmetros como índice de iodo, índice de peróxido e viscosidade servem de base para o estudo da estabilidade à oxidação.

### **2.4.1. Índice de iodo**

O método do índice de iodo baseia-se no tratamento da amostra com excesso deste halogênio, que se adiciona, em parte, às duplas ligações. O iodo restante, isto é, o que não reage é titulado com tiosulfato de sódio. A diferença entre o iodo total adicionado e o final titulado corresponde à massa de iodo, em gramas, que reage com as insaturações em 100 g de amostra. Neste método, porém, é possível apenas quantificar o número de insaturações, o que não necessariamente reflete diretamente uma medida direta da estabilidade, pois ela depende não apenas da presença das duplas ligações disponíveis para oxidação, mas também de suas posições nas cadeias

carbônicas. Os carbonos alílicos são mais suscetíveis à oxidação do que os demais (Freedman & Bagby; 1990).

#### **2.4.2. Índice de peróxido**

O índice de peróxido, que representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos, também não se mostra totalmente adequado ao monitoramento da estabilidade do combustível no que se refere à oxidação. Isso porque ao longo do ensaio são gerados produtos secundários da oxidação do biodiesel, fazendo com que o nível de peróxidos gerados oscile, aumentando e decrescendo (Klopfenstein, 1985; Silva *et al.*, 1999).

#### **2.4.3. Viscosidade cinemática**

No caso da viscosidade cinemática, o resultado deste ensaio reflete o tamanho da cadeia e seu grau de saturação, além da presença de produtos da degradação oxidativa do biodiesel. Contudo, a presença de sabões residuais, assim como de glicerídeos não reagidos, também resulta no aumento da viscosidade, não havendo neste caso nenhuma relação direta com o processo de oxidação.

#### **2.4.4. Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa é um parâmetro de suma importância no controle de qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa depende da natureza dos óleos ou gorduras usados em sua produção, do grau de insaturação dos ésteres, da umidade, da temperatura e da luz (Maia *et al.*, 2011).

A estabilidade à oxidação é considerada um parâmetro crítico e fundamental e influenciada por fatores como o tempo e a forma de armazenamento do combustível. A exposição ao ar e/ou à luz, bem como a temperatura e até mesmo a presença de metais como cobre, ferro, níquel e estanho (Knothe & Dunn, 2003; Sarin *et al.*, 2009) que, eventualmente possam agir como catalisadores no processo de oxidação do

combustível, interferem de forma decisiva no que se refere à sua degradação (Paligová *et al.*, 2008), refletindo diretamente na sua qualidade final.

Na prática, a degradação do biocombustível dá origem a substâncias que promovem a corrosão nos motores, causando entupimento dos filtros, formação de depósitos na câmara de combustão e em vários componentes do sistema percorrido pelo combustível. Isso leva a uma queda significativa da sua performance (Yamane *et al.*, 2007), reduzindo desta forma a sua capacidade de ser uma opção competitiva quando comparada com combustíveis convencionais, como o diesel do petróleo, por exemplo.

A oxidação do biodiesel se deve principalmente ao alto grau de insaturação das moléculas de ácidos graxos. Isso o torna muito suscetível ao ataque do oxigênio do ar, levando à formação de diversos produtos indesejados, que vão de polímeros (processo que é intensificado sob a ação da luz) a compostos como álcoois, aldeídos, peróxidos (Paligová *et al.*, 2008), culminando, por exemplo, no aumento de sua acidez (Ferrari *et al.*, 2005).

Os combustíveis oriundos de óleos vegetais possuem maior propensão a se oxidarem em relação aos provenientes de gorduras, uma vez que nessas primeiras predominam cadeias insaturadas. Outro reflexo importante da polimerização é o aumento da viscosidade do óleo, que também reflete no desempenho dos motores. Esta elevação na viscosidade conduz a uma combustão menos homogênea, diminuindo assim a eficiência da atomização na câmara de combustão, levando à deposição de resíduos nas partes internas do motor (Lôbo e Ferreira, 2009).

Por outro lado, compostos com alta concentração de cadeias completamente saturadas ocasionam um aumento do ponto de fusão do combustível, podendo gerar problemas de congelamento deste em regiões onde as temperaturas são mais baixas.

A estabilidade durante o armazenamento está relacionada à capacidade do combustível de resistir a mudanças físicas e químicas causadas pela sua interação com o meio ambiente. Essas mudanças são geralmente favorecidas por fatores como a presença de certos contaminantes, pela ação da luz, levando à formação de depósitos sólidos, mudanças de cor e turbidez do mesmo (Robert, 2008).

A estabilidade do biodiesel é uma das características mais importantes a se considerar quando se fala em termos de mercado, dado que, em relação ao diesel de

petróleo, ele sofre consequências mais severas, reforçando-se assim a necessidade de realização de pesquisas que objetivem entender e melhorar esta propriedade. Isto fará do biodiesel um concorrente forte neste mercado amplo e promissor que é o de combustíveis, especialmente levando-se em conta que o Brasil figura entre os maiores produtores mundiais deste combustível, tendo produzido, apenas no ano de 2013, aproximadamente 3 bilhões de litros (ANP, 2014).

É neste contexto que se inserem os antioxidantes, que são substâncias adicionadas ao combustível visando aumentar sua estabilidade ao longo do tempo.

## **2.5. Antioxidantes**

Os antioxidantes são, de forma geral, definidos como substâncias que, presentes em concentrações baixas comparadas a um substrato oxidável, retardam significativamente ou inibem a oxidação desse substrato (Shahidi, 1996). Eles podem ser originários de fontes naturais ou sintéticas. Em ambos os casos, são geralmente constituídos por grupos fenólicos, como o catecol e o tocoferol.

Os radicais formados a partir dos antioxidantes não são reativos para propagar a reação em cadeia que ocorre no processo de oxidação lipídica, sendo neutralizados por reação com outro radical, formando produtos estáveis ou que podem ser reciclados por outro antioxidante (Valko *et al.*, 2004; El-Agamey *et al.*, 2004).

Grande parte dos trabalhos relacionados aos antioxidantes que atuam por quebra de cadeias envolve compostos fenólicos. Não são muitos os estudos presentes atualmente na literatura sobre antioxidantes que agem na decomposição de peróxidos (Jain e Sharma, 2010; Araújo *et al.*, 2009).

Em relação ao seu mecanismo de ação, os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinérgicos, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e mistos (Ramalho e Jorge, 2006; Bailey, 2005).

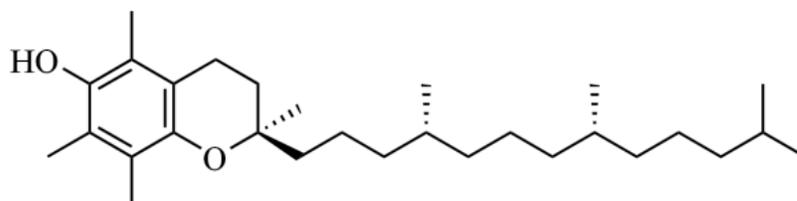
### **2.5.1. Antioxidantes primários**

Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou a propagação da reação, pela doação de átomos de

hidrogênio a estas moléculas. Esse hidrogênio é preferencialmente retirado do antioxidante em relação aos hidrogênios alílicos presentes nas insaturações.

O radical inerte proveniente do antioxidante, que normalmente é um composto fenólico, é então estabilizado por ressonância e não tem capacidade de iniciar ou propagar reações oxidativas.

Os principais antioxidantes desta categoria são os polifenóis, como o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), todos sintéticos; os tocoferóis, de origem natural, como por exemplo o  $\alpha$ -tocoferol, molécula presente na vitamina E, cuja estrutura é ilustrada na Figura 7:



**Figura 7:** Estrutura do  $\alpha$ -tocoferol.

### 2.5.2. Antioxidantes sinergistas

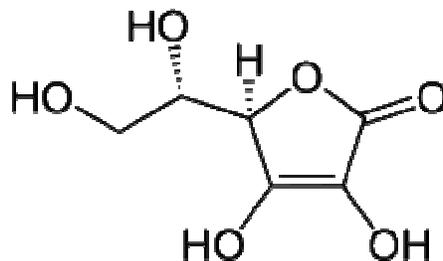
Os antioxidantes classificados como sinergistas são aqueles que possuem pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas que possuem a capacidade de aumentar a atividade de antioxidantes primários quando combinado adequadamente com estes. É o que acontece com o ácido fosfórico, por exemplo.

Seu mecanismo de ação é variado, podendo ligar-se a cátions metálicos pró-oxidantes, como de cobre e de ferro; repor hidrogênios dos antioxidantes primários, entre outras formas de ação (Kolakowska, 2002).

### 2.5.3. Antioxidantes removedores de oxigênio

Como o próprio nome sugere, os removedores de oxigênio captam os oxigênios presentes no meio, através de reações químicas, tornando-os indisponíveis para

atuarem como propagadores da oxidação. Pode-se citar como exemplo o ácido ascórbico, cuja estrutura é apresentada na Figura 8, e seus isômeros:



**Figura 8:** Estrutura do ácido ascórbico, antioxidante removedor de oxigênio.

#### 2.5.4. Antioxidantes biológicos

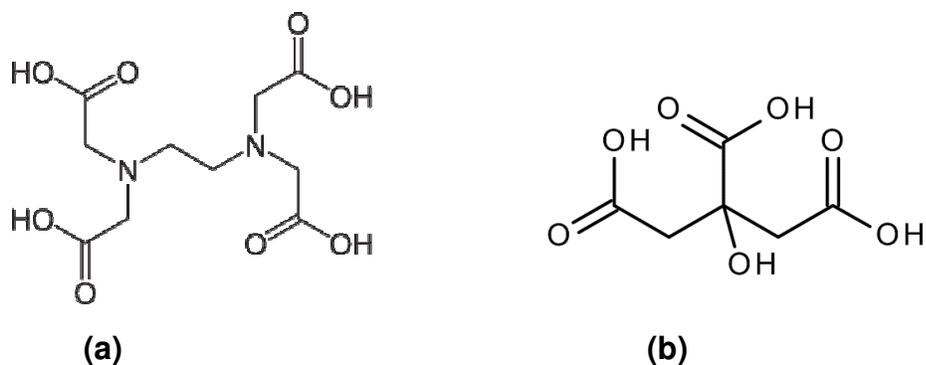
Entre os antioxidantes biológicos estão várias enzimas, como as catalases e a glicose oxidase, que podem remover tanto o oxigênio, como outros compostos reativos.

#### 2.5.5. Antioxidantes quelantes

Já os agentes quelantes atuam inativando íons metálicos como de ferro e de cobre que, em sua forma reduzida, agem como catalisadores no processo de oxidação lipídica, conforme pode se observar na Equação 11:



Atuam por meio da alteração seu estado de oxidação ou formando complexos com estes (German, 2001). Entre eles está o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido cítrico, cujas estruturas são apresentadas na Figura 9.



**Figura 9:** Fórmulas estruturais do EDTA (a) e do ácido cítrico (b).

### 2.5.6. Antioxidantes mistos

Estão entre eles compostos oriundos de plantas e animais, dentre os quais estão proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados do ácido cinâmico (Rafecas *et al.*, 1998).

## 2.6. O processo de oxidação

O processo de oxidação ocorre em várias etapas e engloba uma série de variáveis a ser considerada. Ele pode acontecer de diferentes formas: por meio de reações hidrolíticas, por via enzimática, por foto-oxidação e por auto-oxidação.

Nas reações hidrolíticas, as reações são catalisadas por enzimas ou por ação de calor e umidade, podendo levar à formação de monoglicerídeos, diglicerídeos e de ácidos graxos livres.

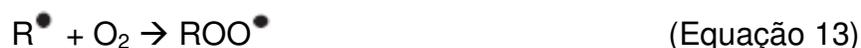
Na oxidação por via enzimática ocorre a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem se envolver em diferentes reações degradativas. Ela ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada.

A foto-oxidação ocorre devido à ação de raios UV, que promove a excitação do oxigênio ao seu estado singleto. O processo, que envolve reações radicalares, culmina com a formação de hidroperóxidos, que são posteriormente degradados a aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (Jadhav *et al.*, 1996).

O principal mecanismo de oxidação em óleos e gorduras, porém, é o da chamada auto-oxidação (Berger *et al.*, 1995). Uma proposta da sequência de reações que levam a essa auto-oxidação é apresentada nas Figuras de 12 a 23. Segundo esta proposta (Farmer *et al.*, 1942), inicialmente ocorre a retirada de um hidrogênio do carbono alílico formando um radical alquílico (Equação 12), em condições favorecidas por luz e calor:



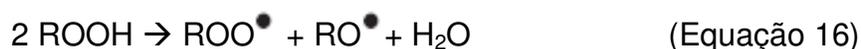
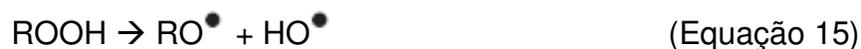
Na sequência, os radicais livres reagem com o oxigênio e são convertidos em outros radicais (Equação 13), aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes:



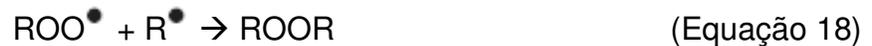
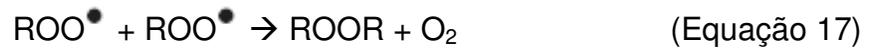
Esses radicais livres formados abstraem um átomo de hidrogênio de outra molécula, dando origem a um hidroperóxido como produto de oxidação primária e a um novo radical alquil (Equação 14), que irá atuar como propagador da reação, resultando em um processo autocatalítico (daí a denominação auto-oxidação):



Na etapa de ramificação ocorre a decomposição dos hidroperóxidos, que leva ao aumento na concentração de radicais livres no meio reacional. Esta decomposição é, inicialmente, monomolecular (Equação 15), mas se torna bimolecular (Equação 16) na medida em que a concentração do hidroperóxido se torna grande o suficiente (Marquéz-Ruiz *et al.*; 2013):



A reação tem fim quando dois radicais reagem entre si, com a formação de produtos estáveis (Equações 17 a 23), que são produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, como epóxidos (Silva *et al.*, 1999). Todos os estágios da oxidação acontecem simultaneamente em uma série de complexas reações que se sobrepõem:



Onde: *RH* – ácido graxo insaturado;  $R^{\bullet}$  - radical livre;  $ROO^{\bullet}$  - radical peróxido;  $RO^{\bullet}$  - radical alcóxido; *ROOH* – hidroperóxido;  $HO^{\bullet}$  - radical hidroxil.

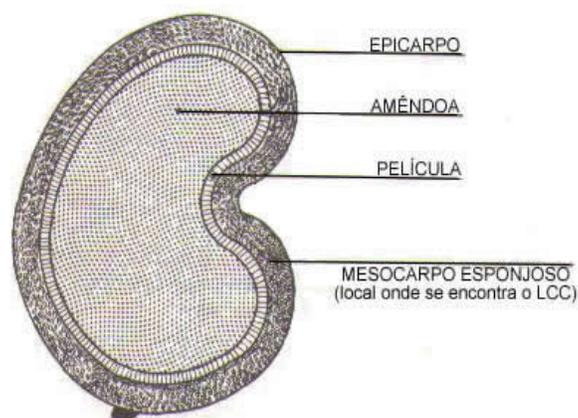
Dentre as técnicas utilizadas para se determinar a qualidade do biodiesel, no que tange à sua estabilidade, estão: a do Rancimat<sup>®</sup>, a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A técnica oficial especificada pela ANP é a do Rancimat<sup>®</sup>.

Em geral, estas técnicas têm como base estudos de estabilidade acelerados. Estes testes, onde se promove uma oxidação acelerada, sob condições padronizadas, permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de um substrato ou mesmo a eficácia teórica de um determinado antioxidante, o que seria inviável de outra forma, já que processos de oxidação podem perdurar meses até se completarem (Hamilton *et al.*; 1983).

No ensaio do Rancimat, esta estimativa é feita com base na variação da condutividade de uma solução aquosa, resultante do aumento da concentração de compostos voláteis, como o ácido metanóico, formados na decomposição de hidroperóxidos, obtidos após a oxidação forçada a uma temperatura e fluxo de ar constante especificado por norma.

## 2.7. O Líquido da Castanha de Caju (LCC)

No presente trabalho foi utilizado um produto natural, o Líquido da Castanha do Caju (LCC), que, na literatura, muitas vezes é chamado CNSL, do inglês “cashew nut shell liquid”. O LCC é um líquido fisicamente semelhante a um óleo, oriundo da casca da castanha do caju (*Anacardium occidentale* L.) que se encontra no mesocarpo esponjoso da castanha, conforme ilustração apresentada na Figura 10:



**Figura 10:** Figura ilustrativa, em corte, da castanha do caju.

Originária da região nordeste do Brasil, atualmente, a planta está disseminada em diversos países como Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e mais recentemente Vietnã, Indonésia e Tailândia.

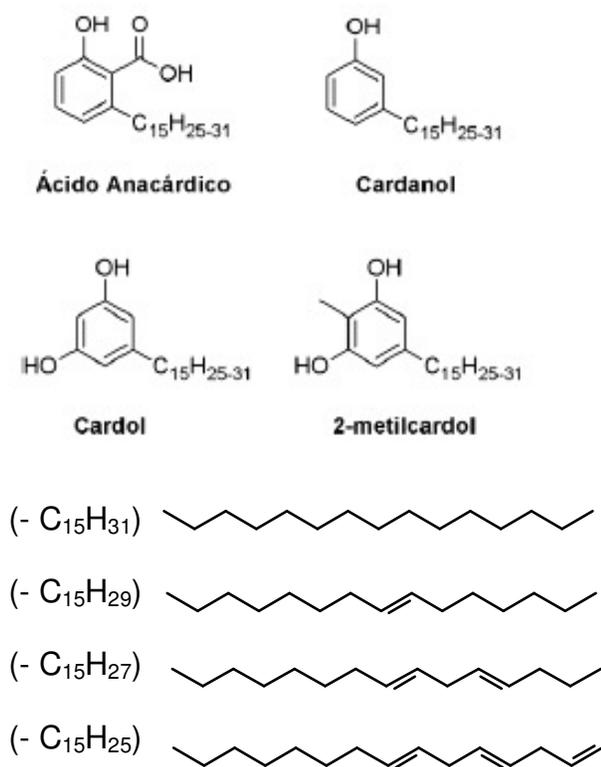
No Brasil, as indústrias de beneficiamento da castanha estão concentradas na região nordeste, principalmente no estado do Ceará, principal produtor e exportador nacional, respondendo por aproximadamente 75 % da produção nacional, onde se estima que cerca de 300 mil empregos, diretos ou indiretos, sejam mantidos por conta desta atividade. É o segundo principal produto de exportação deste Estado, perdendo apenas para a indústria de calçados (Sindicaju, 2014).

O LCC representa aproximadamente 25 % da massa da castanha e é considerado como um subproduto do agronegócio do caju, apresentando, porém, baixo valor agregado (Mazzetto e Lomonaco, 2009).

Comercialmente, o LCC pode ser extraído a quente ou a frio. No primeiro caso, tem-se o chamado LCC técnico, normalmente utilizado pela indústria alimentícia, onde o óleo escoa pra fora da casca durante a tostagem da castanha para a separação do miolo. O cardol e o cardanol, componentes majoritários, são separados por destilação a pressões reduzidas (cerca de 10 mmHg). Nessa forma de processamento, são obtidos, principalmente, o cardanol (cerca de 60 a 70%), o cardol (15 a 20%), material polimérico (10%) e traços de 2-metilcardol (Dantas, 2000).

Já pelo processamento a frio, o óleo é extraído por meio de solvente, iniciando-se pelo corte mecânico e posterior fragmentação fria da casca da castanha, sendo que o produto tem como principais componentes o ácido anacárdico (60 a 70%), o cardol (20 a 25%), o cardanol (10%) e traços de 2-metilcardol. (EMPRABA, 2011).

As estruturas de seus principais componentes são apresentadas na Figura 11:



**Figura 11:** Fórmulas estruturais dos principais constituintes do LCC (Mazeto et al., 2009).

Suas aplicações variam conforme a funcionalização dos produtos isolados, podendo ser utilizados industrialmente na fabricação de importantes produtos, tais como borrachas, como agentes vulcanizantes; na indústria de polímeros, como plastificantes; na fabricação de resinas epóxi, atuando como agentes de cura; e na fabricação de vernizes, onde confere ao produto final maior resistência à água (Menon *et al.*, 1985; Paramshivappa *et al.*, 2001).

Apesar de sua importância industrial, o LCC ainda é pouco explorado comercialmente no Brasil, sendo exportado a preços irrisórios para o exterior, onde é processado e revendido na forma de produtos de fricção de materiais de revestimento, principalmente por Índia e EUA (Mazzetto *et al.*, 2009).

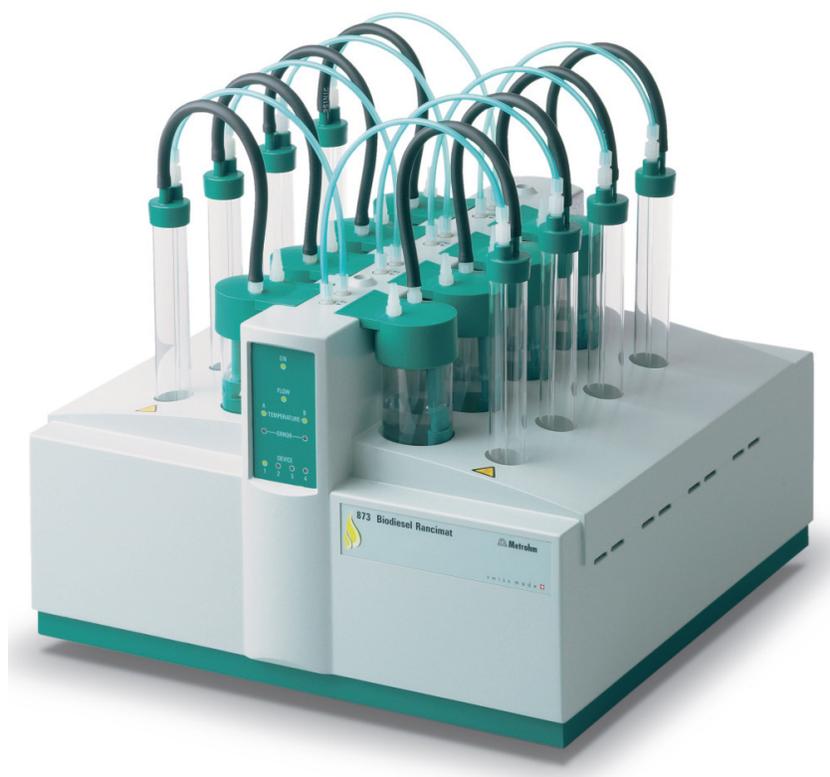
Quimicamente, atua como sequestrador de radicais livres e, eventualmente, como quelante de metais, nas etapas de iniciação e propagação do processo oxidativo (Domingos *et al.*, 2007).

## 3 - PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Equipamentos

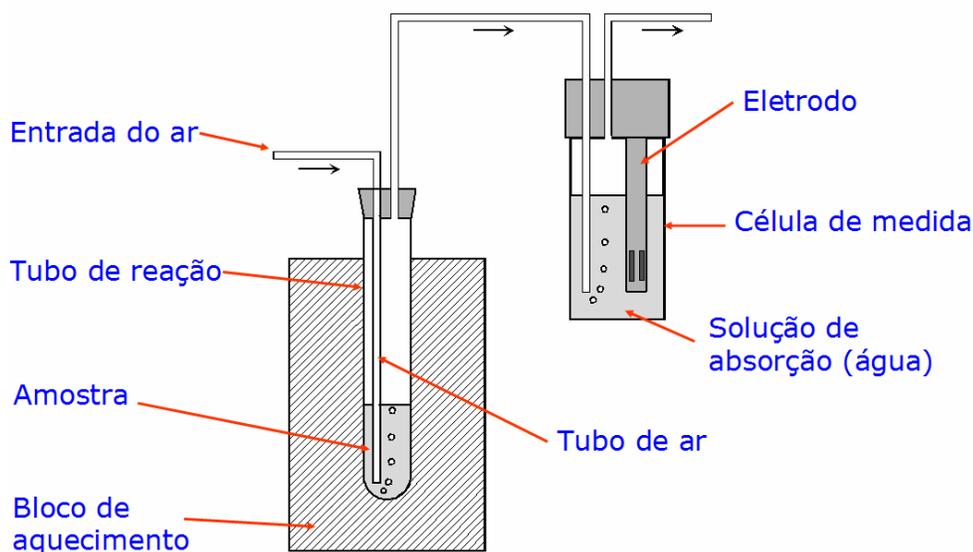
#### 3.1.1. Rancimat

Para a realização dos ensaios de estabilidade à oxidação utilizou-se o método especificado pela ANP, através da norma EN 14112 (ANP, 2014), denominado Rancimat<sup>®</sup>, que consiste em submeter a amostra (cerca de 3,0 g) a um fluxo de ar com vazão de 10 L h<sup>-1</sup> na temperatura de 110 °C. O ar aspirado para dentro do equipamento (Figura 12) passa por um filtro que remove partículas sólidas suspensas e também por uma peneira molecular, que retira sua umidade.



**Figura 12:** Equipamento Rancimat<sup>®</sup>.

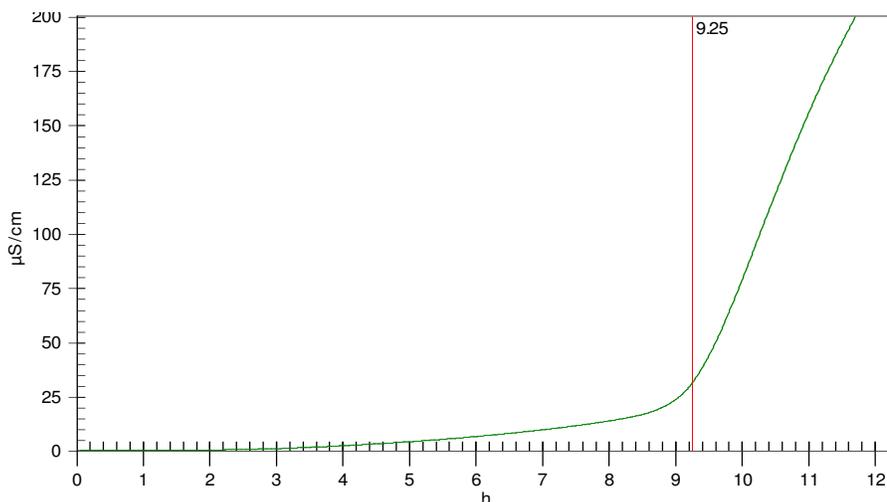
A ação do oxigênio do ar associada às altas temperaturas favorece a oxidação da amostra e, conseqüentemente, a formação de produtos originários desta reação, em especial ácidos orgânicos voláteis de baixa massa molar, como ácido fórmico e ácido acético. Esses ácidos são arrastados pelo fluxo de ar, sendo recolhidos em frasco contendo água deionizada de baixíssima condutividade (aproximadamente  $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Ao se dissolverem na água estes ácidos sofrem ionização parcial e, assim, aumentam a condutividade do meio, fato que é monitorado através de medidas realizadas por meio de um condutímetro equipado com eletrodos de platina imersos na célula de medida, conforme pode ser visto na ilustração apresentada na Figura 13.



**Figura 13:** Esquema do funcionamento do Rancimat®.

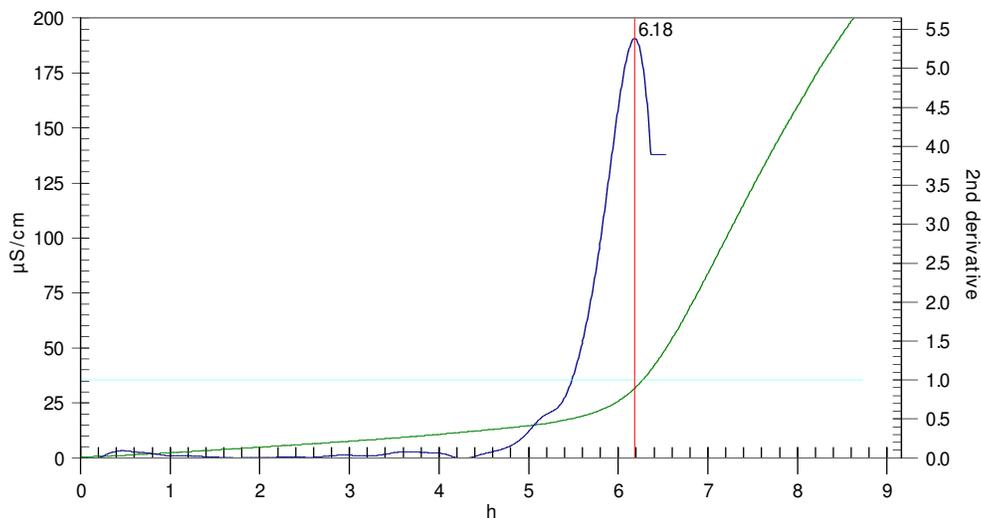
A etapa inicial da oxidação da amostra, onde ocorre principalmente a formação de peróxidos, se dá de forma mais lenta, de maneira que o aumento na condutividade também é pequeno nesta fase. O processo de oxidação é acelerado gradualmente, com a formação de produtos secundários, como aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos de baixa massa molar, como o ácido fórmico, que se reflete num aumento exponencial da curva de condutividade (Pullen & Saeed, 2012). O resultado é apresentado na

forma de um gráfico de condutividade em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 14:



**Figura 14:** Gráfico de ensaio de estabilidade oxidativa no Rancimat®.

O período de indução (PI) é calculado, usando o software que acompanha o equipamento. É considerada a segunda derivada da curva de condutividade em função do tempo. Na prática, o PI corresponde ao tempo que uma amostra não apresenta importante extensão do processo de auto-oxidação (Pullen & Saeed, 2012), conforme pode se observar na Figura 15:



**Figura 15:** Gráfico da segunda derivada para um ensaio de estabilidade oxidativa pelo Rancimat®.

### 3.1.2. Análise Termogravimétrica

A fim de se estudar a estabilidade térmica do LCC foi realizada uma análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento da TA Instruments, modelo 2050, na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de argônio. Nesta técnica, a amostra é submetida a uma variação constante de temperatura, de forma controlada, enquanto sua variação de massa é monitorada por uma balança.

## 3.2. Reagentes

### 3.2.1. Síntese do Biodiesel

Os biodieseis usados para os estudos realizados no presente trabalho foram preparados por transesterificação alcalina, a partir dos óleos refinados de soja, girassol, milho e canola (**Canadian Oil Low Acid**), adquiridos no comércio local. Foram preparadas quantidades suficientes de cada biodiesel de um mesmo lote de modo a haver suprimento para todos os experimentos.

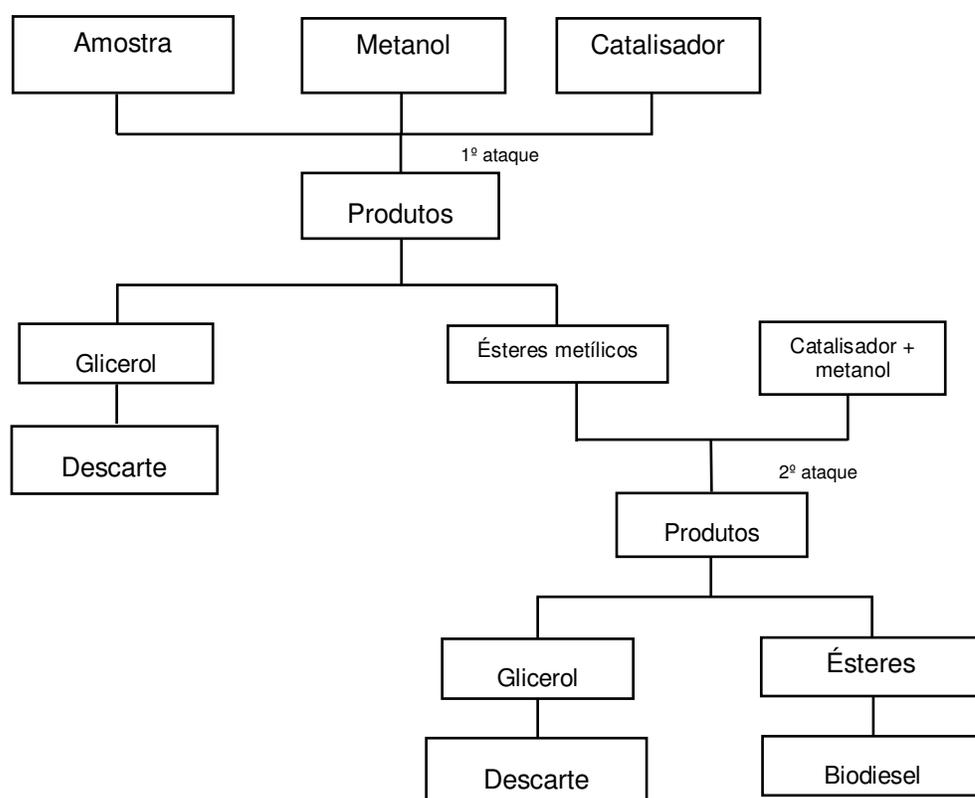
Essa transesterificação foi realizada por meio de dois ataques nucleofílicos aos triacilgliceróis. O primeiro deles foi realizado utilizando-se 600,0 g do óleo, 120,0 g de metanol e 3,4 g de catalisador metóxido de sódio. A mistura foi levada a refluxo durante 1 hora à temperatura de  $62 \pm 2$  °C. Essa condição tem se definido como uma condição padrão para a transesterificação utilizando-se metanol (Knothe *et al.*, 2006).

Nesta primeira etapa, a maior parte dos triglicerídeos é transformada em monoalquil ésteres (Dabdoub *et al.*, 2009). Em seguida, a solução foi transferida para um funil de decantação para separação da glicerina (fase inferior). O sobrenadante, contendo ésteres e alguns intermediários ainda não reagidos, como mono e diglicerídeos, foi levado para o segundo ataque utilizando mais 0,8 g do catalisador e 24,0 g de metanol. Novamente, a fase inferior da mistura foi descartada. A fase superior

foi submetida a uma etapa de lavagem, que consistiu de cinco porções de aproximadamente 100 mL de água destilada (quente) para remoção das impurezas, tais como glicerol, metanol e catalisador.

Posteriormente, procedeu-se a uma filtração com uma resina de troca iônica, Amberlite® BD10 DRY, para a remoção de traços de glicerol e de catalisador. As soluções foram então armazenadas em frasco âmbar em geladeira.

A síntese do biodiesel é representada esquematicamente no fluxograma da Figura 16:



**Figura 16:** Fluxograma da síntese do biodiesel.

Para fins de conservação, os biodieseis preparados foram transferidos para frascos de vidro âmbar e armazenados em geladeira em uma temperatura de aproximadamente 5 °C.

### **3.2.2. Antioxidantes**

Antes de se optar pelo LCC, diversos aditivos, sintéticos e naturais, foram testados nos biodieseis disponíveis em nosso laboratório. Dentre eles, pode-se citar: betacaroteno, cânfora, eugenol, ácido succínico, ácido tartárico, extratos de jussara, jabuticaba e jambolão (devido à presença de antocianinas), pirocatecol, cacau em pó, siringaldeído, ácido fumárico, ácido benzóico, fenoxietanol, fenilfluorona, rutina, dentre outros.

O antioxidante selecionado foi o LCC técnico, contendo cerca de 70 % de cardanol, obtido na UFMS <sup>1</sup> e usado sem nenhuma purificação adicional.

### **3.2.3. Preparação das amostras para a análise da estabilidade oxidativa**

As amostras foram preparadas pesando-se, em uma balança analítica, massas adequadas de cada um dos biodieseis e adicionando-se a elas massas conhecidas do LCC de tal forma a se obter soluções de concentrações, em massa, de 0,1, 0,5 e 1,0 %. A dissolução, quando necessária, foi completada com o auxílio de um ultrassonificador, por um período que variou de 3 a 10 minutos, dependendo do tipo de biodiesel e da concentração do antioxidante utilizado.

Neste trabalho foram realizados ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel de soja, milho, canola e girassol puros e também nas concentrações, em % mássica, de 0,1, 0,5 e 1,0 de antioxidante. Além da temperatura de 110 °C, determinada por norma, também foram realizados ensaios à 120 e à 130 °C, com o objetivo de obter a equação que correlaciona PI com a temperatura, podendo, assim, se estimar, por extrapolação, o Período de Indução do biodiesel na temperatura de 25 °C.

A partir destes resultados, pôde-se também determinar a constante de velocidade e outros parâmetros da reação que refletem a ação antioxidante sobre o biodiesel. Todas as determinações no Rancimat foram realizadas em quadruplicata para cada um dos quatro biodieseis utilizados.

<sup>1</sup>*Gentilmente cedido pelo professor Dr. Adilson Beatriz, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.*

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

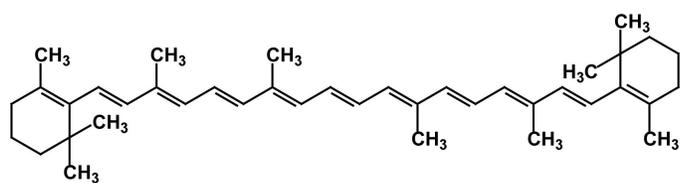
### 4.1. Antioxidantes

De forma geral, os critérios iniciais adotados na busca por possíveis aditivos se pautaram em fatores como a toxicidade dos compostos, a presença de grupos fenólicos em suas estruturas, a presença do grupo funcional carboxílico e/ou simplesmente no fato da substância já ser utilizada como antioxidante em outras matrizes, como em alimentos, por exemplo.

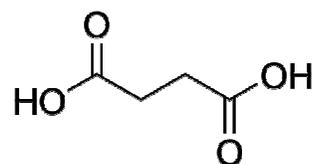
A procura por compostos fenólicos se deve ao seu caráter redutor. De forma geral, estes grupos desempenham um papel importante na neutralização ou no sequestro de radicais livres e também na quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação quanto na de propagação do processo de oxidação (Sousa *et al.*, 2007). Ácidos carboxílicos também poderiam atuar como antioxidantes primários, por meio da doação de seus hidrogênios ionizáveis, inativando desta forma o radical formado no processo de oxidação.

Foram desconsiderados, no entanto, aqueles que possuíam átomos de nitrogênio e enxofre em sua molécula, devido à possibilidade de formação de óxidos destes elementos durante o processo de combustão.

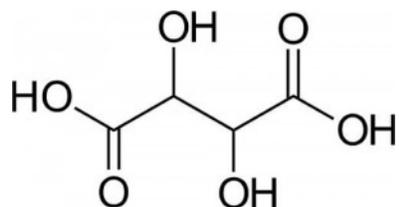
A etapa posterior consistiu em testar-se a solubilidade destes compostos pré-selecionados nos biodiesel de soja e de canola. Foram excluídos aqueles que apresentaram solubilidade inferior a 0,1% em massa, mesmo após as respectivas misturas serem submetidas a aquecimento e ultrassonificação. Dentro deste grupo estão o ácido tartárico, o ácido succínico, o ácido fumárico, a fenilfluorona, o  $\beta$ -caroteno e a rutina, cujas fórmulas estruturais são mostradas na Figura 17:



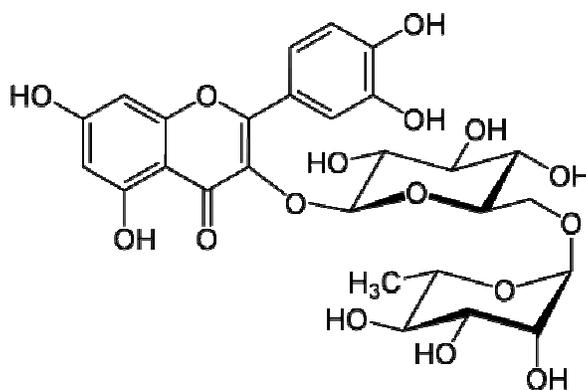
(a)



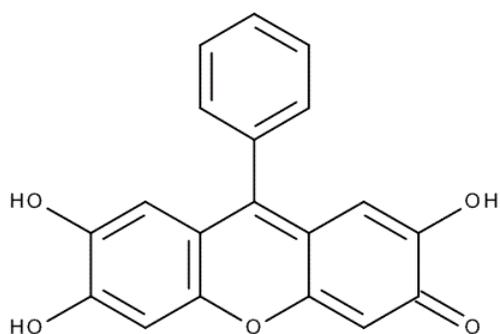
(b)



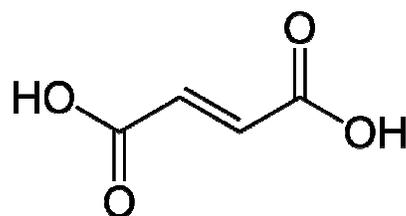
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 17:** Fórmulas estruturais das moléculas de: (a)  $\beta$ -caroteno, (b) ácido succínico, (c) ácido tartárico, (d) rutina, (e) fenilfluorona e (f) ácido fumárico.

Para os demais possíveis antioxidantes, relacionados na primeira coluna da Tabela 9, foram realizados então os ensaios no Rancimat utilizando-se o biodiesel de soja. Na segunda coluna estão os valores de concentração destes antioxidantes empregados. Os resultados relativos aos valores de PI do biodiesel, após a adição de cada um aditivos testados, podem ser observados na terceira coluna.

**Tabela 9:** Valores de Período de Indução, em horas, na temperatura de 110 °C para o biodiesel de soja aditivado com diferentes antioxidantes.

Aditivo	C <sub>a</sub> / % (m/m)	PI <sub>a</sub> / h	E <sub>f</sub> / h / %
LCC técnico	0,5	7,36	3,40
Extrato alcoólico de jabuticaba	0,1	6,71	10,5
Fenoxietanol	1,1	5,73	0,06
Fenilfluorona	0,1	6,42	7,60
Siringaldeído	0,2	4,55	- 5,55
Ácido benzóico	0,2	5,65	- 0,05
Eugenol	1,3	6,65	0,76
Cacau em pó	0,2	6,90	6,20
Extrato alcoólico de jambolão	1,1	6,33	0,61
Extrato alcoólico de jussara	0,8	5,94	0,35

PI<sub>a</sub> = Período de indução, em horas, do biodiesel aditivado; PI<sub>o</sub> = 5,66 h é o Período de indução, em horas, do biodiesel sem aditivo; C<sub>a</sub> = concentração em % m/m do antioxidante no biodiesel; E<sub>f</sub> representa a Eficácia do antioxidante, em h / %.

Como as concentrações dos aditivos testados foram diferentes entre si, para melhor avaliação das eficiências das ações antioxidantes desses aditivos (E<sub>f</sub>), fez-se um cálculo simples a fim de se ajustar os valores de PI em função das concentrações de cada um. Para tanto, procedeu-se ao cálculo das E<sub>f</sub> conforme a Equação 24, apresentada a seguir. O valor de E<sub>f</sub> sendo positivo corresponderá ao aumento do tempo, em horas, do PI para cada grama de aditivo presente em 100 gramas de biodiesel.

$$E_f = (PI_a - PI_o) / C_a \quad \text{(Equação 24)}$$

onde:

$PI_o$  = Período de Indução sem aditivo (cujo PI era igual a 5,66 h);

$PI_a$  = Período de Indução com aditivo, em horas;

$C_a$  = Concentração do aditivo (sempre  $C_a > 0$ ), em % m/m.

Como pode se observar nos resultados apresentados na Tabela 9, seis dos antioxidantes testados elevaram o Período de Indução do biodiesel de soja para valores acima de 6 horas, conforme exigido pela norma EN 14112.

As soluções cujo valor de PI não atingiu o valor mínimo de 6 horas foram aquelas em que foi utilizado como aditivo o fenoxietanol, o siringaldeído, o ácido benzóico e o extrato alcoólico de jussara.

Com base nos valores apresentados na Tabela 9, observa-se, pelos valores negativos da coluna que representa a razão entre a variação no PI e a concentração de aditivo utilizada, diminuição no PI quando da adição do ácido benzóico e do siringaldeído. Em outras palavras, pode-se dizer que estas substâncias agem como pró-oxidantes e não como antioxidantes como se havia originalmente imaginado.

Para o LCC, os extratos de jabuticaba, jambolão e jussara, a fenilfluorona, o fenoxietanol, o cacau em pó e o eugenol, mostram aumento no valor do PI. Dentre estes, os maiores incrementos nos valores de PI ficaram por conta do extrato de jabuticaba (10,5), fenilfluorona (7,6), cacau em pó (6,2) e do LCC (3,4).

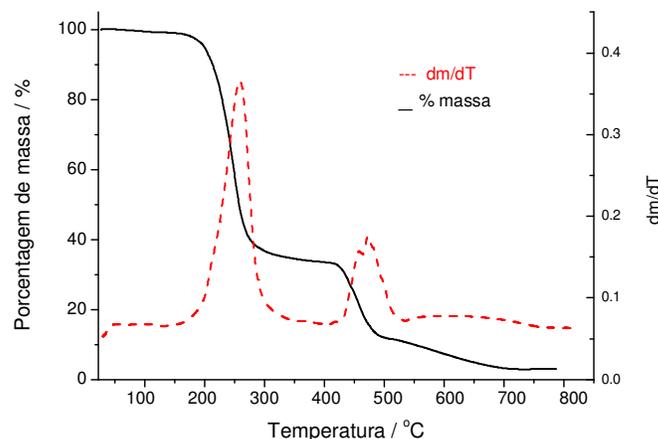
O extrato de jabuticaba, apesar de apresentar a maior razão entre todos eles, apresenta alguns inconvenientes. Um deles é a presença de algumas partículas sólidas na solução ao término da análise, provavelmente advindas de sua decomposição térmica, requerendo assim uma etapa adicional de filtração, fator que foi determinante na não adoção deste aditivo. Isto se deve à estabilidade térmica relativamente baixa, considerando-se a temperatura de ensaio utilizada no Rancimat, já que próxima da temperatura de 100 °C as moléculas de antocianinas presentes passam a sofrer perdas de massa, atribuídas à sua degradação (Coelho, 2011). Tal fato acabou por inviabilizar seu uso como antioxidante para o biodiesel.

O mesmo se aplica ao caso do cacau, onde foi observada a presença de pequenas partículas ao final da análise, fato que também foi limitante no que diz respeito à adoção deste aditivo como antioxidante neste trabalho.

Já para a fenilfluorona, a grande dificuldade ficou por conta de sua solubilização no biodiesel. Nos testes realizados, mesmo após a mistura ser submetida a aquecimento e ultrassonificação, em uma concentração de aproximadamente 0,1 % em massa, também foi necessário incluir uma etapa de filtração da solução resultante para retirada de partículas insolúveis. Desta forma, de todos estes antioxidantes testados nesta etapa inicial, o LCC foi aquele que apresentou os resultados mais promissores. Além de se dissolver facilmente no biodiesel nas concentrações requeridas neste trabalho, também foi determinante em sua escolha o fato de se tratar de um composto natural que é subproduto excedente da industrialização da castanha de cajú. Estes fatores fizeram do LCC o aditivo selecionado neste estudo.

## 4.2. Análise termogravimétrica

Por meio da análise termogravimétrica (Figura 18) pode-se concluir que o LCC é termicamente estável até a temperatura aproximada de 170 °C, uma vez que, como pode ser observado no termograma, não se nota perda de massa. Este resultado assegura o uso do LCC nos experimentos realizados no Rancimat, que ocorreram em temperaturas entre 110 e 130 °C, sem que houvesse decomposição térmica dos antioxidantes.



**Figura 18:** Gráfico da Análise Termogravimétrica (TGA) do LCC.

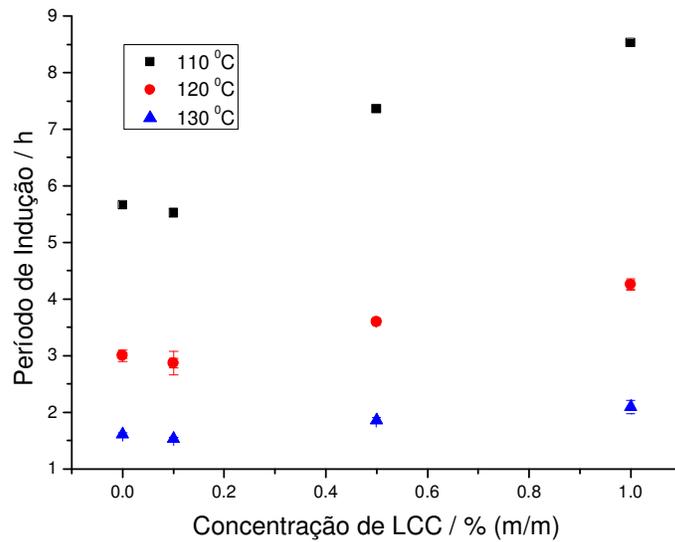
### 4.3. Efeito da concentração do LCC no Período de Indução dos biodieseis

Os resultados de Período de Indução (PI) em diferentes concentrações de antioxidante, nas temperaturas de 110, 120 e 130 °C, são apresentados na Tabela 10:

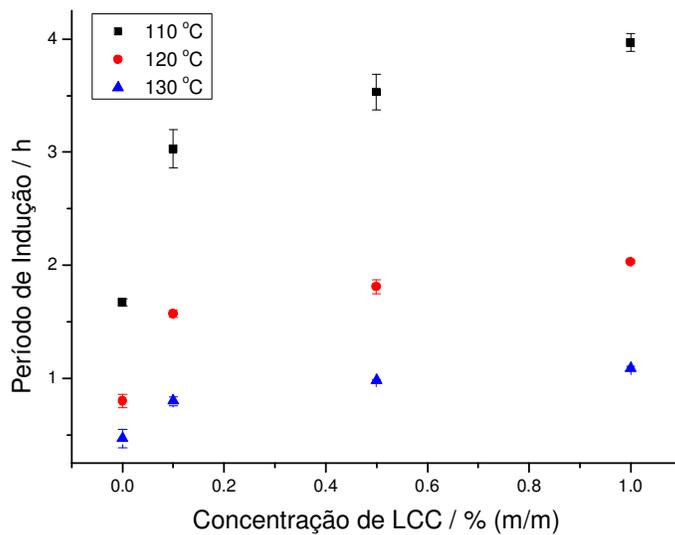
**Tabela 10.** Valores de Período de Indução, em horas, para os diferentes tipos de biodiesel com diferentes concentrações de aditivo.

Biodiesel de óleo de	Conc. de LCC / % (m/m)	Temperatura / °C		
		110	120	130
Soja	0,0	5,66 ± 0,10	3,00 ± 0,05	1,61 ± 0,03
	0,1	5,52 ± 0,21	2,87 ± 0,08	1,53 ± 0,03
	0,5	7,36 ± 0,06	3,60 ± 0,04	1,86 ± 0,05
	1,0	8,53 ± 0,10	4,26 ± 0,08	2,09 ± 0,12
Girassol	0,0	1,67 ± 0,03	0,80 ± 0,06	0,47 ± 0,08
	0,1	3,03 ± 0,17	1,57 ± 0,03	0,80 ± 0,04
	0,5	3,53 ± 0,16	1,81 ± 0,06	0,98 ± 0,01
	1,0	3,97 ± 0,08	2,03 ± 0,01	1,09 ± 0,02
Milho	0,0	4,33 ± 0,18	2,20 ± 0,25	1,25 ± 0,07
	0,1	6,80 ± 0,63	3,11 ± 0,33	1,65 ± 0,08
	0,5	8,35 ± 0,28	4,04 ± 0,14	2,01 ± 0,03
	1,0	9,27 ± 0,35	4,87 ± 0,11	2,32 ± 0,07
Canola	0,0	6,87 ± 0,64	3,63 ± 0,15	1,95 ± 0,03
	0,1	8,27 ± 0,34	4,26 ± 0,19	2,12 ± 0,14
	0,5	10,62 ± 0,10	5,39 ± 0,13	2,66 ± 0,08
	1,0	12,79 ± 0,40	6,66 ± 0,20	3,35 ± 0,09

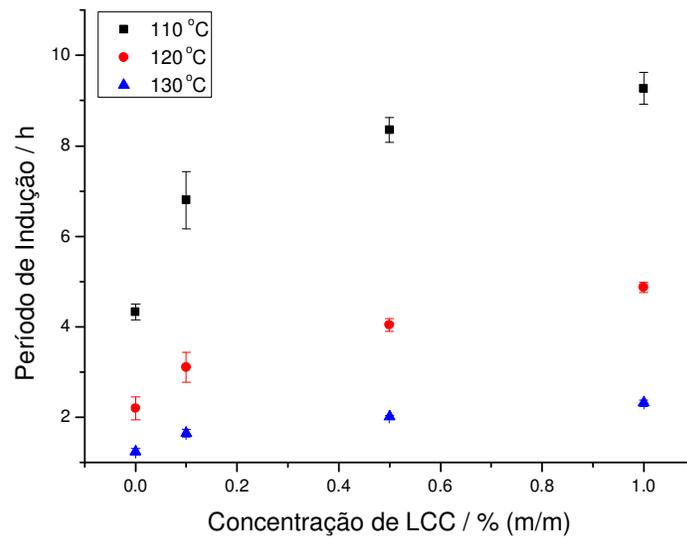
Como pode ser observado nos gráficos das Figuras 19 a 22, o aumento na concentração do LCC nos biodieseis de óleos de girassol, de milho e de canola implica em aumento no Período de Indução em todas as concentrações e temperaturas testadas. A exceção fica por conta do biodiesel de óleo de soja onde, na concentração mássica de 0,1%, a adição de antioxidante causa pequena diminuição do PI, embora esta variação esteja dentro da imprecisão das medidas. Para concentrações maiores de LCC, porém, o aumento nos valores do PI é evidente.



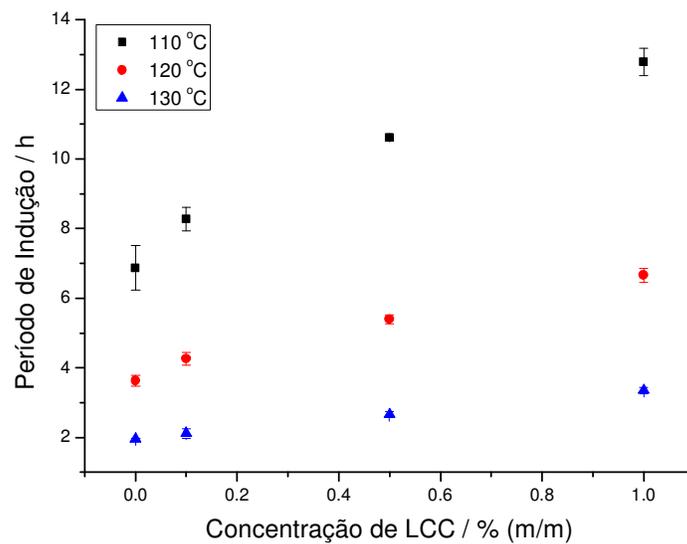
**Figura 19:** Gráfico de *Período de Indução do biodiesel de soja versus Concentração de LCC.*



**Figura 20:** Gráfico do *Período de Indução do biodiesel de girassol versus Concentração de LCC.*



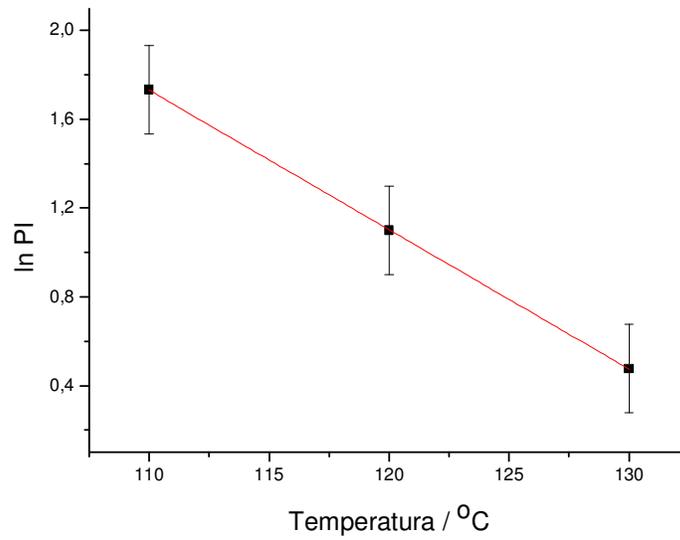
**Figura 21:** Gráfico do Período de Indução do biodiesel de milho versus Concentração de LCC.



**Figura 22:** Gráfico do Período de Indução do biodiesel de canola versus Concentração de LCC.

#### 4.4. Efeito da temperatura no Período de Indução dos biodieseis

A partir dos dados da Tabela 10 foram construídas as curvas dos logaritmos naturais dos PI em função da temperatura, conforme ilustrado na Figura 23, que apresenta os valores para o biodiesel de soja sem a adição de antioxidante:



**Figura 23:** Gráfico de *ln* do Período de Indução versus Temperatura, para o biodiesel de soja puro.

Como se pode notar no gráfico da Figura 23, o aumento na temperatura leva à diminuição do Período de Indução. Fato, aliás, esperado.

Observa-se também neste gráfico que há uma correlação linear entre o *ln* PI e a temperatura. Considerando que o mecanismo de consumo de antioxidante não mude em função da temperatura, assume-se que essa reta possa ser extrapolada até temperaturas menores, permitindo-se assim estimar o Período de Indução do biodiesel em condições de armazenamento mais realistas (em torno de 25 °C) (Gan *et al.*, 1955).

A curva do gráfico da Figura 23 é descrita pela Equação 25, a partir da qual se pode fazer a estimativa do Período de Indução à 25 °C do óleo de soja:

$$y = 8,64469 - 0,06285 X \quad \text{(Equação 25)}$$

De forma semelhante, a partir da extrapolação das retas obtidas nos gráficos do logaritmo natural do PI em função da temperatura, chegou-se aos valores de PI para os demais biodieseis. Os gráficos podem ser encontrados no Anexo A. Os resultados para os biodieseis puros e aditivados com 0,1, 0,5 e 1,0 % (m/m) se encontram na Tabela 11:

**Tabela 11:** Valores estimados de Período de Indução à 25 °C, em dias, dos biodieseis com diferentes concentrações de LCC.

Biodiesel de óleo de	Concentração de LCC / % m/m			
	0,0	0,1	0,5	1,0
Soja	49 ± 1	53 ± 2	120 ± 1	134 ± 1
Girassol	16 ± 2	30 ± 1	40 ± 1	41 ± 1
Milho	36 ± 2	104 ± 2	142 ± 1	157 ± 2
Canola	56 ± 1	107 ± 1	152 ± 1	160 ± 1

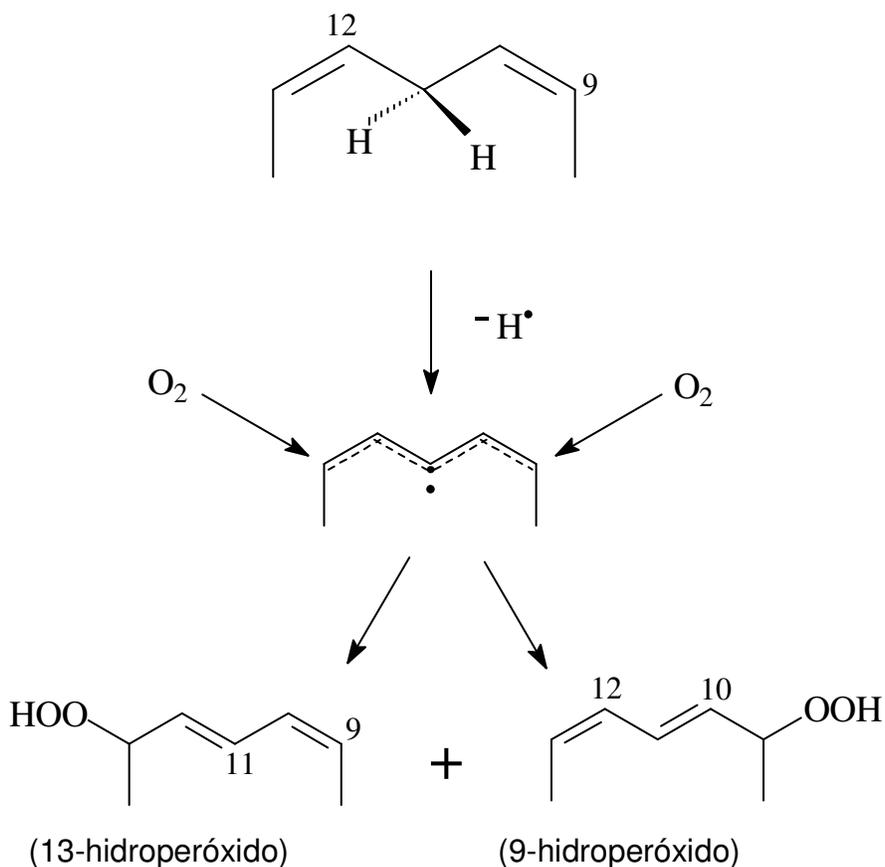
A Tabela 12 apresenta a composição aproximada dos principais ácidos graxos presentes nos óleos utilizados neste trabalho. Para cada ácido graxo, os números entre parênteses indicam, respectivamente, o número de átomos de carbono da cadeia e a quantidade de insaturações presentes na molécula.

**Tabela 12:** Composição aproximada, em % mássica, dos ácidos graxos nos óleos (ANVISA, 2014).

Óleo	Composição em ácidos graxos / % em massa					
	Ácido palmítico (16:0)	Ácido esteárico (18:0)	Ácido oleico (18:1)	Ácido linoleico (18:2)	Ácido linolênico (18:3)	Ácido erúcico (22:1)
Milho	9,0-14	0,5-4,0	24-42	34-62	< 2,0	--
Girassol	3,0-10	1,0-10	14-35	55-75	< 0,3	< 0,5
Soja	7,0-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4,0-11	--
Canola	2,5-6,5	0,8-3,0	53-70	15-30	5,0-13	< 2,0

Conforme pode se observar na Tabela 11, comparando-se os biodieseis sem a adição de antioxidantes, nota-se que o biodiesel de girassol apresenta um valor de PI bem inferior aos demais. Pode-se atribuir este fato à maior concentração de ácido linoléico (C 18:2) neste biodiesel, em relação aos demais, como mostrado na Tabela 12.

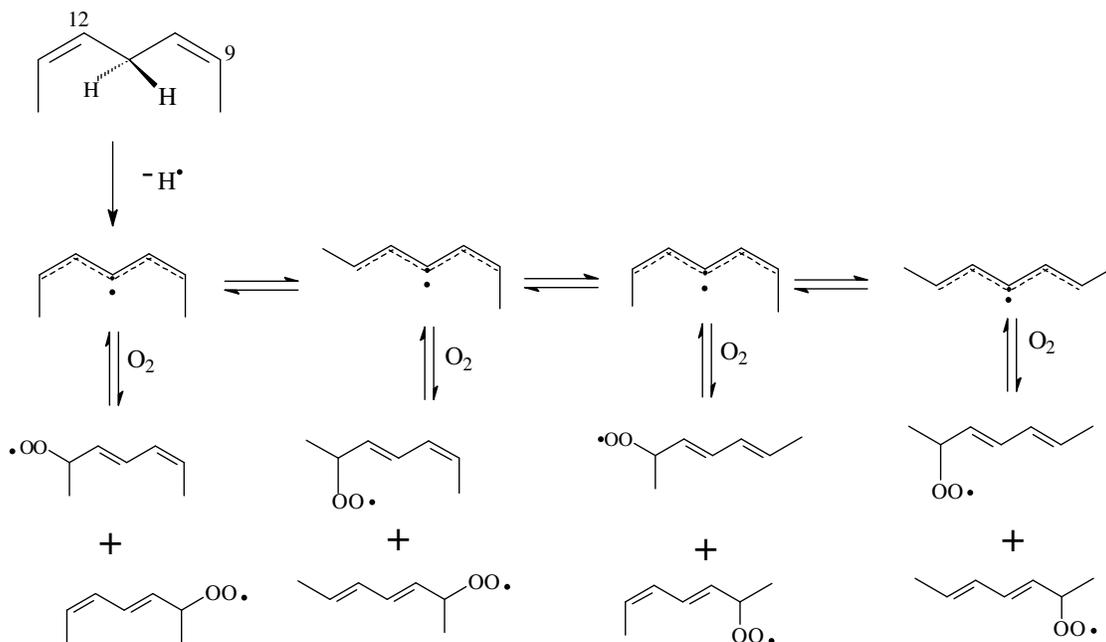
O ácido linoléico é mais reativo que o ácido oléico porque ele possui um grupo metilênico bis-alílico ativo no carbono 11, entre as duplas ligações que podem perder facilmente um átomo de hidrogênio. A abstração do hidrogênio do carbono que está na posição 11 do linoleato produz um radical pentadienil híbrido, que reage com o oxigênio nos carbonos terminais das posições 9 e 13 para produzir uma mistura de dois dienos conjugados 9- e 13-hidroperóxidos, conforme a proposta de mecanismo (Frankel, 2005) mostrada na Figura 24:



**Figura 24:** Esquema de proposta de mecanismo de oxidação do linoleato (Frankel et al., 2005).

A maior reatividade do linoleato se deve à formação de um radical intermediário pentadienil, que é mais efetivamente estabilizado por ressonância, e os hidroperóxidos dienóicos resultantes produzidos são estabilizados por conjugação. Em uma das propostas de mecanismo, o radical pentadienil inicial assume quatro conformações

antes de reagir com o oxigênio (Porter *et al.*, 1980). Um radical inicial *cis,cis*-pentadienil é formado e convertido em radicais *trans,cis* / *trans,trans*-pentadienil e em um radical *trans, trans* em maiores níveis e temperaturas de oxidação. A sequência de reações deste mecanismo é mostrada na Figura 25:



**Figura 25:** Esquema de proposta de mecanismo de oxidação  
(Porter *et al.*, 1980).

O ácido linoleico, cuja porcentagem em massa pode chegar a 75 % no óleo de girassol, é cerca de 40 vezes mais reativo do que o ácido oleico (Knothe & Dunn, 2003).

Na sequência, também com alto percentual de insaturados, especialmente 18:2 e 18:1, estão o biodiesel de milho, seguido do de soja e canola, apresentando composições e, conseqüentemente valores de PI, relativamente próximos. Tais observações corroboram a hipótese de que o número de insaturações exerce influência considerável na estabilidade destes biocombustíveis.

O maior valor de PI do biodiesel de canola sugere, por outro lado, que a alta concentração de ácido oleico não tem um impacto tão grande na sua estabilidade à oxidação quando comparado aos demais ácidos graxos insaturados. Ao mesmo tempo, observa-se que o óleo de canola apresenta aproximadamente a metade da

concentração de ácido linoleico em relação aos demais, o que reforça a teoria da maior influência deste ácido na instabilidade dos óleos.

Quando são comparados os óleos de girassol e soja, é possível observar entre eles concentrações relativamente similares tanto de ácido oleico (18:1) quanto do linoleico (18:2), ficando a maior diferença por conta do ácido linolênico (18:3), que pode chegar a ser 37 vezes maior no óleo de soja. A princípio, tal fato parece contraditório, uma vez que o ácido linolênico é cerca de 2,4 vezes mais reativo que o linoleico e isso levaria a um menor valor de PI para o biodiesel de soja em relação ao girassol, o que não condiz com os resultados da Tabela 11.

Uma possível explicação para este alto valor de PI estaria na presença de tocoferóis, no biodiesel de soja, provenientes do óleo de soja. Tocoferóis são oxidantes naturais e estão presentes no óleo de soja na concentração de aproximadamente  $1150 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor que é cerca de 30% maior do que para os demais óleos utilizados neste trabalho para a síntese dos biodieseis (Frankel, 2005).

Assim, apesar da maior concentração do ácido linolênico, esses tocoferóis seriam, em parte, os responsáveis por conferir ao biodiesel certa estabilidade à oxidação.

Uma outra explicação para isto, talvez simplista, estaria no fato do éster do ácido linoleico ser o principal responsável pelo processo oxidativo do biodiesel, a ponto de ser o determinante do PI. Se, pelos dados da Tabela 12, for calculada a média do teor de ácido linoleico presente em cada um dos óleos e admitindo, como boa aproximação, de que é a mesma média nos biodieseis correspondentes, tem-se a seguinte ordem de concentração: girassol (65%) > soja (53%) > milho (48%) > canola (22,5%). Esta ordem é aproximadamente a inversa à dos valores dos respectivos períodos de indução à 25 °C e sem aditivo: canola (56 h) > soja (49 h) > milho (36 h) > girassol (16 h). Nesta última ordem há inversão entre soja e milho, em relação à ordem do PI, casos em que as concentrações médias estimadas do éster do ácido linoleico são muito próximas, podendo ocorrer uma inversão entre as duas. Para melhor apreciação do fenômeno seria necessário obter a concentração real dos ésteres no biodieseis estudados, algo que estava fora de nossas possibilidades no momento do desenvolvimento desta pesquisa.

#### 4.5. Cálculos das constantes de velocidade das reações

Como pode ser visto nos gráficos das Figuras 19 a 22, o PI aumenta com o aumento da concentração dos antioxidantes.

Foi realizado um estudo cinético da oxidação do biodiesel, com base na cinética de reação de primeira ordem, através do cálculo da constante de velocidade da reação de oxidação global.

Apesar da complexidade da reação foi usado um modelo de primeira ordem. Neste modelo o logaritmo da variação da concentração da espécie monitorada apresenta uma relação linear versus o tempo. A inclinação desta reta é a constante da velocidade de primeira ordem,  $k$ , expressa em unidades recíprocas de tempo, isto é,  $s^{-1}$ ,  $min^{-1}$ ,  $h^{-1}$ .

Este cálculo foi realizado considerando-se uma reação de primeira ordem, do tipo  $aA \rightarrow bB$ .

Neste tipo de reação, onde a temperatura é mantida constante, foi considerada a seguinte lei de velocidade

$$v = dC / dt = - k C \quad \text{(Equação 26)}$$

onde  $t$  é o tempo,  $C$  é a concentração do reagente antioxidante  $A$  e  $k$  é a constante de velocidade da reação de consumo do antioxidante adicionado. Na verdade, monitora-se a formação de ácidos voláteis que são absorvidos na água, variando a sua condutância. Deste modo mede-se, indiretamente, a concentração da espécie oxidada. Com a adição do antioxidante, diminui-se a velocidade da reação de oxidação, o que implica na diminuição da constante de reação de primeira ordem (ou pseudo primeira ordem).

O PI é um reflexo da velocidade de oxidação, ou seja, quanto maior o PI, menor a velocidade de oxidação. A adição de antioxidante diminui a velocidade de oxidação. Assim sendo, plotando-se o logaritmo da concentração adicionada de antioxidante (concentração de LCC) versus o PI, se a reação em que o LCC participa for de primeira ordem, deverá haver correlação linear.

Neste estudo, considerou-se a concentração do LCC no biodiesel como sendo igual a C. No início do ensaio, portanto, sua concentração é C<sub>0</sub>. Com o aumento do tempo de oxidação, a concentração do antioxidante diminui até atingir uma concentração crítica C<sub>crít.</sub>, abaixo da qual não se observa mais a sua ação anti-oxidante. Nesta condição, o valor do Período de Indução é igual ao que seria se não houvesse adição do LCC, ou seja, t<sub>i0</sub>.

Rearranjando-se a Equação 26, tem-se:

$$dC / C = - k dt \quad \text{(Equação 27)}$$

Integrando-se a Equação 27 no intervalo de tempo compreendido entre t<sub>i0</sub> e t<sub>i</sub>, onde t<sub>i</sub> é o Período de Indução obtido pelo método Rancimat numa dada concentração C<sub>0</sub> de LCC, e t<sub>i0</sub> representa o valor do PI obtido no teste do Rancimat sem a adição do antioxidante, chega-se a:

$$\ln C_0 - \ln C_{crít.} = k t_i - k t_{i0} \quad \text{(Equação 28)}$$

Como mencionado anteriormente, quando a concentração de LCC atinge o seu valor crítico, C<sub>crít.</sub>, o Período de Indução é igual aquele sem a adição de antioxidante.

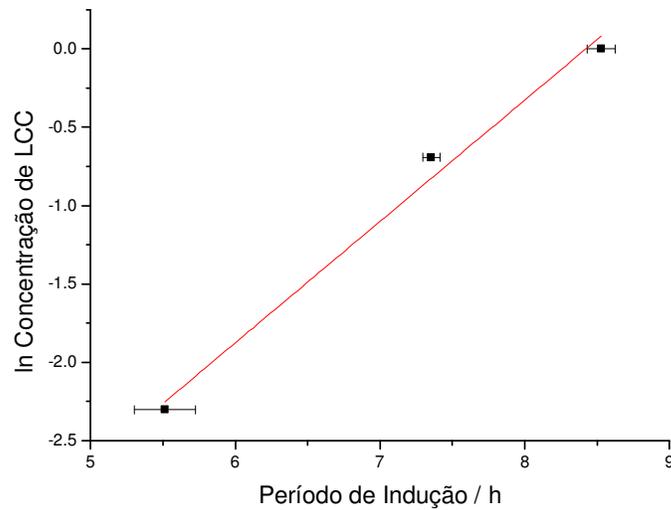
Rearranjando-se a Equação 28, chega-se a:

$$\ln C_0 = k (t_i - t_{i0}) + \ln C_{crít.} \quad \text{(Equação 29)}$$

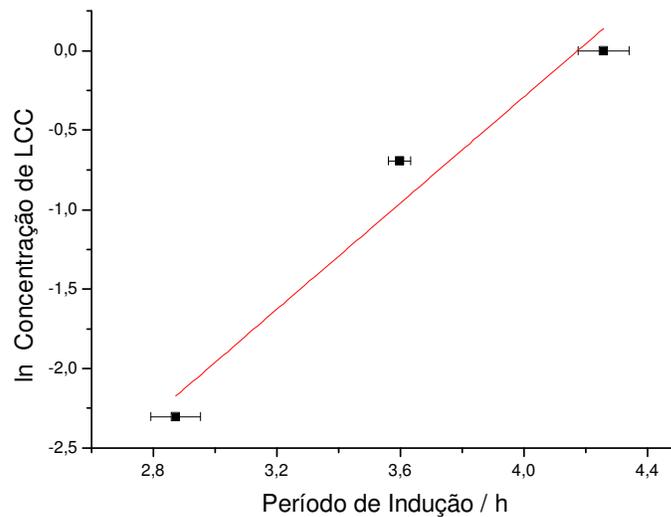
Por meio da Equação 29 pode-se perceber a relação linear entre a concentração inicial do antioxidante e o Período de Indução.

Por meio da extrapolação de suas retas obtidas nos gráficos de logaritmo natural de LCC em função do PI, foram determinados os valores de C<sub>crít.</sub>. Por se tratar de uma reação de primeira ordem, o valor de k é o coeficiente angular das retas traçadas por estes gráficos (Xin *et al.*, 2009).

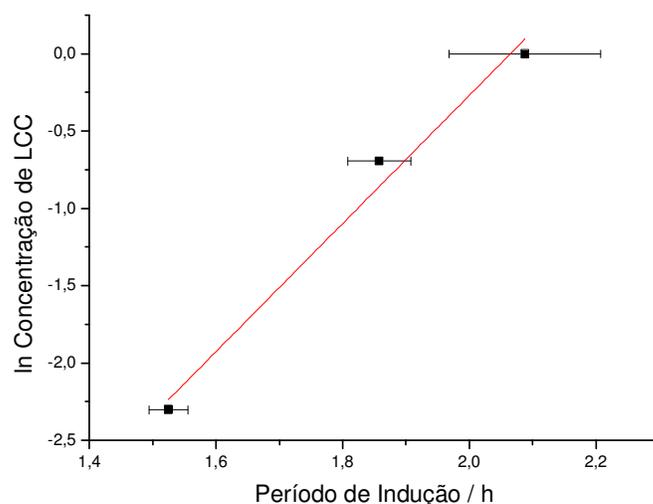
Os gráficos das Figuras 26 a 28 referem-se ao biodiesel de soja com adição do LCC. Os demais são apresentados no anexo B.



**Figura 26:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de soja à 110 °C.



**Figura 27:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de soja à 120 °C.



**Figura 28:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de soja à 130 °C.

Os valores das constantes de velocidade e de concentração crítica para cada um dos biodieseis nas temperaturas de 110, 120 e 130 °C são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores de constantes de velocidades calculados a partir do coeficiente angular das curvas de ln Concentração de LCC em função de PI.

		Biodiesel			
	Temperatura / °C	Soja	Milho	Girassol	Canola
k / h <sup>-1</sup>	110	0,77 ± 0,08	0,94 ± 0,08	2,48 ± 0,46	0,51 ± 0,11
	120	1,67 ± 0,34	1,31 ± 0,26	5,06 ± 1,07	0,95 ± 0,26
	130	4,14 ± 0,50	3,45 ± 0,65	8,25 ± 0,56	1,83 ± 0,55
C <sub>crit.</sub> / % m/m	110	(1,47 ± 0,55) × 10 <sup>-3</sup>	(1,71 ± 0,53) × 10 <sup>-4</sup>	(6,22 ± 0,19) × 10 <sup>-5</sup>	(1,64 ± 0,32) × 10 <sup>-3</sup>
	120	(9,33 ± 0,29) × 10 <sup>-4</sup>	(1,92 ± 0,35) × 10 <sup>-3</sup>	(4,03 ± 0,14) × 10 <sup>-5</sup>	(2,10 ± 0,24) × 10 <sup>-3</sup>
	130	(1,93 ± 0,40) × 10 <sup>-4</sup>	(3,87 ± 0,27) × 10 <sup>-4</sup>	(1,37 ± 0,58) × 10 <sup>-4</sup>	(2,61 ± 0,22) × 10 <sup>-3</sup>
		R <sup>a</sup>	R	R	R
	110	0,981	0,987	0,925	0,931
	120	0,922	0,933	0,914	0,991
	130	0,971	0,919	0,864	0,832

<sup>a</sup> R = coeficiente de correlação

Como pode ser visto nos dados da Tabela 14, como era de se esperar, a ordem de estabilidade dos óleos, baseada nos valores de PI, diminui com o aumento dos valores das constantes de velocidade do antioxidante determinados para cada um destes biodieseis.

No que diz respeito à concentração crítica de antioxidante, os dados também apresentam coerência. Como são mostrados nos dados da Tabela 13, na temperatura de 110 °C, os valores de PI, apresentados na Tabela 11, são diretamente proporcionais aos valores de concentração crítica, isto é, quanto menor a estabilidade do biodiesel em questão, medida pelo seu menor valor de PI, menor o valor da concentração crítica de LCC, o que indica uma maior sensibilidade do biodiesel à presença do antioxidante.

Na medida em que os antioxidantes vão sendo consumidos ao longo do processo de oxidação, a estabilidade à oxidação do biodiesel se torna gradativamente menor.

A constante de velocidade determinada refere-se à velocidade de consumo de antioxidante e, por isto, está relacionada à estabilidade do próprio radical formado que, por sua vez, relaciona-se à estabilidade do próprio biodiesel. Tal hipótese é reforçada pela comparação dos dados de PI e da constante determinada, conforme pode ser observado na Tabela 14:

**Tabela 14:** Comparação dos valores de constantes de velocidades à 25 °C e de PI para os biodieseis de cada um dos óleos.

	Girassol	Milho	Soja	Canola
PI / h	16 ± 2	36 ± 2	49 ± 1	56 ± 1
k / h <sup>-1</sup>	2,48 ± 0,46	0,94 ± 0,08	0,77 ± 0,08	0,51 ± 0,11

Uma vez que a oxidação está relacionada à formação de radicais, valores de PI menores sugerem a maior formação destes radicais, com os quais os antioxidantes irão reagir. Isso elevaria o consumo dos antioxidantes na medida em que se aumentasse a concentração de radicais presentes no meio reacional, o que também levaria a um aumento no valor da constante.

Sabe-se também que a estabilidade cinética de um radical é altamente influenciada por fatores estéricos (Frankel, 2005). Um radical se torna menos reativo se

estiver espacialmente impedido de interagir com o oxigênio. Isso prolongaria seu tempo de vida, o que refletiria na maior estabilidade do óleo. Tal fato poderia explicar, em parte, a maior estabilidade dos óleos de soja e, principalmente, o de canola.

A estereoquímica dos hidroperóxidos alílicos é fortemente influenciada pela temperatura e pela concentração dos ácidos graxos presentes, tendo a temperatura um efeito significativo nas configurações *cis* e *trans* do hidropéroxido inicialmente formado. A elevação da temperatura pode favorecer a isomerização destes ácidos, levando-os da conformação *cis* para *trans*.

Como pode ser visto na Tabela 12, os óleos de soja e canola são os que possuem as maiores concentrações de ácido linolênico (18:3) em sua composição, o que pode ser o fator determinante na maior estabilidade destes 2 óleos.

Uma possível explicação para a maior estabilidade do ácido linolênico em relação ao linoléico pode estar baseada no fato dos radicais *cis,trans*-hidroperóxidos formados pelo ácido linolênico, ao contrário do linoléico, não serem prontamente isomerizados a radicais *trans,trans*-hidroperóxidos, mais suscetíveis à ação do oxigênio. Isso porque no caso do ácido linolênico, os radicais peroxil tendem a sofrer uma rápida ciclização 1,3 e posterior formação de um produto bicíclico. Este processo de ciclização aparentemente seria mais favorável e competiria com a isomerização geométrica.

Além de levar à formação de produtos quimicamente mais estáveis, estes produtos formados estariam mais impedidos estericamente, dificultando assim a interação com o oxigênio, tornando-os mais “protegidos” e, assim, elevando a estabilidade à oxidação do ácido graxo em questão.

#### 4.6. Cálculo da Energia de Ativação

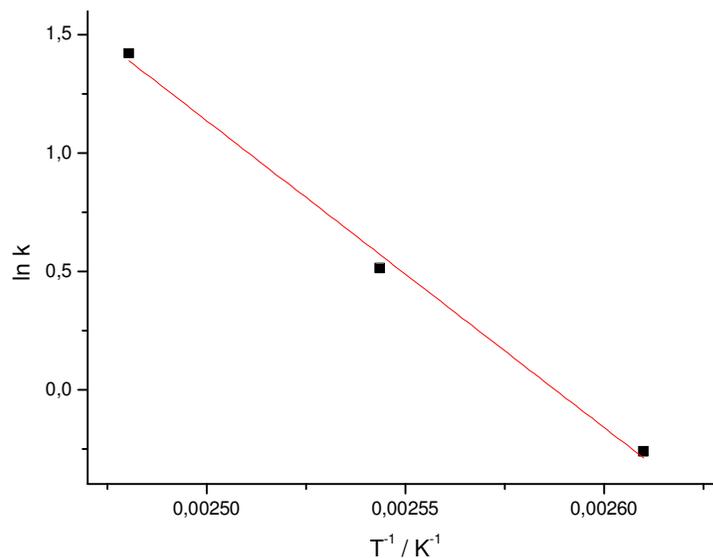
A energia de ativação pode ser calculada de modo a verificar se os valores das constantes de velocidade satisfazem a Equação de Arrhenius (Equação 30), que descreve a dependência da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{(Equação 30)}$$

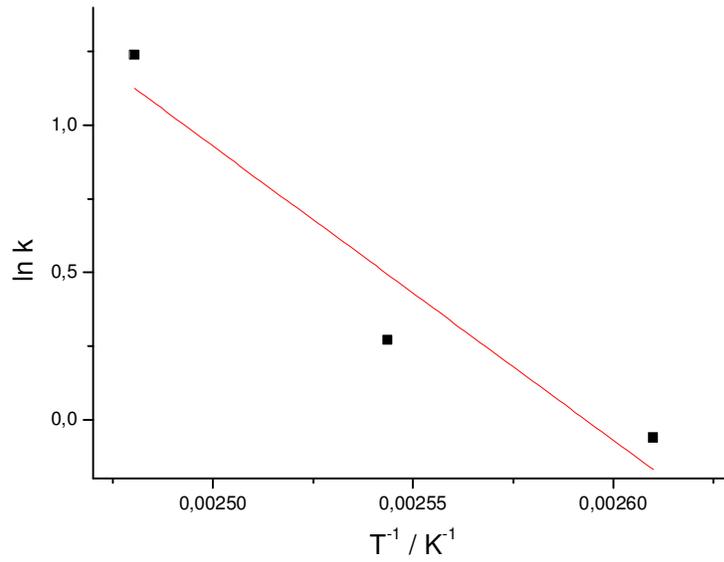
onde  $k$  é a constante de velocidade,  $A$  é o fator pré-exponencial, que representa a frequência de colisões entre as moléculas de reagentes,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$ , a temperatura absoluta. Linearizando-se a Equação 30, tem-se:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad \text{(Equação 31)}$$

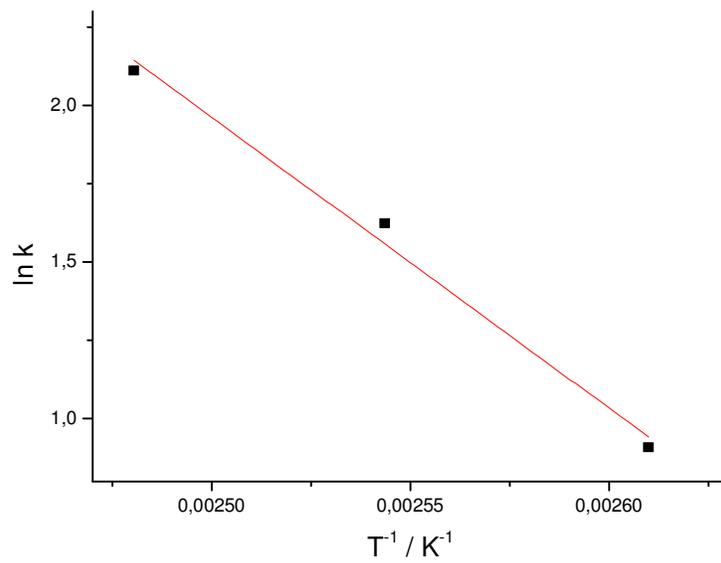
Construindo-se um gráfico de  $\ln k$  em função de  $1 / T$ , chega-se a uma reta de inclinação negativa, onde o intercepto é igual a  $\ln A$  e a inclinação da curva é  $E_a / R$ . As respectivas curvas para cada um dos biodieseis puros são apresentadas nos gráficos das Figuras de 29 a 32. Os resultados estão organizados na Tabela 15.



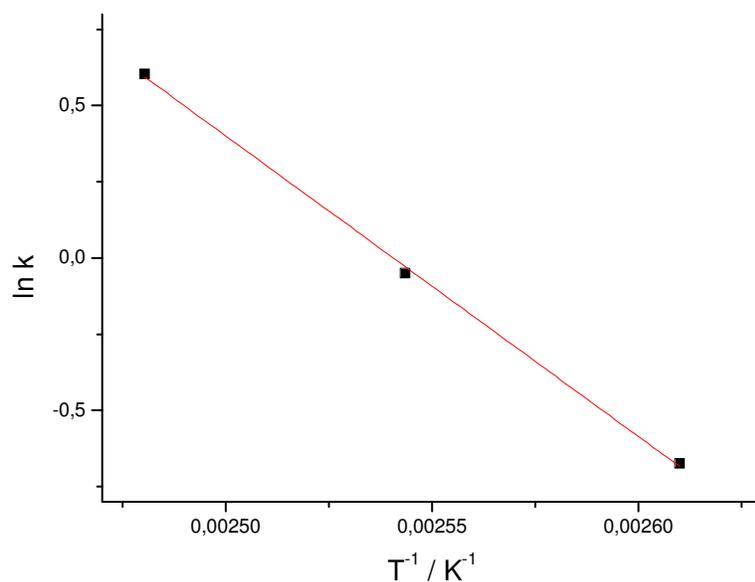
**Figura 29:** Gráfico de Arrhenius para biodiesel de soja.



**Figura 30:** Gráfico de Arrhenius para biodiesel de milho.



**Figura 31:** Gráfico de Arrhenius para biodiesel de girassol.



**Figura 32:** Gráfico de Arrhenius para biodiesel de canola.

**Tabela 15:** Valores de Energia de ativação, em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , para os biodieseis estudados.

Biodiesel de óleo de	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	Coeficiente de correlação R
Soja	$107,9 \pm 0,8$	0,9982
Milho	$83,1 \pm 3,0$	0,9582
Girassol	$77,3 \pm 0,9$	0,9955
Canola	$82,0 \pm 0,3$	0,9982

Com base nos resultados apresentados na Tabela 15 observa-se que os dados obtidos no experimento apresentam altos valores de Energia de Ativação, que demonstra o alto grau de dependência da temperatura de uma dada reação química. Os resultados apresentados mostram que a Energia de Ativação envolvida no consumo do LCC para os quatro biodieseis é relativamente baixa uma vez que, em geral, a maioria das reações químicas apresentam valores que vão de 40 a 400  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Levenspiel, 1999).

#### 4.7. Determinação das Variações de Entalpia, Entropia e Energia Livre de Ativação das reações.

A constante de velocidade pode ser relacionada às propriedades termodinâmicas de uma reação. Isso pode ser feito com base em diferentes teorias de velocidade de reação.

Pela teoria de colisão, por exemplo, que se baseia na teoria cinética dos gases, pode-se prever o valor da Energia de Ativação. Porém, só pode se chegar a estes valores com bastante exatidão quando as reações envolvem apenas espécies atômicas ou moléculas simples. Como supõe que as espécies reagentes como esferas rígidas, essa teoria não leva em consideração a estrutura das moléculas.

Uma outra abordagem, mais rigorosa, pode ser feita com base na teoria do estado de transição, desenvolvida por Eyring. Essa teoria se faz mais adequada para reações que ocorrem em solução, sendo representada pela Equação 32:

$$k = (k_b/h) T e^{\Delta S^*/R} e^{-(\Delta H^*/RT)} \quad \text{(Equação 32)}$$

onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann's ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $h$  é a constante de Planck ( $1,841 \cdot 10^{-37} \text{ J h}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $\Delta S^*$  é a entropia de ativação e  $\Delta H^*$  é a entalpia de ativação.

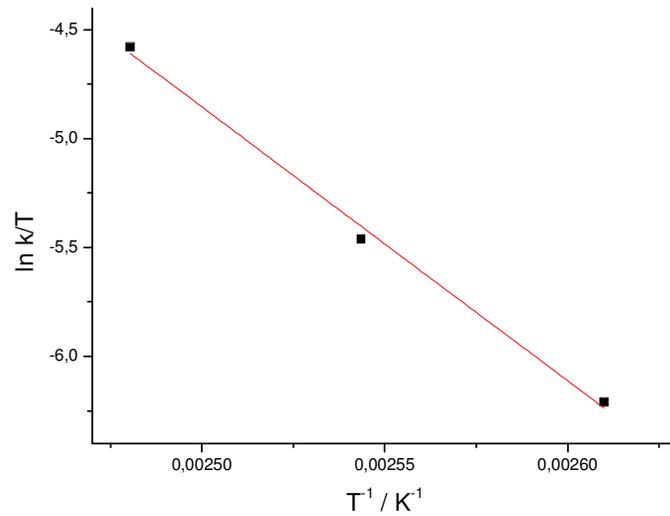
Linearizando-se a Equação 32, tem-se:

$$\ln (k/T) = [\ln (k_b/h) + (\Delta S^*/R)] - (\Delta H^*/R) 1/T \quad \text{(Equação 33)}$$

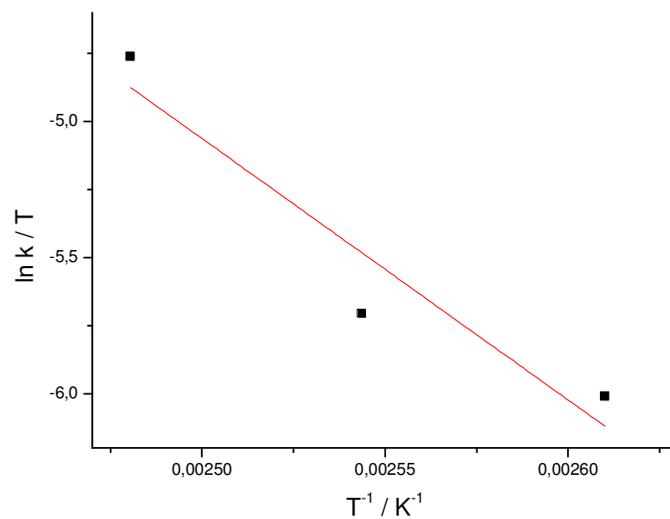
Num gráfico de  $\ln k/T$  em função de  $1/T$ , o intercepto fornece o valor  $\ln (k_b/h) + (\Delta S^*/R)$ , tornando possível o cálculo da Entropia de Ativação da reação,  $\Delta S^*$ . De forma semelhante, através do coeficiente angular da curva,  $\Delta H^*/R$ , é possível determinar o valor da Entalpia de Ativação da reação. Como consequência, pode-se determinar o valor da Energia Livre de ativação da reação, através da relação:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad \text{(Equação 34)}$$

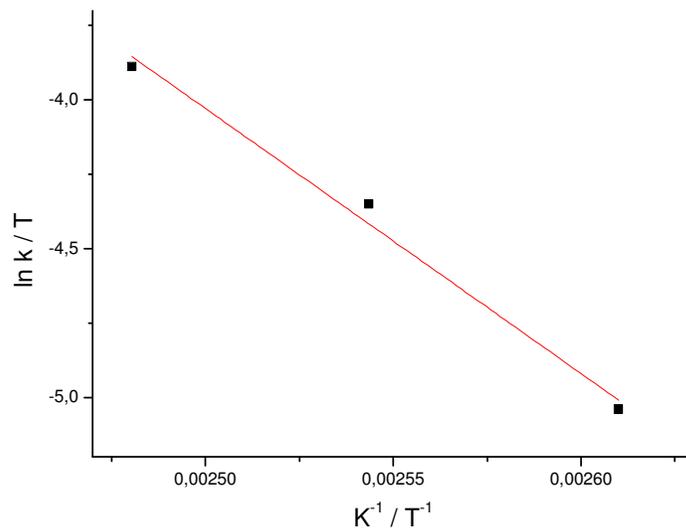
Nas Figuras de 33 a 36 são apresentados os gráficos traçados para a determinação dos referidos parâmetros termodinâmicos para cada um dos biodieseis estudados:



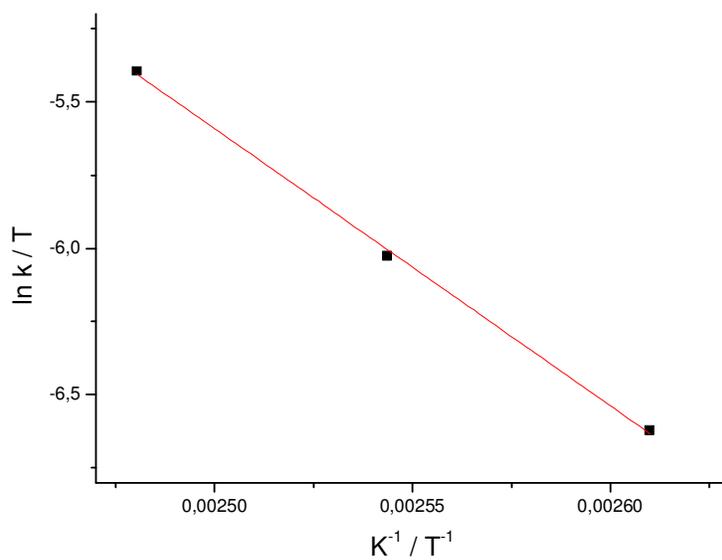
**Figura 33:** Gráfico de Eyring para o biodiesel de soja.



**Figura 34:** Gráfico de Eyring para o biodiesel de milho.



**Figura 35:** Gráfico de Eyring para o biodiesel de girassol.



**Figura 36:** Gráfico de Eyring para o biodiesel de canola.

Na Tabela 16 são apresentados os valores destes parâmetros termodinâmicos calculados, considerando-se a temperatura de 110 °C:

**Tabela 16:** Valores dos parâmetros termodinâmicos para os diferentes tipos de biodiesel, na temperatura de 110 °C.

Biodiesel	$\Delta S^*$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta H^*$ / kJ mol <sup>-1</sup>	Coeficiente de correlação R	$\Delta G^*$ / kJ mol <sup>-1</sup>
Soja	- 44,4 ± 2,0	+ 104,6 ± 0,8	0,9923	+ 121,6 ± 2,2
Milho	- 108,1 ± 7,6	+ 79,9 ± 3,0	0,8242	+ 121,3 ± 8,2
Girassol	- 114,1 ± 2,2	+ 74,0 ± 0,9	0,9805	+ 117,7 ± 2,4
Canola	- 115,3 ± 0,7	+ 78,7 ± 0,3	0,9981	+ 122,9 ± 0,8

No caso da Entropia, os valores negativos sugerem um aumento na organização do sistema ao longo do processo de oxidação.

Considerando os sinais de  $\Delta H^*$  e de  $\Delta S^*$ , pode-se concluir também que o valor de  $\Delta G^*$  para o processo estudado será sempre positivo, não importando a temperatura em que isso ocorra, ou seja, a reação será favorável apenas no sentido inverso, na direção da ocorrência da oxidação do biodiesel.

Comparando-se os 4 biodieseis estudados, observa-se que os valores de Entalpia de Livre de Ativação superior para todos os biodieseis estudados são iguais, o que é coerente com o fato da concentração total de insaturados para cada um dos 4 biodieseis ser aproximadamente a mesma.

#### 4.8. Estimativa do custo do LCC no preço final do biodiesel

No intuito de se estimar o impacto do LCC no preço final do biodiesel, fez-se uma cotação com um de seus fabricantes<sup>a</sup>, localizado no estado do Ceará, que é o maior estado produtor deste antioxidante no país. As informações são apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17:** Dados de valores, em R\$, do LCC, do biodiesel puro e estimativa do preço final do biodiesel com adição do LCC, em diferentes concentrações.

Biodiesel / kg	LCC / kg	Biodiesel + 0,1 % (m/m) LCC	Biodiesel + 0,5 % (m/m) LCC	Biodiesel + 1,0 % (m/m) LCC
R\$ 2,340 <sup>b</sup>	R\$ 0,900 <sup>c</sup>	R\$ 2,341	R\$ 2,344	R\$ 2,349

<sup>a</sup> Dados fornecidos pela empresa Resibrás (Companhia brasileira de Resinas).

<sup>b</sup> Baseado em valor encontrado no site da ANP (R\$ 2,06/L, considerando-se valor médio de densidade = 880 kg m<sup>-3</sup>).

<sup>c</sup> Impostos já inclusos.

Como pode se observar, a influência do LCC no custo do produto final é mínima, não apresentando, dessa forma, influência significativa no valor do combustível. No caso da adição de 1,0 % em massa de antioxidante, a elevação do custo do produto final é da ordem de 0,38 %.

Considerando-se que a atual capacidade de produção de biodiesel no Brasil é de cerca de 2,64 milhões de toneladas (ANP, 2014) e supondo-se um cenário onde se utilizasse o LCC na concentração mássica de 1 %, conclui-se que seria necessária uma capacidade produtiva deste aditivo da ordem de 26,4 mil toneladas. Como atualmente essa capacidade de produção já supera as 45 mil toneladas anuais (Sindicaju, 2014), chega-se à conclusão de que a produção atual de LCC no país já seria suficiente para atender à demanda nacional do mercado de biodiesel.



## 5 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

1. O LCC apresenta potencial para ser utilizado como antioxidante em biodieseis de soja, canola, girassol e de milho;
2. Concentrações a partir da ordem de grandeza de  $10^{-5}$  % em massa para o biodiesel de girassol, e de  $10^{-3}$  % para os demais, já agem no sentido de reduzir a velocidade de oxidação dos biodieseis;
3. A adição do LCC, em qualquer das concentrações testadas, traz impactos inferiores a 0,4 % no custo final do produto;
4. Além do benefício à qualidade do biodiesel, o uso do LCC no ramo de combustíveis pode agregar valor ao mercado de caju no Brasil, além de servir como gerador de renda e emprego no país, indo de encontro com o proposto pelo Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB), de 2004, do Governo Federal;
5. Pelo fato de ser um aditivo natural, seu uso representa também diminuição no impacto causado ao meio ambiente.



## 6 - PERSPECTIVAS

Dentre as possibilidades de trabalhos futuros estão:

- Preparar e testar blendas com biodiesel fabricado a partir das matérias-primas utilizadas neste trabalho e o biodiesel de babaçu, que apresenta altos valores de estabilidade oxidativa;
- Realizar um estudo com os ácidos graxos insaturados presentes em maiores concentrações nos óleos utilizados neste trabalho, a fim de elucidar o impacto de cada um deles na estabilidade oxidativa do biodiesel;
- Buscar antioxidantes de outras fontes naturais, como por exemplo, a astaxantina, derivada de algas.



## 7 – BIBLIOGRAFIA

- [1] Ah, Y.; Choi, J.; Choi, Y.; Ki, H; Bae, J; A novel transdermal patch incorporating meloxicam: in vitro and in vivo characterization; *International Journal of Pharmaceutics*; 385, 12; **2010**;
- [2] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Disponível no site: <http://www.anp.gov.br/>; Último acesso em outubro de 2014;
- [3] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Resolução nº 45 de 25/08/2014;
- [4] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Resolução nº 42 de 24/11/2004;
- [5] ANVISA, Resolução nº 482, de 23/09/1999. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RD\\_C\\_482\\_1999.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RD_C_482_1999.pdf?MOD=AJPERES). Último acesso: maio/2014;
- [6] Araújo, S. V.; Luna, F. M. T.; Jr., E. M. R.; A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration; *Fuel Processing Technology*; 90 (10), 1272; **2009**;
- [7] Bastos, F. A.; Khan, S.; Simões, E. H.; Teixeira, C. A.; Tubino, M.; Thermometric Quantitative Selective Analysis of Sodium Methoxide in Methanol Industrial Solutions; *Journal of the Brazilian Chemical Society*; 24 (8); 1380; **2013**;
- [8] Bailey, A. E.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*; 6th Ed.; Wiley-Interscience: New York; **2005**;
- [9] Berger, K. G.; Hamilton, R. J.; *Developments in Oils and Fats*; ed. Chapman & Hall: London; cap. 7; **1995**;
- [10] Blaedel, W. J.; Meloche, V. W.; *Elementary Quantitative Analysis – Theory and Practice*; 2nd ed.; Harper & Row: New York; ch. 18; **1964**;
- [11] Blanchard, J. M.; Joly, R. D.; Letoffe, J. M.; Perachon, G.; Thourey, J.; Enthalpy of formation of alkali metals ethylates; *Journal of Chemical Physics*; 71 (4), 472; **1974**;
- [12] Boog, J. H. F.; Silveira, E. L. C.; Caland, L. B. de; Tubino, M.; Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point; *Fuel*; 90, 905; **2011**;
- [13] Brooke, G. M.; Matthews, R. S.; Harman, M. E.; Hursthouse, M. B.; Polyfluorinated heterocyclic compounds. Part 29 [1]. The synthesis of 4,5,6,7,8-pentafluoro-2H-cyclohepta[b]furan-2-one and its reaction with sodium methoxide; *Journal of Fluorine Chemistry*; 53 (3), 339; **1991**;

- [14] Chandran, K.; Srinivasan, T. G.; Gopalan, A.; Ganesan, V.; Standard molar enthalpies of formation of sodium alkoxides; *Journal of Chemical Thermodynamics*; 39, 449; **2007**;
- [15] Chisti, Y.; Biodiesel from microalgae; *Biotechnolgy Advances*; 25; 294; **2007**;
- [16] Coelho, A. G.; Estudo da Degradação Térmica de Antocianinas de Extratos de Uva (*Vitis vinifera* L. 'Brasil') e Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*); Dissertação de Mestrado; **2011**;
- [17] Dabdoub, M. J.; Bronzel, J.; Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na academia e na indústria; *Química Nova*; 32 (3); 776, **2009**;
- [18] Dantas, M. S. G.; Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC; Dissertação de mestrado; 2000;
- [19] Demirbas, A.; Characterization of Biodiesel Fuels; *Energy Sources; Part A*; 31; 889, **2009**;
- [20] Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Vechiatto, W. W. D.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P.; The Influence of BHA, BHT and TBHT on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel); *Journal of the Brazilian Chemical Society*; 18, 416; **2007**;
- [21] Eatough, D. J.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; Experiments in Thermometric Titrimetry and Tritation Calorimetry; Brigham Young, University Press Provo; **1974**;
- [22] Eckschlager, K.; *Errors Measurement and Results in Chemical Analysis*; Van Nostrand Reinhold: London, ch. 4; **1972**;
- [23] Ellingboe, J. L.; Runnels, J. H.; Solubilities of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Acetone-Water and Methanol-Water Mixtures; *Journal of Chemical Engineering Data*; 11, 323; **1966**;
- [24] El-Agamey, A.; Lowe, G. M.; McGarvey, D. J.; Mortesen, A.; Phillip, D. M.; Truscott, T. M.; Young, A. J.; Arch.; Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties; *Biochemistry and Biophysics*; 430, 37; **2004**;
- [25] EMBRAPA, Comunicado técnico nº 178, Fortaleza, 2011; Disponível no site: [www.cnpat.embrapa.br/cnpat/down/index.php?pub/Cot\\_178.pdf](http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/down/index.php?pub/Cot_178.pdf). Acesso: abril/2013;
- [26] Farmer, E. H.; Bloomfield, G. G.; Sundralingam, S.; Sutton, D. A.; The course and Mechanism of Autoxidation Reactions in Olefinic and Polyolifinic Substances Including Rubber; *Transactions of the Faraday Society*; 38, 348; **1942**;
- [27] Ferrari, M. G. R.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.; Bicudo, T. C.; Silva, M. C. D. ; Sinfrônio, F. S. M.; Vasconcelos, A. F. F.; Antioxidative Properties of Hydrogenated

Cardanol for Cotton Biodiesel by PDSC and UV/VIS; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 97 (2), 605; **2009**;

[28] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. D.; Scabio, A.; Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters; *Scientia agricola*; 62 (3); 291; **2005**;

[29] Filho, M. G. R.; Cardanol e Eugenol modificados – Uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico do algodão; Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa; Tese de Doutorado; **2010**;

[30] Freedman, B.; Bagby, M. O.; Predicting Cetane Numbers of n-Alcohol and Methyl Esters from their Physical Properties; *Journal of American Oil Chemical Society*; 67; 565; **1990**;

[31] Gan, L. H.; Ooi, K. S.; Gan, L. M.; Goh, S. H.; Effects of Epoxidation on The Thermal Oxidative Stabilities of Fatty Acid Esters Derived From Palm Olein; *Journal of American Oil Chemical Society*; 72; 439; **1955**;

[32] German, J. B.; *Food Aditives*; University of California; Davis; California; CRC Press; cap. 18; **2001**;

[33] Hamilton, R. J.; Rossel, J. B.; Hudson, B. J. F.; Lölinger, J.; *Rancidity in foods*; Applied Science Publishers LTD.; London; **1983**;

[34] Jadhav, S. J.; Nimbalkar, S. S.; Kulkarni, A. D.; Madhav, D. L.; Rajalakshmi, D.; Narasimhan, S.; *Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspectives*; Marcel Dekker Inc.; New York; **1996**;

[35] Jain, S.; Sharma, M. P.; Biodiesel Production from Jatropha Curcas Oil; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14 (9), 3140, **2010**;

[36] Klopfenstein, W. E.; Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Number as Diesel Fuels; *Journal of American Chemical Society*; 62; 1029; **1985**;

[37] Knothe, G.; Dunn, R. O.; Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals; *Journal of the American Oil Chemists Society*; 80 (10), 1021; **2003**;

[38] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*; Ed. Edgard Blucher Ltda; Curitiba; **2006**;

[39] Kolakowska, A.; *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*; CRC Press; Cap. 8; **2002**;

[40] Leal, J. P.; Matos, A.P.D.; Simões, J.A.M.; Standard Enthalpies of Formation of Sodium Alkoxides; *Journal of Organometallic Chemistry*; 403, 1; **1991**;

- [41] Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*; 3<sup>rd</sup> edition; New York; John Wiley and Sons Inc.; 27; **1999**;
- [42] Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos; *Química Nova*; 32 (6); 1596; **2009**;
- [43] Lomonaco, D.; Maia, F. J. N.; Clemente, C. S.; Mota, J. P. F.; Junior, A. E. C.; Mazzetto, S. E.; Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid; *Fuel*; 97; 552; **2012**;
- [44] Márquez-Ruiz, G.; Holgado, F.; Velasco, J.; *Food Oxidants and Antioxidants: Chemical, Biological and Functional Properties*; CRC Press; Cap. 4; **2013**;
- [45] Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D.; Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial; *Química Nova*; 32 (3), 732; **2009**;
- [46] Menon, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; Sudha, J. D.; Mathew, A. G.; Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products; *Journal of Scientific & Industrial Research*, 44, 324; **1985**;
- [47] Nautiyal, P.; Subramanian, K. A.; Dastidar, M. G.; Production and Characterization of biodiesel from algae; *Fuel Processing Technology*; 120; 79; **2014**;
- [48] Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Santos, W. L. P. dos; Biodiesel: Possibilidades e Desafios; *Química Nova na Escola*; 28; **2008**;
- [49] Ott, L. S.; Bruno, T. J.; Variability of Biodiesel Fuel and Comparison to Petroleum-Derived Diesel Fuel: Application of a Composition and Enthalpy Explicit Distillation Curve Method; *Energy & Fuels*; 22, 2861; **2008**;
- [50] Ovalles, C; Fernandez, C.; Darensbourg, D. J.; Homogeneous catalytic synthesis of formaldehyde using the tungsten carbonyl complex [(co)5wcl]- in the presence of sodium methoxide; *Journal of molecular catalysis*; 93 (2), 125; **1994**;
- [5] Paligová, J.; Joríková, L.; Cvengros, J.; Study of FAME Stability; *Energy & Fuels*; 22, 1991; **2008**;
- [52] Paramshivappa, R.; Phani Kumar, P.; Vithayathil, P. J., Srinivasa Rao, A.; Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 49, 2548; **2001**;
- [53] Porter, N. A.; Wolf, R. A.; Weenen, H.; The free radical oxidation of polyunsaturated lecithins; *Lipids*; 15, 163; **1980**;

- [54] Pullen, J.; Saeed, K.; An overview of Biodiesel Oxidation Stability; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16, 5924; **2012**;
- [55] Puna, J. F.; Gomes, J. F.; Correia, M. J. N.; Dias, A. P. S.; Bordado, J. C.; Advances on the Development of Novel Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides in Biodiesel; *Fuel*; 89 (11), 3602; **2010**;
- [56] Rafecas, M.; Guardiola, F.; Illera, M.; Codony, R.; Boatella, J.; Liquid Chromatographic Determination of Phenolic Antioxidants in Bakery Products; *Journal of Chromatography*; 822, 305; **1998**;
- [57] Ramalho, V. C.; Jorge, N.; Antioxidantes usados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos; *Química Nova*; 29 (4); 775; **2006**;
- [58] Rizescu I, Lessen T.; Consideratii asupra metodelor de analizã pentru metilat de sodiu; *Revista de Chimie*, 25, 335; **1974**;
- [59] Russo, D.; Dassisti, M.; Lawlor, V.; Olabir, A. G.; State of the art of biofuels from pure plant oil; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16, 4056; **2012**;
- [60] Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides; *Fuel Processing Technology*; 90; 599; **2009**;
- [61] Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sharma, M.; Malhota, R. K.; Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel; *Energy*; 34 (9), 1271; **2009**;
- [62] Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B.; Preparation and Properties of Diesel Fuels From Vegetable Oils; *Fuel*; 66; 1372; **1987**;
- [63] Shahidi, Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications; *AOCS Press*; USA; **1997**;
- [64] Silva, F. A. M.; Borges, M. F. M.; Ferreira, M. A.; Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante; *Química Nova*; 22 (1), 94; **1999**;
- [65] SindCaju (Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju e Amêndoas Vegetais do Estado do Ceará). Disponível em <http://sindicaju.org.br/>. Último acesso: maio/2014;
- [66] Sousa, C. M. M.; Silva, H. R.; Jr., G. M. V.; Ayres, M. C. C.; Costa, C. L. S.; Araújo, D. S.; Cavalcante, L. C. D.; Barros, E. D. S.; Araújo, P. B. M.; Brandão, M. S.; Chaves, M. H.; Fenóis Totais e Atividade Antioxidante de Cinco Plantas Medicinais; *Química Nova*; 30 (2); 351; **2007**;

[67] Suarez, P. A.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los; *Química Nova*; Vol. 32 (3); 768; **2009**;

[68] Tochtermann, W; Panitzsch, T; Wolff, C.; Peters, E. M. ; Peters, K.; von Schnering, H. G.; The Reaction of Dimethyl 10-oxo-3,6-hexanooxepine-4,5-dicarboxylate with Sodium Methoxide/Methanol – A Reinvestigation; *European Journal of Organic Chemistry*; 3, 507; **1998**;

[69] Tyrrell, H. J. V.; Beezer, A. E.; *Thermometric Titrimetry*; Ed. Chapman and Hall LTd., University of London; **1968**;

[70] *United States Pharmacopeia*; 1, 794; **2007**;

[71] Valko, M.; Izakovic, M.; Mazur, M.; Rhodes, C. J.; Telser, J.; Role of Oxygen Radicals in DNA Damage and Cancer Incidence; *Molecular and Cellular Biochemistry*; 266, 37; **2004**;

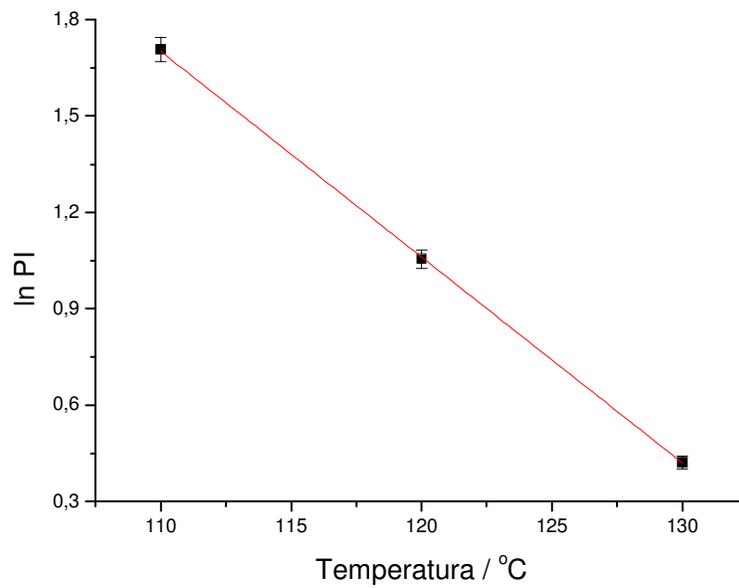
[72] Xin, J. Imahara, H.; Saka, S.; Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidante; *Fuel*; 88, 282; **2009**;

[73] Yamane, K.; Kawasaki, K.; Sone, K.; Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics; *International Journal of Engine Research*; 8 (3), 307; **2007**;

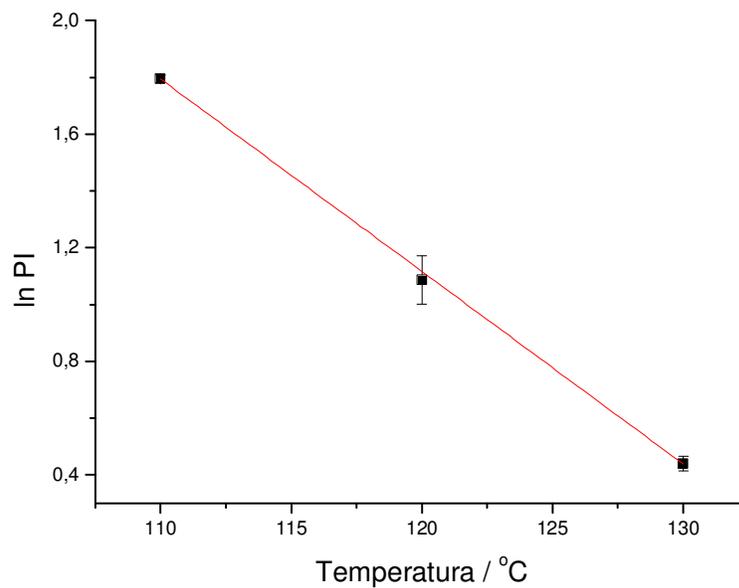
[74] Web site da Du Pont. Disponível em: [http://www2.dupont.com/Reactive\\_Metals/en\\_US/products/sodium\\_methylate.html](http://www2.dupont.com/Reactive_Metals/en_US/products/sodium_methylate.html); Último acesso: abril/2013;

[75] Web site da Resibrás. Disponível em: [www.resibras.com.br](http://www.resibras.com.br); Último acesso em agosto de 2013;

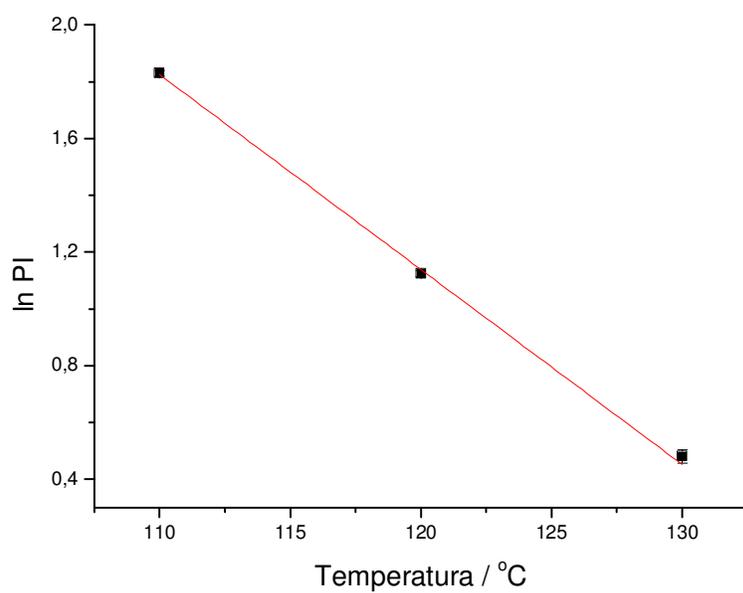
## Anexo A:



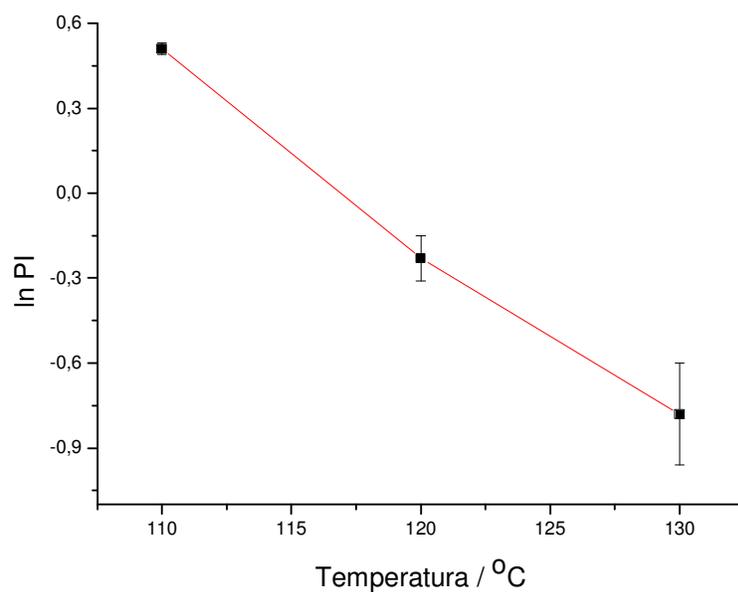
**Figura A1:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de soja + 0,1 % (m/m) de LCC



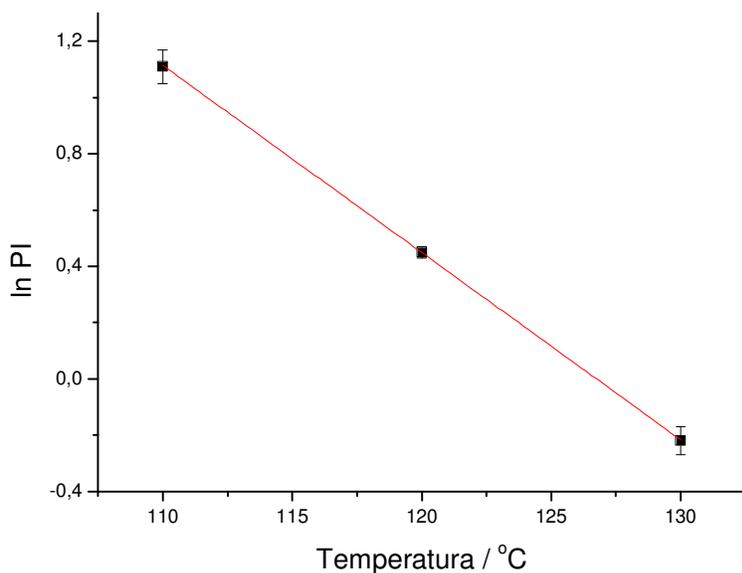
**Figura A2:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de soja + 0,5 % (m/m) de LCC



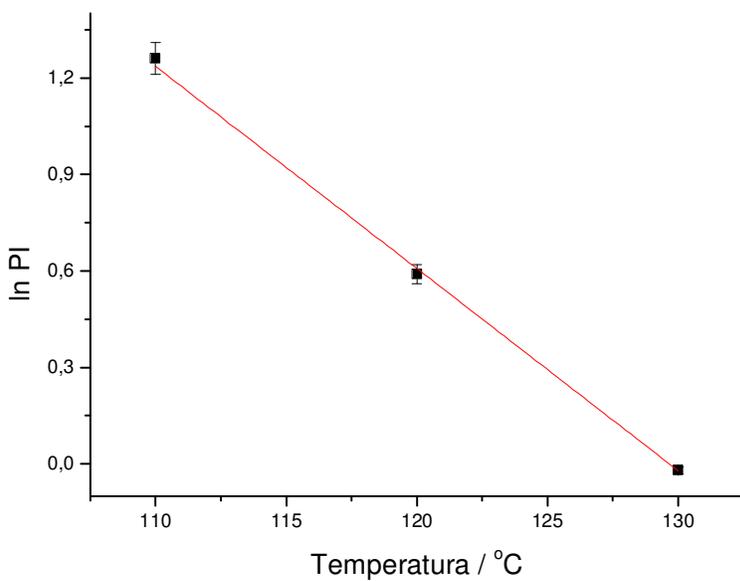
**Figura A3:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de soja + 1,0 % (m/m) de LCC



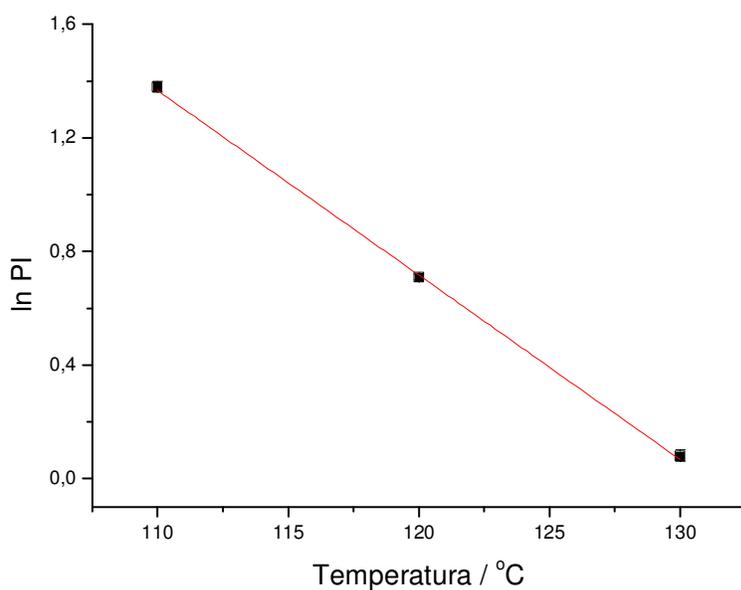
**Figura A4:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de girassol puro.



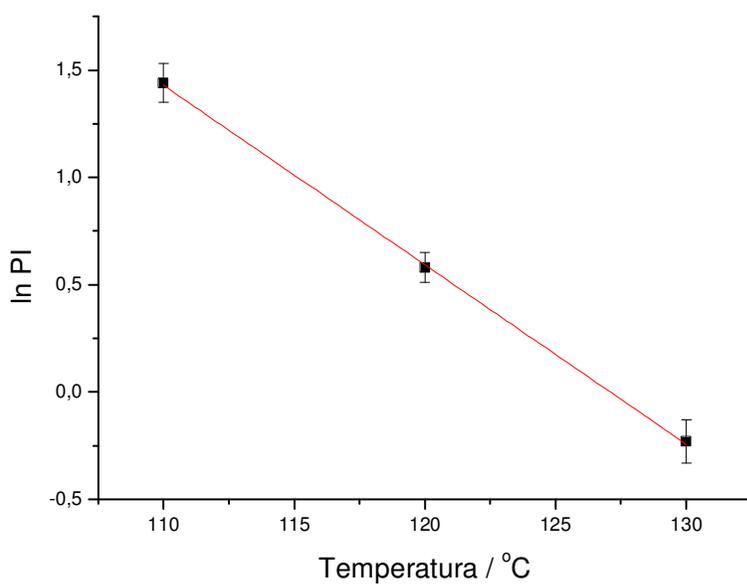
**Figura A5:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de girassol + 0,1 % (m/m) de LCC



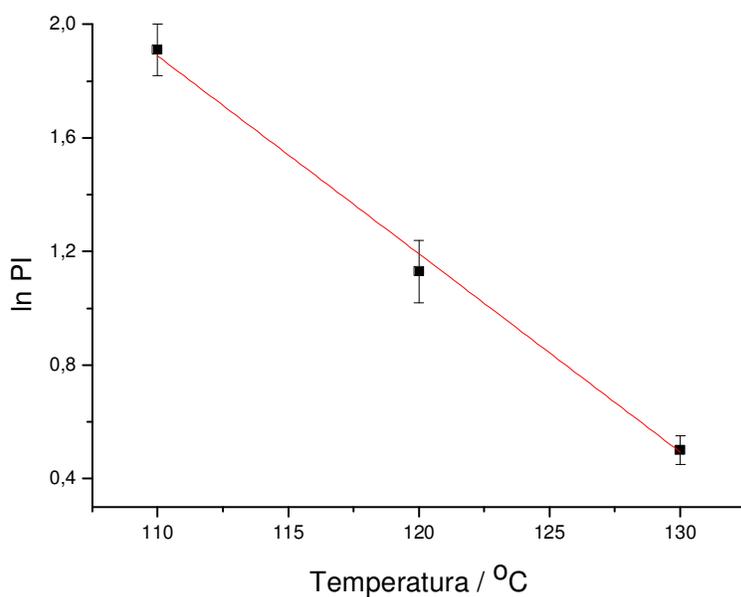
**Figura A6:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de girassol + 0,5 % (m/m) de LCC



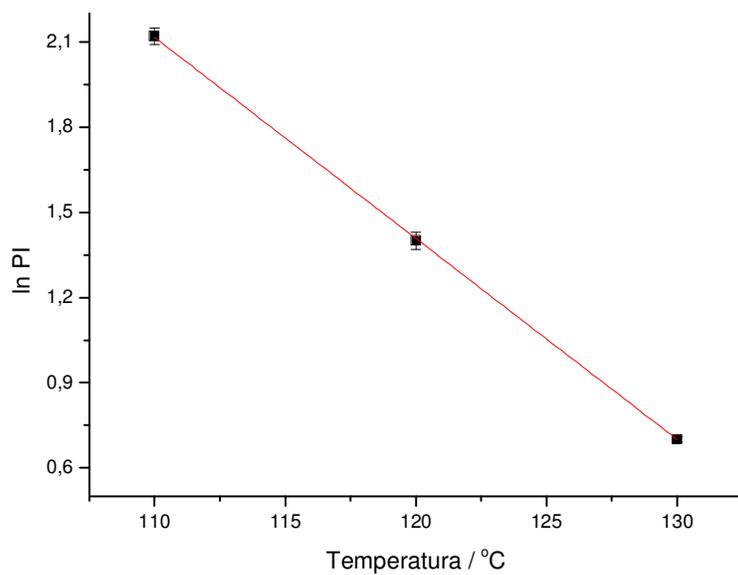
**Figura A7:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de girassol + 1,0 % (m/m) de LCC



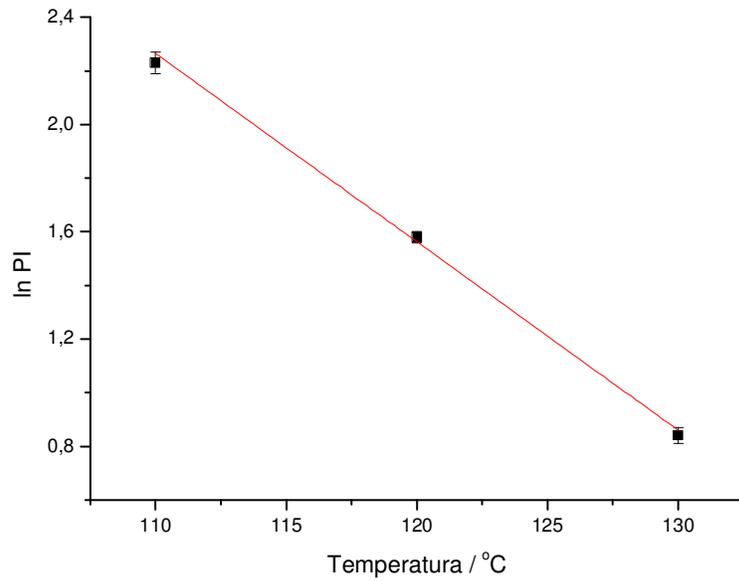
**Figura A8:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de milho puro



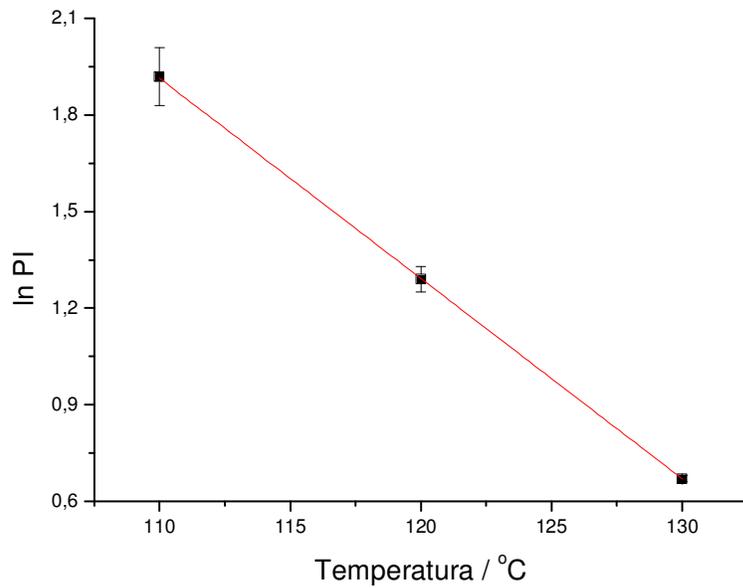
**Figura A9:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de milho + 0,1 % (m/m) de LCC



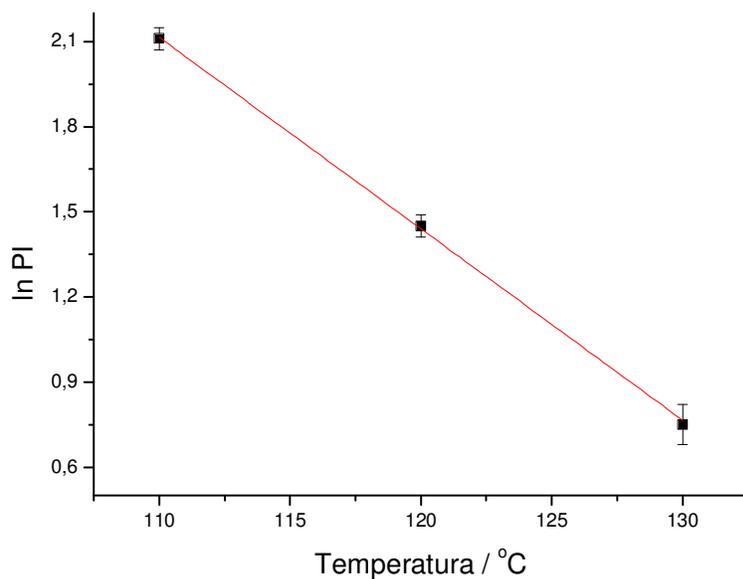
**Figura A10:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de milho + 0,5 % (m/m) de LCC



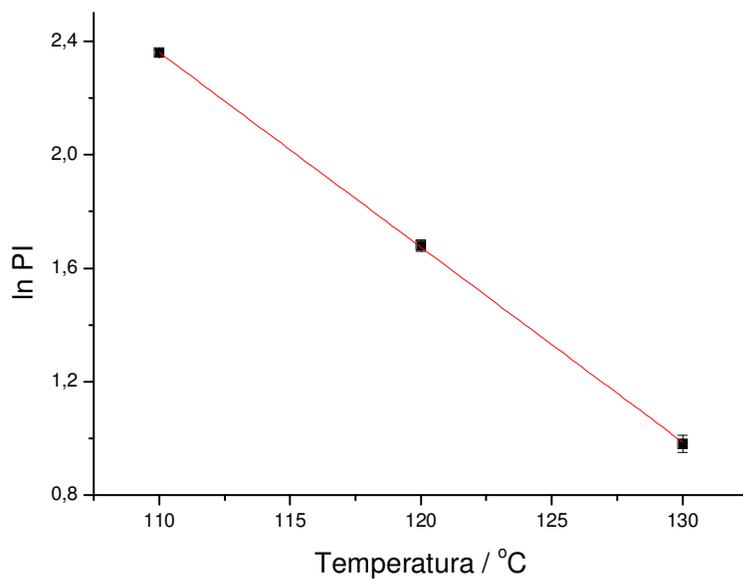
**Figura A11:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de milho + 1,0 % (m/m) de LCC



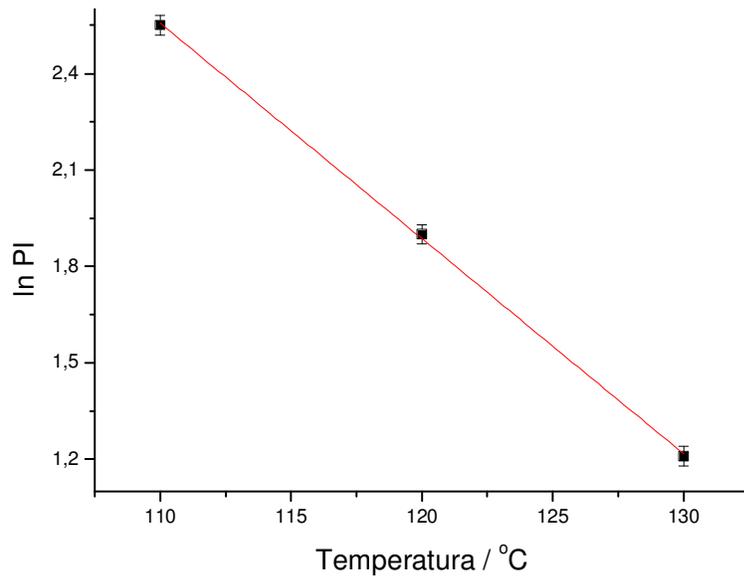
**Figura A12:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de canola puro



**Figura A13:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de canola + 0,1 % (m/m) de LCC

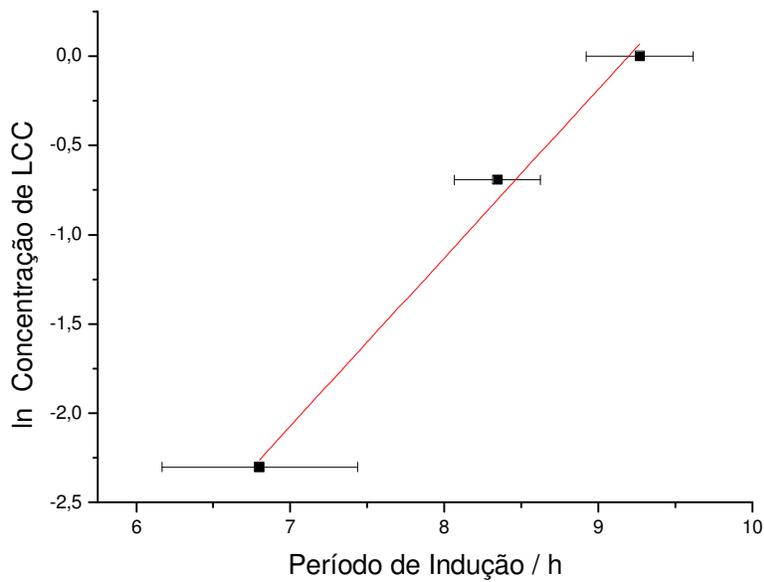


**Figura A14:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de canola + 0,5 % (m/m) de LCC

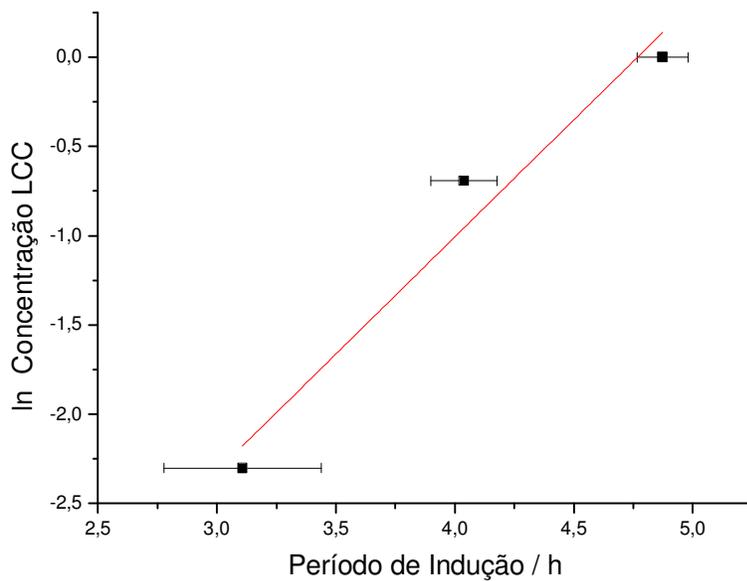


**Figura A15:** Gráfico de ln Período de Indução versus Temperatura para o biodiesel de canola + 1,0 % (m/m) de LCC

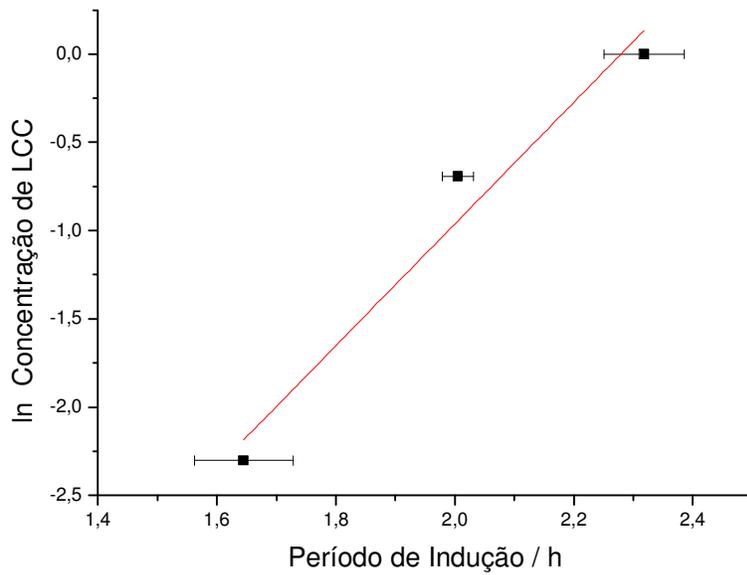
## ANEXO B:



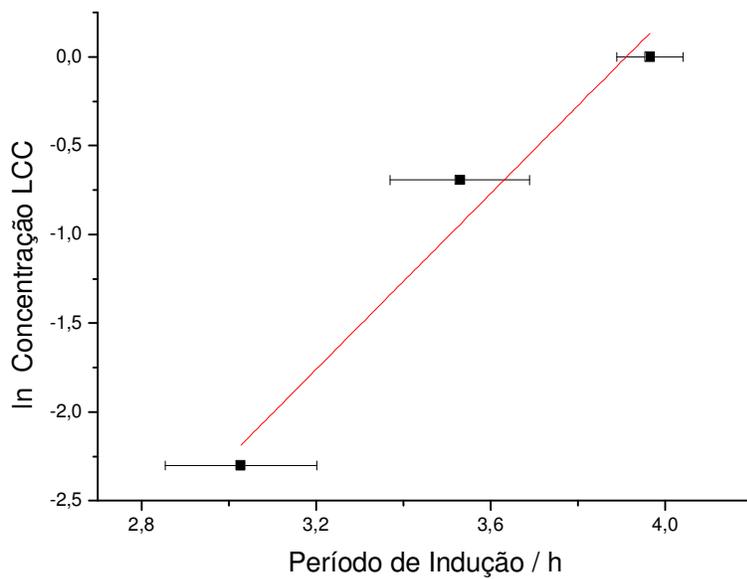
**Figura B1.** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de milho à 110 °C.



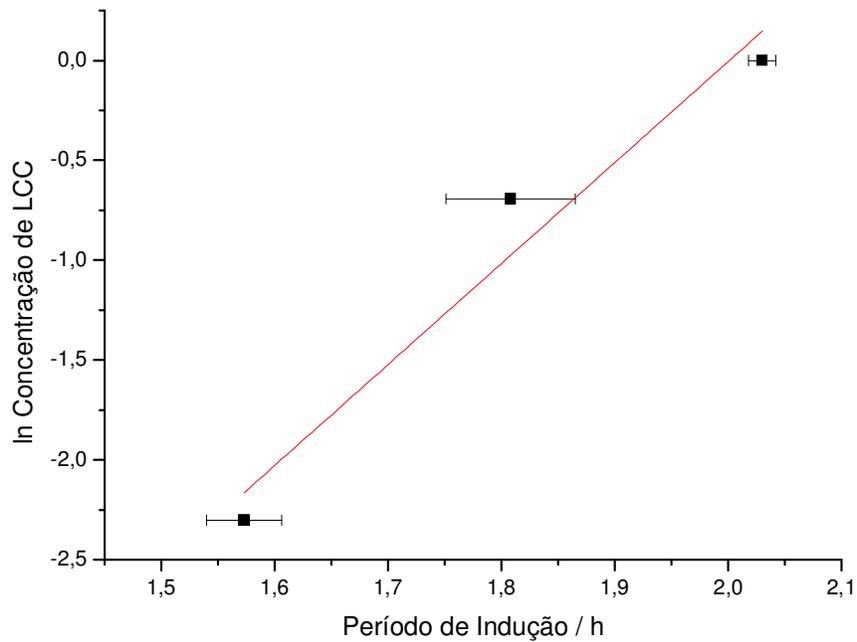
**Figura B2:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de milho à 120 °C.



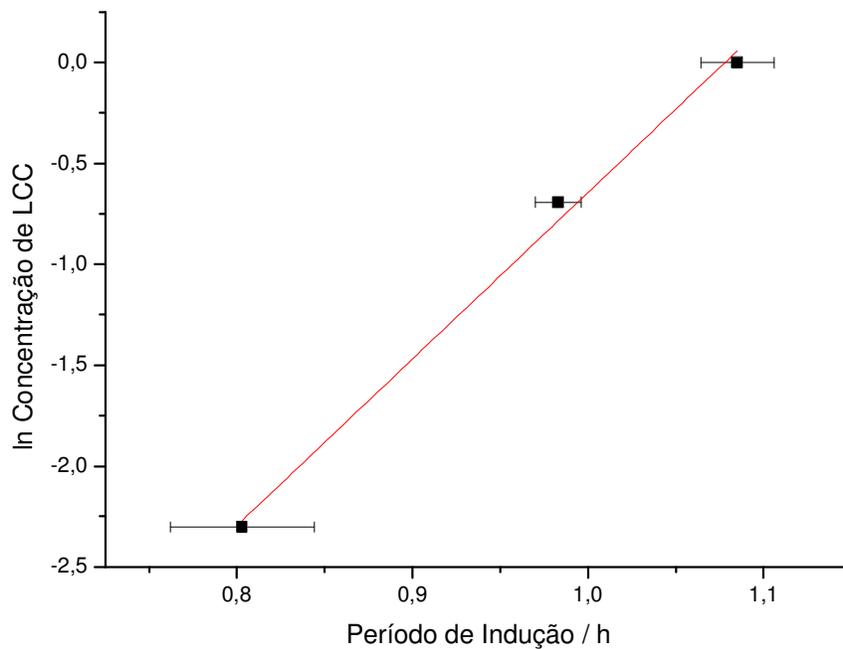
**Figura B3:** Gráfico de In Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de milho à 130 °C.



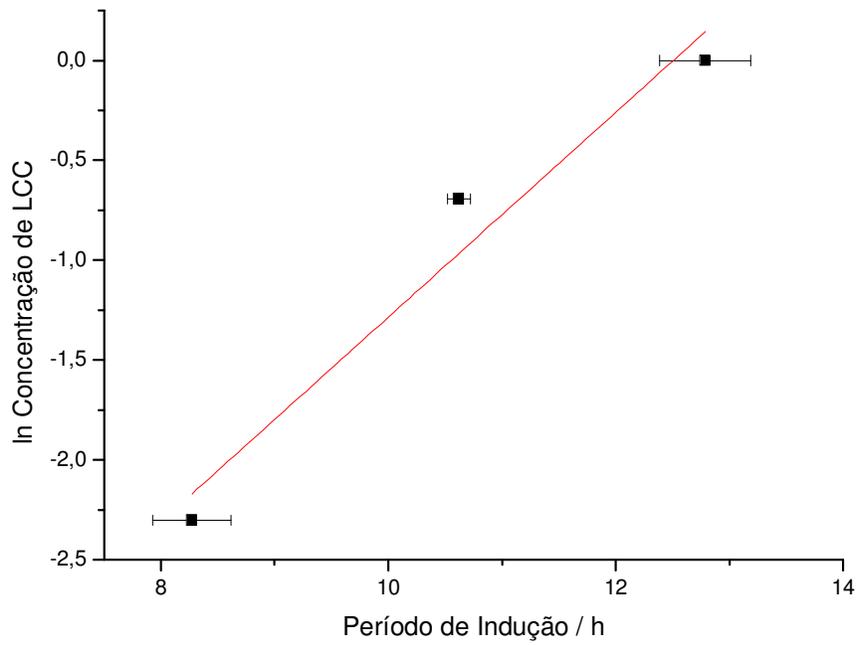
**Figura B4:** Gráfico de In Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de girassol à 110 °C.



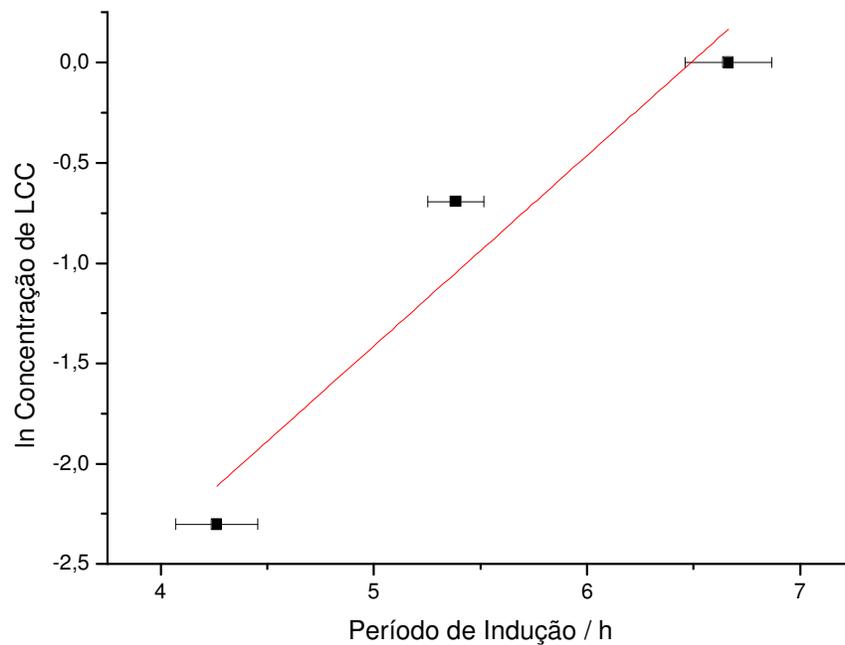
**Figura B5:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de girassol à 120 °C.



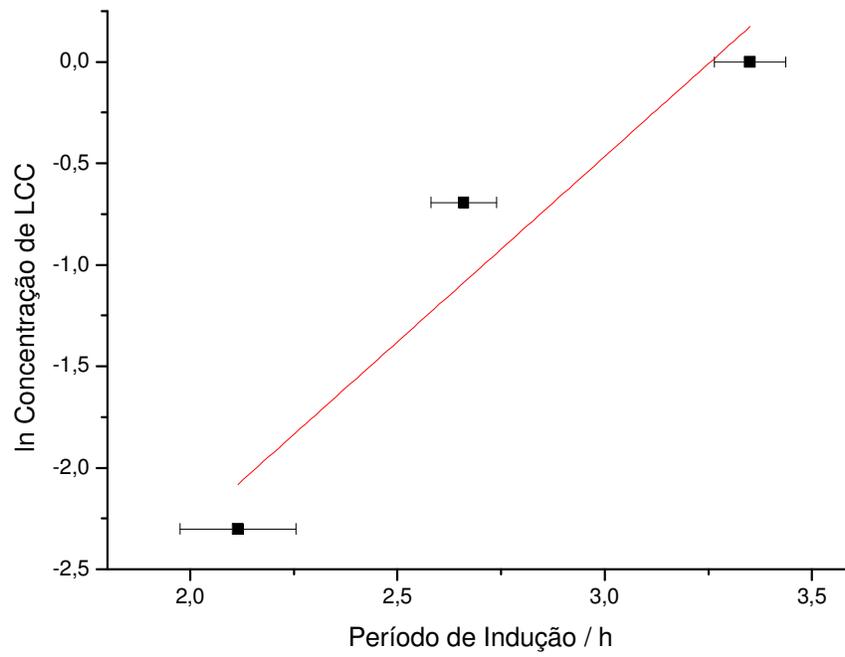
**Figura B6:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de girassol à 130 °C.



**Figura B7:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de canola à 110 °C.



**Figura B8:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de canola à 120 °C.



**Figura B9:** Gráfico de ln Concentração de LCC versus Período de Indução para o biodiesel de canola à 130 °C.