



WILLIAN LEONARDO GOMES DA SILVA

BIODIESEL: SÍNTESE ETÍLICA E ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

CAMPINAS

2015



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

WILLIAN LEONARDO GOMES DA SILVA

BIODIESEL: SÍNTESE ETÍLICA E ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

ORIENTADOR: PROF. DR. MATTHIEU TUBINO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE ANALÍTICA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR WILLIAN
LEONARDO GOMES DA SILVA E ORIENTADA PELO PROF. DR. MATTHIEU TUBINO.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2015

iii

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

Si38b Silva, Willian Leonardo Gomes da, 1989-
Biodiesel : síntese etílica e estabilidade à oxidação / Willian Leonardo Gomes da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Matthieu Tubino.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Biodiesel. 2. Estabilidade oxidativa. I. Tubino, Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Biodiesel : ethyl synthesis and oxidative stability

Palavras-chave em inglês:

Biodiesel

Oxidative stability

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Matthieu Tubino [Orientador]

Pedro Luiz Onófrío Volpe

Martha Maria Andreotti Favaro

Data de defesa: 31-07-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe e minha avó Luzia (*in memoriam*) que sempre me incentivaram e tiveram o maior orgulho de mim, sempre acreditando no meu potencial. Obrigado por tudo, vocês sempre serão meu exemplo.

*Cada um de nós compõe a sua história,
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
De ser feliz*

(Almir Sater)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que participou direta e indiretamente desta etapa da minha vida, desde a graduação até a conclusão do mestrado, principalmente à minha mãe, Beto, Vivian, Sandra e meus avós João, Luzia, Nelson e Odila. Agradeço também a Lazineira, Odair e Priscila, que se tornaram membro da minha família, por me acolherem como se eu fosse um filho, pela torcida e preocupação com meu bem estar.

Ao Professor Tubino pela acolhida, pelas orientações, paciência, generosidade e pelos ensinamentos, não só os de química, estendendo os agradecimentos à sua esposa Cláudia.

À Professora Adriana, que me ajudou muito desde a iniciação científica, e além da ótima relação profissional, se tornou uma grande amiga minha e da minha família e nos acolheu tão bem na nossa mudança para Campinas.

À Acacia, sempre tão prestativa, doando-se ao máximo para nos ajudar. Obrigado pelas conversas, conselhos, risadas e pela parceria nos experimentos.

Aos meus colegas e amigos Gustavo e Patrícia pela colaboração no meu trabalho e pela parceria que nos fez tornar um grupo forte, onde todos estavam dispostos a cooperar para o bem do grupo.

Aos meus amigos Nayara e Rafael pelos dias, noites e até madrugadas de estudos que fizeram tornar possível o ingresso no mestrado.

Às Professoras Dra. Adriana Vitorino Rossi e Dra. Carla Beatriz Grespan Bottoli pela disponibilidade de participarem do meu exame de qualificação e pelas sugestões que aprimoraram este trabalho.

À Professora Marta Vila pela ajuda e parceria nos trabalhos desenvolvidos. Ao Professor Fábio Batista pela parceria e contribuição ao meu trabalho. À Marina do grupo EXTRAE (FEA-UNICAMP) pelas análises cromatográficas.

Aos meus colegas de laboratório que contribuíram de alguma forma com este trabalho: Aline Guadalupe, Arnaldo, Daniela, Ivan, Juliana, Luis, Priscila, PIC Jr (Ana, Bruno, Fernanda, Rodrigo e Vinícius), Rafael Medeiros, Rafael Duarte e Sarah. Agradecimento especial para a Patrícia Castro, João Gabriel e Leônidas que se tornaram parte da minha família; à Martha que sempre foi muito prestativa e me ajudou muito desde a iniciação científica; e ao Flávio que nos ensinou muito sobre biodiesel no início deste trabalho.

Aos funcionários da planta piloto do IQ-UNICAMP por ceder o espaço para as sínteses de biodiesel.

Aos Professores Dr. Pedro Luiz Onório Volpe, Dra. Alessandra Sussulini, Dr. Pedro Paulo Corbi, Dra. Martha Maria Andreotti Favaro e Dr. Flávio Adriano Bastos pela disponibilidade de participar da minha banca de defesa da dissertação.

Ao Instituto de Química da Unicamp pela infraestrutura oferecida e ao CNPq pelo financiamento do projeto.

CURRÍCULO

Formação Acadêmica

Graduação – Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, concluído em 2012.

Experiência Profissional

- **2014: Programa de Estágio Docente (PED C) – Pós Graduação UNICAMP**

Disciplina QA 682 – Química Analítica Instrumental II: métodos eletroanalíticos de análise, sob orientação do Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota.

- **2014: Coorientador no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica para o Ensino Médio – PIBIC-EM/CNPq – IQ UNICAMP**

“Aplicação de dispositivos microfluídicos para análises com spot tests quantitativos”, sob orientação da Prof^a Dr^a Adriana Vitorino Rossi.

- **2011 – 2013: Coorientador no Programa de Iniciação Científica Júnior – PIC Jr – IQ UNICAMP**

"Determinação de alguns parâmetros de qualidade da água por spot test em papel microfluídico", sob orientação da Prof^a Dr^a Adriana Vitorino Rossi.

- **2009 – 2011: Iniciação Científica**

Elaboração e execução do projeto “Antocianinas e metalocomplexos: caracterização, prospecção de aplicações e desenvolvimento analítico”. Sob orientação da Prof^a Dr^a Adriana Vitorino Rossi, IQ – UNICAMP.

Artigos Publicados e Submetidos

- “Separation of the glycerol-biodiesel phases in an ethyl transesterification synthetic route using water”, Silva, W. L. G.; Souza, P. T.; Shimamoto, G. G.; Tubino, M. Aceito para publicação na Journal of the Brazilian Chemical Society - JBCS.

- “Water and ultraviolet radiation influence on the induction period of oxidation of biodiesel”, Silva, W. L. G.; Salomão, A. A.; Vila, M. M. D. C.; Tubino, M. Submetido para publicação.

- “Curcumin or pyrocatechol in the prevention of biodiesel degradation. Part I: antimicrobial and antioxidante screening”, Balcão, V. M. C. F.; Vila, M. M. D. C.; Silva, W. L. G.; Salomão, A. A.; Tubino, M.; Gomes, A. C.; Chaud, M. V.; Dezzotti, B. A.; Santos, G. Submetido para publicação.

Participação em Congressos com Apresentação de Trabalho

- 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2015: "Estudo da eficiência do eugenol como antioxidante natural para os biodieseis metílico e etílico de microalgas".
- 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2015: "Estudo da degradação do óleo de soja e de seus biodieseis etílico e metílico por RMN-¹H e pelo índice de iodo".
- 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2015: "Avaliação da qualidade das misturas de biodieseis de óleos de soja (*Glycinemax*) e macaúba (*Acronomia aculeata*)".
- 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, 2014: "Estudo da influência do teor de água no período de indução de biodiesel".
- 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, 2014: "Estudo da influência do antioxidante natural eugenol na estabilidade oxidativa dos biodieseis de soja, canola e milho".
- II Workshop em Microfluídica LNNANO/CNPEM, Campinas, 2012: "Análise colorimétrica de Fe II usando microfluídica em papel: abordagem integradora para iniciação científica júnior"
- 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 2011: "Antocianinas como quelante para detecção e quantificação de alumínio".
- 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2010: "Uso de extratos de antocianinas para detecção e quantificação de metais em solo".

Participação em Bancas

- Membro titular da Banca Examinadora da monografia de trabalho de conclusão de curso de “Mariana Carvalho Vila”, do curso de graduação em Farmácia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNICAMP em 2014.

RESUMO

BIODIESEL: SÍNTESE ETÍLICA E ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura com um álcool, sendo metanol o mais usado. Para tornar o processo de produção de biodiesel independente de produtos fósseis e completamente de origem agrícola, o metanol pode ser substituído por etanol. Entretanto, o etanol atua como agente tensoativo na mistura reacional, promovendo uma dispersão mais estável entre o glicerol (subproduto da reação) e o biodiesel, dificultando a separação dessas duas fases. A proposta de adição de 1 % v/v de água à 60 °C, em relação ao volume total da mistura reacional, causa a imediata separação de fases interrompendo a ação emulsificante do etanol, sem prejudicar as principais propriedades físico-químicas do biodiesel sintetizado. A caracterização dos biodieseis produzidos foi realizada por ressonância magnética nuclear (¹H-RMN) e cromatografia gasosa (GC). ¹H-RMN indicou uma conversão de 96,9 % de triglicerídeos em biodiesel. As composições de ésteres de ácidos graxos dos biodieseis etílico e metílico produzidos determinados por GC são essencialmente os mesmos. Potenciais fontes de óleo para produção de biodiesel, sem que haja competição com o uso da terra para produção de alimento, são as microalgas que são capazes de se multiplicarem rapidamente com alta produtividade de óleo. Os resultados mostram que o período de indução (PI) do biodiesel etílico aumenta de 7,6 h para 31 h quando se utiliza PG e para 67 h usando-se TBHQ, acima do mínimo permitido de 8 h. A adição desses antioxidantes sintéticos ao biodiesel metílico de óleo de microalgas eleva o PI para 28 h com PG e para 62 h com TBHQ, mantendo-se durante o período de tempo estudado de 180 dias. Já a associação com o eugenol, antioxidante natural, aumenta a estabilidade à oxidação do biodiesel de óleo de microalgas, mantendo-os dentro da especificação, em relação ao período de indução, por aproximadamente 30 dias para o derivado metílico e 40 dias para o derivado etílico. Outros estudos relativos à estabilidade oxidativa foram realizados com biodieseis metílico de soja, canola, microalgas e linhaça mostrando que o teor de água entre aproximadamente 190 ppm e 850 ppm não altera significativamente o período de indução. Já a exposição destes biodieseis à radiação UV por 6 horas promove uma aceleração dos processos oxidativos com conseqüente diminuição do PI.

ABSTRACT

BIODIESEL: ETHYL SYNTHESIS AND OXIDATIVE STABILITY

Biodiesel is obtained by the transesterification of vegetable oil (or fat) and alcohol, with methanol being the most used alcohol. Methanol can be replaced by ethanol; however, this alcohol acts as a surfactant in the reaction mixture, promoting a stable dispersion of the glycerol in biodiesel, which hinders the separation of the biodiesel-glycerol phases. In this study, it was found that the addition of 1% v/v water (60 °C) relative to the total volume of the reaction mixture expedites the separation of the phases by interrupting the emulsifying action of ethanol with an immediate separation of glycerol from biodiesel. The characterization of the produced biodiesels was performed using hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and gas chromatography (GC). ¹H-NMR indicated a 96.9% conversion of triglycerides to biodiesel. The fatty acid compositions of the synthesized ethyl and methyl biodiesels determined using GC are essentially the same. Microalgae can be considered a potential source of oil for biodiesel synthesis since this microorganism can grow rapidly in either fresh or salty water, not competing with food production. The results show that ethylic biodiesel increased its IP value from 7,6 hours to 31 hours when using PG, and to 67 hours when using TBHQ, exceeding the minimum accepted IP value. When the antioxidants were added to the methylic biodiesel samples, the IP was raised to 28 hours when using PG, and to 62 hours when using TBHQ. These values were maintained throughout the entire period of study (180 days). The association of microalgae biodiesel with eugenol increases the oxidation stability keeping them exceeding the minimum accepted IP value for approximately 30 days for the methyl derivate and 40 days for ethyl derivate. Other studies on oxidative stability were performed with methyl biodiesel from soybean, colza, microalgae and linseed showing that water content from about 190 ppm to 850 ppm does not significantly affect the induction time. Since these biodiesel exposure to UV radiation for 6 hours promote an acceleration of the oxidative process with a consequent reduction in the induction period.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE FIGURAS	xvii
Capítulo 1. OBJETIVOS	1
Capítulo 2. INTRODUÇÃO	3
2.1. Biodiesel	4
2.2. Aspectos ambientais	5
2.3. Óleos para síntese de biodiesel	6
2.4. Alcoóis para síntese de biodiesel	8
2.5. Degradação de óleo e biodiesel	9
2.6. Parâmetros de qualidade do biodiesel	16
2.6.1 Estabilidade à oxidação	16
2.6.2 Água total	18
2.6.3 Índice de acidez	19
2.6.4 Composição química de óleo e biodiesel por cromatografia gasosa	20
2.6.5 Viscosidade cinemática	21
Capítulo 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. Síntese de biodiesel	23
3.1.1 Síntese de biodiesel metílico	23
3.1.2 Síntese de biodiesel etílico	23
3.2. Métodos analíticos	24
3.2.1 Estabilidade à oxidação	24
3.2.2 Água total	24

3.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	25
3.2.4 Cromatografia gasosa (CG)	25
3.2.5 Índice de acidez	26
3.2.6 Índice de iodo.....	27
3.2.7 Viscosidade cinemática	29
3.2.8 Densidade.....	29
3.3. Preparo de amostras.....	30
3.3.1 Aditivos de biodiesel para aumentar a estabilidade à oxidação	30
3.3.2 Adição de água	31
3.3.3 Exposição de biodiesel à radiação ultravioleta (UV)	31
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Síntese de biodiesel etílico.....	33
4.2. Aditivos de biodiesel.....	38
4.2.1 Efeito do eugenol na estabilidade oxidativa de biodiesel metílico e etílico de microalgas.....	38
4.2.2 Efeito do TBHQ e PG na estabilidade oxidativa de biodiesel metílico e etílico de microalgas.....	41
4.3. Influência do teor de água no período de indução de biodieseis.....	45
4.4. Influência da radiação UV no período de indução de biodieseis	48
4.5. Influência da radiação no período de indução de biodieseis enriquecidos de água	49
Capítulo 5. CONCLUSÕES.....	52
Capítulo 6. PERSPECTIVAS.....	54
Capítulo 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

ABREVIATURAS

μL – microlitro

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CG – cromatografia gasosa

DAG – diacilgliceróis

EE – éster etílico

EM – éster metílico

g – grama

L – litro

MAG – monoacilgliceróis

mL – mililitro

NC – nível de confiança

PEFF – ponto de entupimento de filtro a frio

PG – galato de propila

PI – período de indução: definido como o tempo necessário para que se iniciem os processos de oxidação, com formação de compostos voláteis de baixa massa molar.

RMN – ressonância magnética nuclear

TAG – triacilgliceróis

TBHQ – terc-butilhidroquinona

UV – ultravioleta

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Substâncias adicionadas ao biodiesel e suas concentrações.....	34
Tabela 2. Resultados obtidos de porcentagem de conversão molar de óleo em biodiesel, a partir dos espectros de RMN- ¹ H.....	42
Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de soja, biodiesel etílico e biodiesel metílico	43
Tabela 4. Dados das propriedades físico-químicas medidas para os biodieseis produzidos	44
Tabela 5. Teores de água e período de indução de biodieseis de canola, soja, linhaça e microalgas	52
Tabela 6. Valores de <i>t</i> pareados de <i>Student</i> para comparação dos períodos de indução de biodieseis pós-purificação com aqueles acrescidos de água. $t_{\text{tabelado}} = 2,45$; graus de liberdade = 6; NC = 95%	53
Tabela 7. Valores de período de indução em horas para biodieseis de canola, soja, linhaça e microalgas antes e após irradiação com UV	55
Tabela 8. Valores de <i>t</i> pareados de <i>Student</i> para comparação dos períodos de indução de biodieseis pós-purificação e os que ficaram expostos à radiação UV. $t_{\text{tabelado}} = 2,57$; graus de liberdade = 5; NC = 95%	55
Tabela 9. Período de indução de biodieseis de canola, soja, linhaça e microalgas acrescidos de água e submetidos à radiação UV.....	56
Tabela 10. Valores de <i>t</i> pareados de <i>Student</i> para comparação dos períodos de indução de biodieseis pós-purificação sem acréscimo de água e os acrescidos de água, submetidos ambos à radiação UV. $t_{\text{tabelado}} = 2,78$; graus de liberdade = 5; NC = 95%	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) formando glicerol e uma mistura de ésteres monoalquílicos. R^1 , R^2 , R^3 são diferentes cadeias longas de carbonos; R^4 é uma cadeia curta de um radical alquila.....	7
Figura 2. Processos de degradação de ésteres, representado por um TAG, e seus produtos.....	13
Figura 3. Gráfico representando a variação da concentração das substâncias envolvidas nas três principais fases dos processos oxidativos do biodiesel (Christensen e McCormick, 2014).	15
Figura 4. Mecanismo radicalar de iniciação do processo de auto-oxidação para o linoleato com formação de radicais peróxidos	16
Figura 5. Etapa de propagação da auto-oxidação com conversão dos radicais peróxidos em hidroperóxidos com abstração de átomo de hidrogênio de outro éster com formação de um novo radical alquila.	17
Figura 6. Decomposição de um hidroperóxido para formação de produtos de oxidação de secundária	18
Figura 7. Esquema de funcionamento de um equipamento Rancimat para medida da estabilidade à oxidação de óleos e biodiesel.....	20
Figura 8. Gráfico de condutividade em função do tempo para determinação do PI pelo método Rancimat	20
Figura 9. Gráfico do pH da solução em função do volume de NaOH adicionado, na determinação do índice de acidez segundo o método de Aricetti e Tubino (2013). EP1 = ponto final.	30

Figura 10. Determinação do índice de iodo segundo o método de Wijs potenciométrico: gráfico do potencial, em mV, versus o volume de solução de tiosulfato de sódio adicionada. EP1= ponto final.....	32
Figura 11. Espectros de RMN- ¹ H: (a) do óleo de soja; (b) da mistura reacional após a primeira etapa reacional e separação de fases; (c) da mistura reacional após a segunda etapa reacional, separação de fases e 1 h de estufa; e (d) do biodiesel após purificação final em resina	40
Figura 12. Fórmula estrutural do eugenol utilizado neste trabalho como aditivo para biodiesel	45
Figura 13. Variação do PI do óleo e dos biodieseis metílico e etílico de microalgas isentos e aditivados com eugenol em função do tempo de estocagem, à temperatura ambiente e sob abrigo da luz	46
Figura 14. Mecanismo de regeneração dos radicais formados no período de iniciação dos processos oxidativos pelo antioxidante fenólico	47
Figura 15. Estruturas do radical fenoxil estabilizado por ressonância	47
Figura 16. Fórmulas estruturais do TBHQ e do PG utilizados neste trabalho como aditivos para biodiesel	48
Figura 17. Variação do PI dos biodieseis metílico e etílico de microalgas isentos e aditivados com TBHQ e PG em função do tempo de estocagem, à temperatura ambiente e sob abrigo da luz	49
Figura 18. Equilíbrio de óxido redução da hidroquinona, que envolve a perda de dois elétrons e dois prótons para formação de <i>para</i> -benzoquinona.....	50
Figura 19. Estruturas de ressonância das semiquinonas formadas pela abstração de um hidrogênio do TBHQ pelo radical peróxido ROO·	50
Figura 20. Reação da semiquinona para formar uma estrutura mais estável, <i>a</i> <i>para</i> -benzoquinona.....	51
Figura 21. Variação do período de indução de biodieseis de soja, canola, linhaça e microalgas com a adição de água ao produto final	54

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivos principais:

- ✓ Propor um procedimento rápido e eficiente para separar o biodiesel etílico do glicerol, que é subproduto da reação de transesterificação, já que este é o ponto crítico na síntese deste biocombustível por rota etílica.

- ✓ Estudar os processos oxidativos de biodieseis metílico e etílico de microalgas pela medição do período de indução, por ser uma fonte promissora e de grande potencial para produção de biodiesel.

- ✓ Investigação dos efeitos de aditivos natural (eugenol) e sintéticos (TBHQ e PG) na estabilidade oxidativa dos biodieseis metílicos e etílicos sintetizados provenientes de óleo de microalgas.

- ✓ Avaliar a influência do teor de água residual total e da radiação UV no período de indução de biodieseis metílicos de soja, canola, linhaça e microalgas. Os biodieseis de soja e canola são os mais produzidos mundialmente e o de linhaça foi utilizado por ser composto majoritariamente por ésteres insaturados e por isso ser mais suscetível aos processos oxidativos.

CAPÍTULO 2
INTRODUÇÃO

2.1. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível alternativo ao diesel de petróleo, sendo composto por uma mistura de ésteres monoalquílicos provenientes de glicerídeos de óleos vegetais e de gordura animal (Yang *et al.*, 2013). O biodiesel pode ser produzido pela reação de transesterificação de gorduras e de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta na presença de catalisador, como mostrado na Figura 1 (Demirbas, 2003; Lôbo e Ferreira, 2009). A reação de transesterificação acontece numa sequência de três reações consecutivas e reversíveis onde os triacilgliceróis (TAG) são convertidos nos intermediários diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG) para formação de ésteres monoalquílicos (Bajpai e Tyagi, 2006).

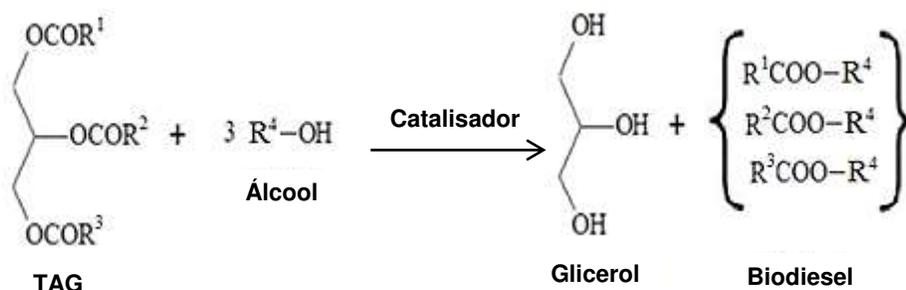


Figura 1. Reação de transesterificação de triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) formando glicerol e uma mistura de ésteres monoalquílicos. R¹, R², R³ são diferentes cadeias longas de carbonos; R⁴ é uma cadeia curta de um radical alquila.

O biodiesel possui propriedades semelhantes às do diesel de petróleo (Atabani *et al.*, 2012 e Schuchardt *et al.*, 2008). Suas misturas com diesel podem ser utilizadas em motores a diesel sem a necessidade de modificações, apresentando algumas vantagens: é proveniente de matérias-primas renováveis, é biodegradável e não tóxico, possui alto ponto de fulgor conferindo manuseio e armazenamento mais seguros, causa menor impacto ambiental com menor nível de emissão de poluentes (Leung *et al.*, 2006; Knothe 2006; Aricetti e Tubino, 2013). O teor de biodiesel na mistura com diesel vem aumentando gradativamente no Brasil e desde novembro de 2014, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), determinou que todo óleo diesel comercializado no Brasil contenha 7 % de biodiesel.

2.2. Aspectos ambientais

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos não renováveis e tendem a se esgotar. No setor de transportes, destaca-se a grande demanda por óleo diesel, um combustível poluente causador de graves problemas ambientais. O BEN 2015 (Balanço Energético Nacional), mostra que o diesel corresponde à 45,2 % de todo o combustível utilizado no setor de transportes com crescimento de 1,4 % em relação ao ano anterior.

Neste panorama, surge a necessidade da busca de fontes de energia que possam suprir as necessidades antrópicas e que sejam ambientalmente amigáveis, atendendo algumas exigências da química verde.

O diesel é composto por uma mistura de alcanos, hidrocarbonetos aromáticos com cadeias entre 10 e 15 átomos de carbono, compostos olefínicos e sulfurados (Demain, 2009; Campos e Leontsinis, 1989; Altiparmak *et al.*, 2007). Portanto, sua combustão leva à formação de óxidos de enxofre que se acumulam na atmosfera causando impactos ambientais.

Uma grande vantagem do biodiesel é a isenção desses compostos sulfurosos, porém o biodiesel causa a emissão de compostos nitrogenados, cerca de 12,1 % a mais em relação ao diesel, que também são prejudiciais ao ambiente (He *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 1996).

O biodiesel atende alguns quesitos da química verde: é biodegradável; é originado de fontes renováveis; emite menor quantidade de gases poluentes; seu principal subproduto, o glicerol, tem aplicação industrial e pode ser reaproveitado. No que se refere, porém, aos métodos de análises laboratoriais para controle de qualidade, ainda muitos fazem uso de solventes e de reagentes tóxicos. Trabalhos estão sendo realizados no nosso grupo de pesquisas no sentido de adaptar métodos já existentes e de desenvolver novos métodos alternativos que façam uso de materiais menos tóxicos, atendendo os princípios da química verde. Veja-se, por exemplo, em Aricetti e Tubino (2010).

2.3. Óleos para síntese de biodiesel

Quimicamente, óleos e gorduras de origem vegetal e animal são constituídos principalmente por triglicérides que são moléculas compostas por diferentes tipos de ácidos graxos esterificados com glicerol, apresentando cadeias tipicamente entre 8 e 24 átomos de carbono, com diferentes quantidades e posições de duplas ligações (Geris *et al.*, 2007; Lang *et al.*, 2001; Costa Neto e Rossi, 2000).

As propriedades físico-químicas dos triglicérides se refletem nas propriedades físico-químicas do respectivo biodiesel. Elas dependem do número de átomos de carbono e do número de insaturações presentes na cadeia carbônica e também do número total e da posição de carbonos alílicos e bisalílicos, que são adjacentes às ligações duplas (Joshi *et al.*, 2013; Serrano *et al.*, 2014).

No Brasil, das matérias-primas que foram utilizadas para fazer biodiesel em 2014, 75,2 % foi óleo de soja; 20,9 % de gordura bovina e 1,3 % de óleo de algodão (Ministério de Minas e Energia, 2014). Os óleos mais utilizados mundialmente para produção de biodiesel são de soja, canola e milho (Ferrari e Souza, 2009). Porém, a utilização desses óleos pode aumentar a competição entre a produção de alimentos e do combustível, elevando os custos da produção (Mata *et al.*, 2010; Silva e Freitas, 2008) já que cerca de 70 % a 88 % do custo final do biodiesel é devido aos custos da matéria-prima (Dabdoub e Bronzel, 2009). Uma alternativa à utilização de óleos de alto valor comercial destinados à alimentação é a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo que são consideradas de baixa qualidade devido ao alto e variável conteúdo de ácidos graxos livres como, por exemplo, óleos utilizados em processos de fritura e óleos vegetais brutos (não refinados). Além disso, o uso desse tipo de fontes alternativas pode beneficiar pequenas comunidades rurais e mesmo urbanas, proporcionando emprego e renda em regiões menos favorecidas (Dabdoub e Bronzel, 2009).

Em contraposição à redução de custos, a utilização destas matérias-primas de menor valor pode não ser adequada aos processos tradicionais de transesterificação alcalina, sendo necessária a implementação de uma etapa adicional de purificação por meio de refino

químico ou físico, exigindo investimentos adicionais em instalações industriais (Dabdoub e Bronzel, 2009; Conceição *et al.*, 2015).

Neste contexto, microalgas surgem como potencial fonte de óleo para produção de biodiesel por crescerem rapidamente em água doce ou salgada, não competindo assim com outras culturas pelo uso da terra, que poderiam ser destinadas apenas para culturas destinadas à alimentação (Chen *et al.*, 2011; Nautiyal *et al.*, 2014).

Outra grande vantagem do cultivo de microalgas é que elas podem acumular até cerca de 50 a 70 % de lipídio por massa seca, com maiores rendimentos por área de cultivo quando comparados com culturas terrestres (Chen *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2014). Além disso, o cultivo de algas é menos sujeito à dependência de variações sazonais (Pereira *et al.*, 2014).

Para o cultivo autótrofo de microalgas é necessário disponibilidade de CO₂ como fonte de carbono e macronutrientes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), além de micronutrientes (metais) disponíveis no meio de cultura (Franco *et al.*, 2013). Estudos apontam a potencialidade do uso da vinhaça (resíduo da fermentação em usinas de cana de açúcar, rico em NPK e matéria orgânica) como fonte de nutrientes para o crescimento e multiplicação de microalgas (Oliveira, 2011). Um aspecto bastante positivo é a possibilidade de fixação do CO₂ resultante de processos industriais, o que representa uma forma de abrandar os efeitos das emissões desse gás de efeito estufa. Portanto, é interessante o cultivo de microalgas em proximidade a usinas sucroalcooleiras pela grande oferta de CO₂ atmosférico e nutrientes provenientes da vinhaça (Franco *et al.*, 2013).

O cultivo de microalgas pode ser feito em tanques abertos que utilizam luz solar e CO₂ atmosférico como fontes de energia para o crescimento. Este tipo de cultivo apresenta baixos custos de instalação e manutenção, necessitando de espécies adequadas que se adaptam às condições ambientais. Entretanto, tanques abertos perdem água por evaporação e são suscetíveis a contaminações externas de espécies indesejadas que podem causar uma diminuição da produtividade e rendimentos (Franco *et al.*, 2013).

O cultivo em tanques fechados ou fotobiorreatores pode proporcionar maior produtividade em relação aos abertos por possibilitar um maior controle da cultura. Porém, os

custos de implementação e operação desse tipo de cultivo são maiores, o que aumenta os custos de produção, inviabilizando, por enquanto, a utilização desta matéria-prima para síntese de biodiesel. Há a expectativa de que o melhoramento genético de espécies propicie o cultivo em larga escala, com alta produtividade e conseqüente redução dos custos.

2.4. Alcoóis para síntese de biodiesel

Dentre os alcoóis utilizados na reação de transesterificação, o metanol é o reagente mais usado na produção mundial de biodiesel por ser altamente reativo, gerando rendimentos satisfatórios com menores quantidades, em temperatura mais baixa e menor tempo de reação, em relação aos outros alcoóis como o etanol e o propanol (Demirbas, 2003; Lôbo e Ferreira, 2009). Porém, o metanol apresenta a desvantagem de ter origem fóssil e no caso do Brasil, a produção de biodiesel fica fortemente dependente da importação deste reagente (Urioste *et al.*, 2008)

No Brasil, o etanol apresenta-se como uma alternativa promissora para substituição do metanol por ter uma produção consolidada em larga escala. Além disso, a expectativa é de que a produção de etanol de cana-de-açúcar possa aumentar sua produção, em princípio, entre 30 e 40 % para uma mesma área plantada, com o aproveitamento do bagaço e da palha, conhecido como etanol de segunda geração (Pacheco, 2011). Levando em consideração esses fatores, o etanol pode ser competitivo com o metanol em relação aos custos, além de apresentar vantagens de ordem ambiental.

O etanol também possui menor toxidez, manuseio mais seguro e confere ao biodiesel vantagens como a de ser um produto obtido através de biomassa, podendo torná-lo um produto completamente agrícola e independente do petróleo. O biodiesel etílico possui maior lubricidade e maior número de cetano em relação ao metílico, isso significa menor desgaste das superfícies metálicas e tempo curto de ignição (Ferrari *et al.*, 2005)

Em contrapartida, o etanol promove uma dispersão mais estável entre os ésteres etílicos e o glicerol, dificultando a separação de fases e a obtenção de biodiesel com alta pureza (Lôbo e Ferreira 2009).

Há algumas propostas na literatura para facilitar a separação entre as duas fases quando utilizado o etanol, como por exemplo, realizar a reação a partir de uma mistura de metanol:etanol (20:80% m/m), adicionar glicerol de grau analítico após o término da reação, centrifugar a mistura reacional, ou aguardar longos períodos para ocorrer a decantação (Ferrari *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2014)

Outros autores relataram que o glicerol disperso na solução de biodiesel-etanol provoca deslocamento da reação para a formação dos reagentes, ou seja, triglicilgliceróis e álcool, diminuindo o rendimento da síntese (Krisnamgkura e Simamaharnnop 1992). Outra desvantagem da rota etílica é a necessidade de um excesso muito maior do álcool, devido sua menor reatividade, com uma razão etanol:óleo variando tipicamente entre 9:1 e 12:1 contra 6:1 para a rota metílica (Lôbo e Ferreira, 2009; Conceição *et al.*, 2015; Krisnamgkura e Simamaharnnop, 1992).

2.5. Degradação de óleo e biodiesel

Em função de sua estrutura química, tanto o óleo quanto o biodiesel, degradam-se com o tempo devido à ocorrência de reações de oxidação, hidrólise e de atividade microbiana, com alterações de suas propriedades físico-químicas.

A estabilidade à oxidação é o resultado da quantidade e da posição de duplas ligações dos ácidos graxos que compõe seus ésteres, presença de anti e pró-oxidantes, condições de estocagem como temperatura, presença de radiação eletromagnética e concentração de oxigênio, processo de produção, etc. (Serrano *et al.*, 2014).

Reações de hidrólise podem ocorrer em consequência da umidade ambiental e residual ou pela presença de água nos tanques de estocagem, com consequente aumento da acidez. A degradação microbiana pode dar-se através da contaminação microbiológica advinda de partículas de poeira e de ambientes de armazenagem contaminados. Já as reações de oxidação ocorrem em função de vários fatores, podendo incluir a combinação de triglicilgliceróis com elevado nível de ácidos graxos insaturados com exposição à luz, altas temperatura, presença de metais e exposição ao oxigênio (Knothe, 2007; Borsato *et al.*, 2012).

A Figura 2 mostra a degradação hidrolítica que pode ser provocada pela água e a rancidez oxidativa que ocorre na presença de oxigênio em ésteres, neste caso, um TAG.

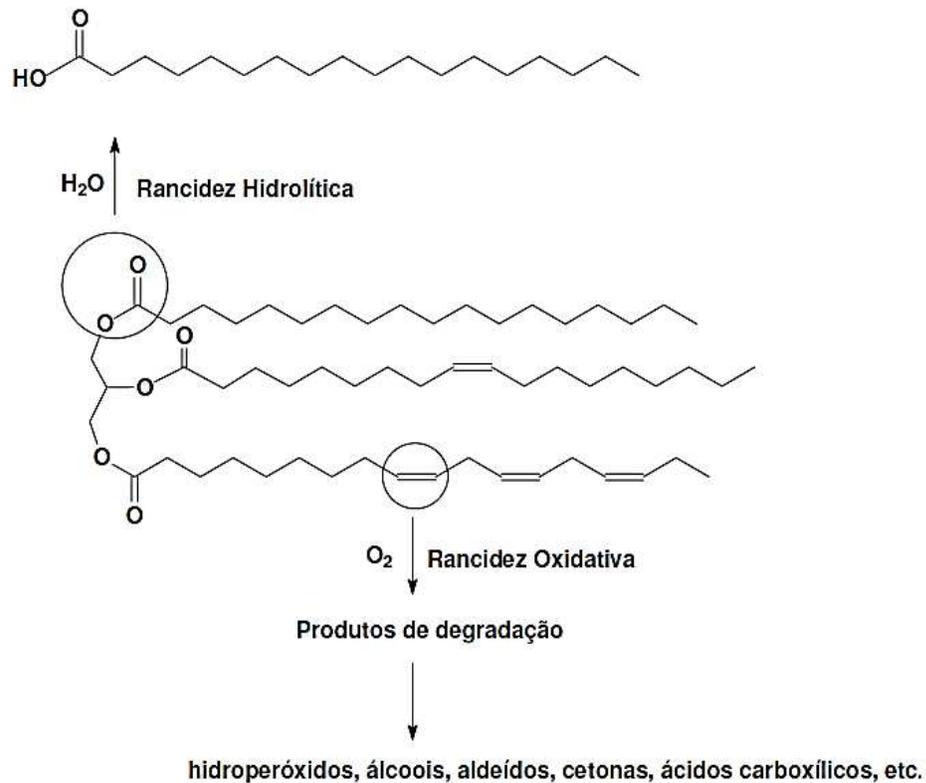


Figura 2. Processos de degradação lipídica, representado por um TAG, e seus produtos.

A oxidação do biodiesel ocorre principalmente através de dois processos denominados auto-oxidação e foto-oxidação. A auto-oxidação é a maior causa de oxidação do biodiesel e envolve a formação de radicais livres, podendo ser sumarizada em três etapas denominadas iniciação, propagação e terminação (Yaakob *et al.*, 2014). O segundo tipo de oxidação que os biodieseis podem sofrer é a foto-oxidação. Considera-se que o biodiesel é menos afetado por este tipo de oxidação, no entanto, radicais livres iniciadores da auto-oxidação podem ser formados como resultados de reações de fotooxidação.

A auto-oxidação é um fenômeno bastante complexo de reações radicalares capazes de se auto propagarem. Elas dependem de ações catalíticas externas como temperatura, íons metálicos, radicais livres e pH. Nas três etapas do processo de oxidação, ou seja, a iniciação, propagação e a terminação, é possível distinguir três fases (Figura 3) (Silva *et al.*, 1999):

1. Consumo dos substratos de oxidação: oxigênio e ésteres insaturados;
2. Aparecimento dos produtos primários de oxidação: peróxidos e hidroperóxidos;
3. Aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos hidroperóxidos: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.

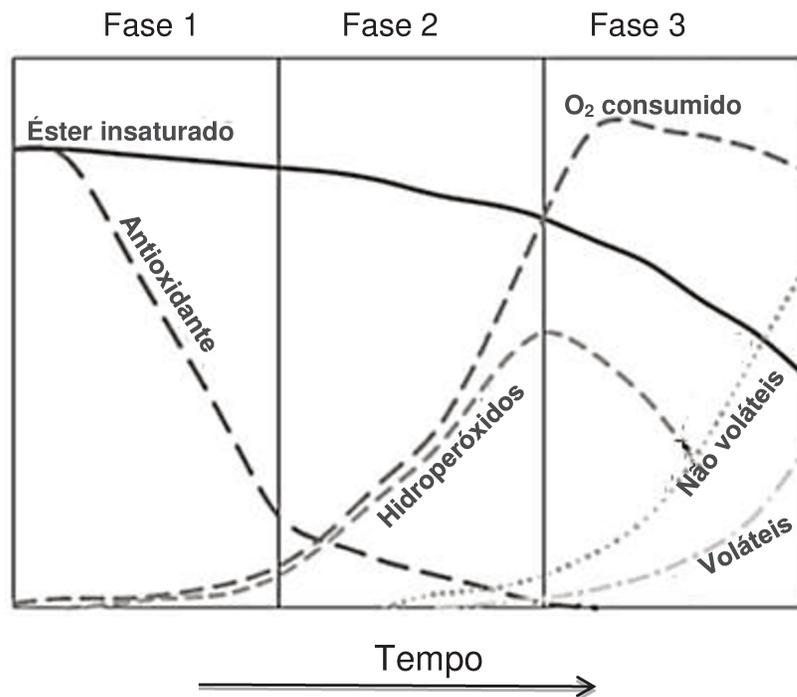


Figura 3. Gráfico representando a variação da concentração das substâncias envolvidas nas três principais fases dos processos oxidativos do biodiesel (Christensen e McCormick, 2014).

No processo de iniciação da auto-oxidação ocorre a abstração de um hidrogênio alílico ou mais facilmente de um hidrogênio bisalílico, para produzir um radical híbrido que reage com o oxigênio atmosférico produzindo uma mistura de dois dienos conjugados chamados de peróxidos, como mostrado no exemplo da Figura 4 para o linoleato. Esse primeiro processo é favorecido pela presença de luz e calor. (Farmer *et al.*, 1942; Frankel *et al.*, 2005).

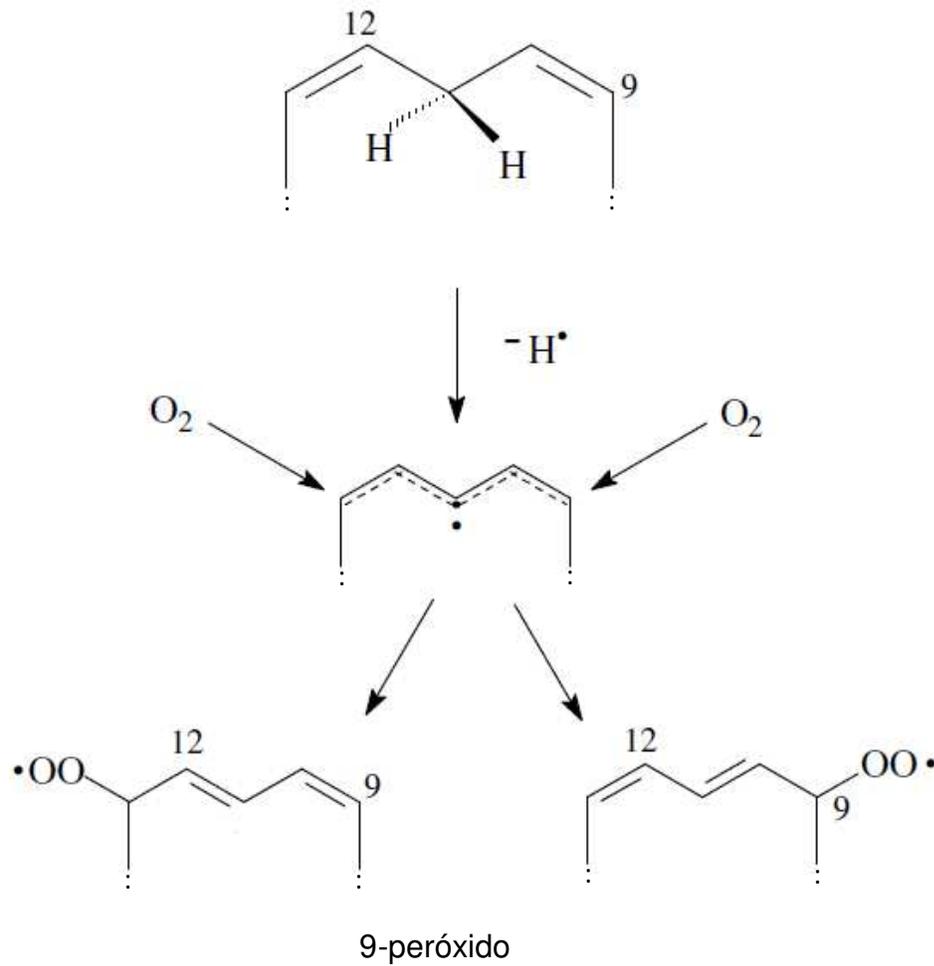


Figura 4. Mecanismo radicalar de iniciação do processo de auto-oxidação para o linoleato com formação de radicais peróxidos.

O radical peróxido formado abstrai um átomo de hidrogênio de outra molécula de éster para originar um hidroperóxido (produto de oxidação primária) e um novo radical alquil que irá atuar como propagador da reação, resultando em um processo autocatalítico chamado de propagação da reação de auto-oxidação (Figura 5) (Farmer *et al.*, 1942; Frankel *et al.*, 2005).

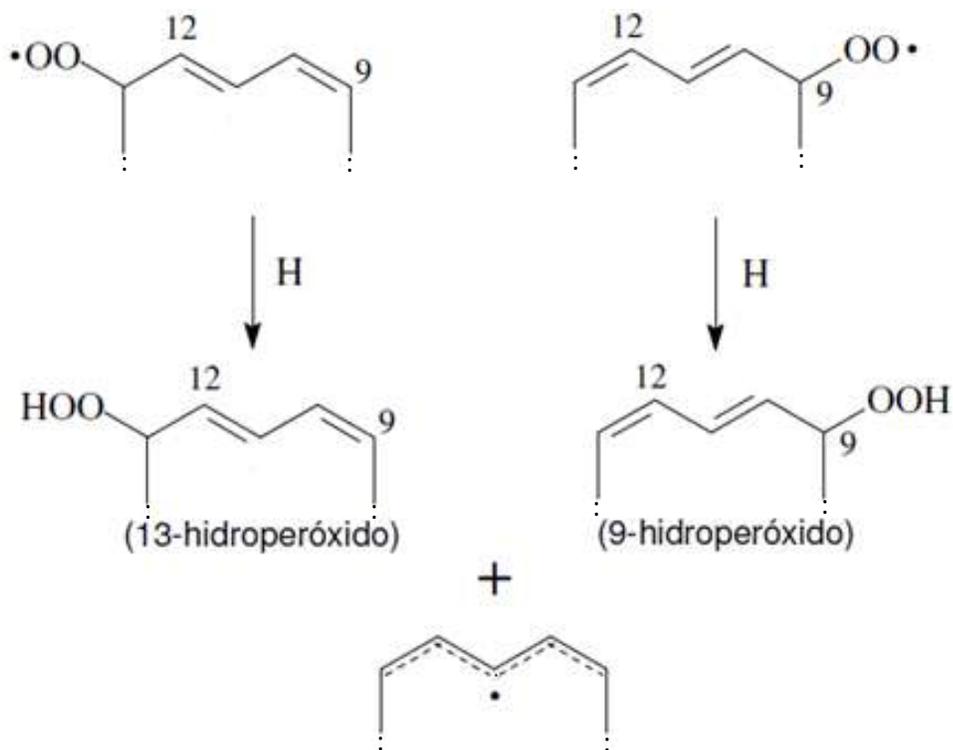


Figura 5. Etapa de propagação da auto-oxidação com conversão dos radicais peróxidos em hidroperóxidos com abstração de átomo de hidrogênio de outro éster com formação de um novo radical alquil.

Os hidroperóxidos se decompõem para formar os produtos de oxidação secundária como hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos carboxílicos, etc. A Figura 6 mostra um possível mecanismo de formação desses compostos de degradação secundária, dentre outros possíveis (Silva *et al.*, 1999).

A etapa de finalização da auto-oxidação consiste na reação de radicais para formação de produtos estáveis na forma de dímeros e polímeros (Ferrari, 1998).

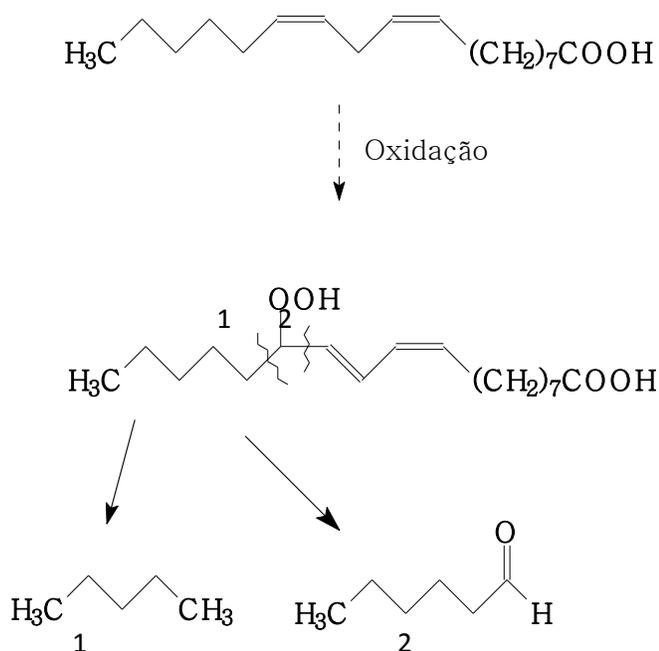


Figura 6. Possível rota de decomposição de um hidroperóxido para formação de produtos de oxidação de secundária.

Após o biodiesel sofrer processos oxidativos, ocorrem mudanças de suas propriedades físico-químicas como índice de acidez, densidade, viscosidade e índice de iodo com formação de sedimentos e de goma que provocam entupimento, deposição na câmara de combustão do motor e mau funcionamento de vários componentes do sistema de combustível (Joshi *et al.*, 2013).

Normalmente, os óleos vegetais possuem componentes naturais com capacidade antioxidante como, por exemplo, tocoferóis. No entanto, no processo de obtenção e purificação do biodiesel estas substâncias são removidas e/ou degradadas. Assim, umas das formas mais empregadas de se evitar os problemas da oxidação é a adição de substâncias químicas com capacidade antioxidante, visando à manutenção da qualidade do biodiesel (Knothe, 2007; Galvan *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2013; Serrano *et al.*, 2013).

Esses aditivos possuem características antioxidantes que tem o objetivo de aumentar o período de indução do biodiesel e de suas blendas com diesel por inibir ou retardar os processos oxidativos (Joshi *et al.*, 2012). Antioxidantes primários são compostos fenólicos que

promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, interrompendo a reação em cadeia. A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um átomo de hidrogênio ao radical livre, regenerando, assim, a molécula do éster e interrompendo o mecanismo de oxidação por formação de radicais livres (Borsato *et al.*, 2012; Galvan *et al.*, 2014).

2.6. Parâmetros de qualidade do biodiesel

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece parâmetros de qualidade para o biodiesel e normas para as análises físicas e químicas, dentre elas destacam-se:

2.6.1 Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação expressa a suscetibilidade do biodiesel à oxidação sob condições induzidas de oxidação, como exposição ao ar e temperatura elevada, e pode ser mensurada por meio do período de indução (PI). O PI é definido como o tempo necessário para que se iniciem os processos de oxidação, com formação de compostos voláteis de baixa massa molar (tipicamente ácidos carboxílicos ou compostos dissociáveis em água) que aumentam a condutividade de uma cela contendo água (Dantas *et al.*, 2011). A Figura 7 mostra detalhes do funcionamento de um aparelho Rancimat usado para medir o PI de óleos e biodiesel. A ANP determina para biodiesel um PI mínimo de 8 h, em determinação feita à 110 °C, com fluxo de ar de 10 L h⁻¹, seguindo-se a norma EN 14112.

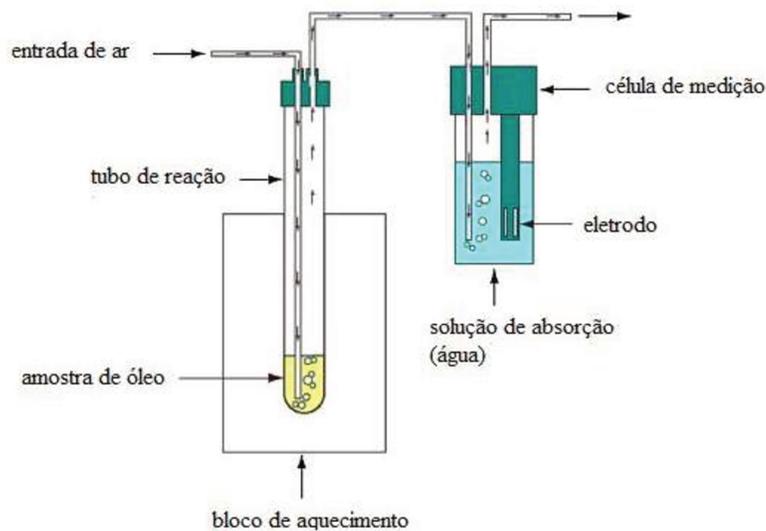


Figura 7. Esquema de funcionamento de um equipamento Rancimat para medida da estabilidade à oxidação de óleos e biodiesel.

A condutividade da água é medida continuamente, obtendo-se um gráfico semelhante ao mostrado na Figura 8. O PI é definido como o tempo necessário para atingir um ponto crítico de oxidação, correspondente à fase de iniciação dos processos oxidativos. A partir deste ponto tem-se uma aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo gerando aumento rápido da condutividade da água (Silva *et al.*, 1999).

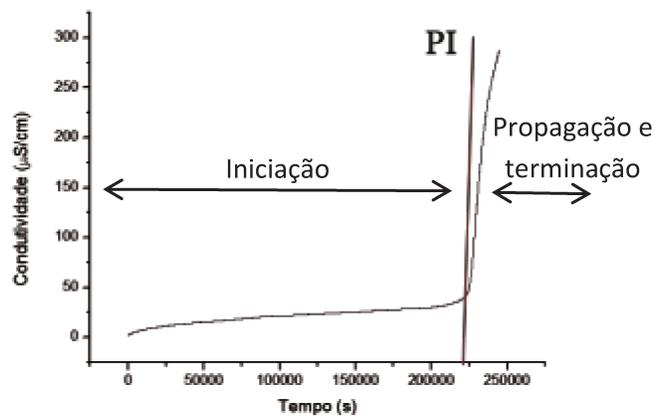


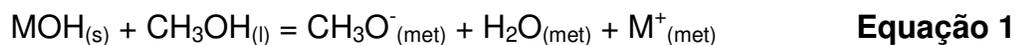
Figura 8. Gráfico de condutividade em função do tempo para determinação do PI pelo método Rancimat.

O PI é um fator importante, pois é um indicador do tempo em que um biodiesel pode ser estocado sem que haja alterações de suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, aumento do índice de acidez e viscosidade (Bondioli *et al.*, 1995). Essa propriedade é reflexo da composição molecular do biodiesel no que diz respeito à quantidade de insaturações: de modo geral, o PI do biodiesel diminui quando se aumenta a quantidade de compostos multi-insaturados.

2.6.2 Água total

A presença de água pode ser prejudicial tanto no meio reacional, no momento da síntese do biodiesel, quanto no produto final.

No meio reacional, a presença de água, com o catalisador e o TAG leva à formação de sabão, com conseqüente formação de emulsões que dificultam a separação do glicerol do biodiesel. O processo de formação de sabão é mais pronunciado quando se utiliza hidróxidos de metais alcalinos como catalisadores, devido à formação de água a partir de reações laterais entre o álcool e o hidróxido do metal alcalino, geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, como mostrado na Equação 1. A utilização de alcoóxidos como catalisadores diminui a possibilidade de formação de sabão (Bastos e Tubino, 2014).



A literatura indica que a presença de água no biodiesel leva à oxidação hidrolítica, com formação de ácidos carboxílicos, e ao surgimento de condições favoráveis de crescimento microbiano que causam aumento dos processos de oxidação e corrosão de tanques de estocagem (Monteiro *et al.*, 2008). Apesar disso, Bondioli *et al.* (1995) mostram em seus experimentos que a presença de água em biodiesel, em concentrações que variam entre 0,1 e 1,0 % (m/m), não alterou significativamente o valor de índice de acidez por um período de 180 dias de armazenamento em temperatura de 20 °C.

Estudos de Leung *et al.* (2006) e Bondioli *et al.* (1995) também mostram que o teor de ésteres e o índice de acidez do biodiesel pouco se alteram devido à presença de água no período de armazenamento de aproximadamente 50 semanas. Isso mostra que a água presente no biodiesel é um fator que promove sua degradação devido à hidrólise, sendo seu efeito muito menor do que os outros fatores estudados como oxigênio e temperaturas elevadas.

A ANP adota o método Karl Fischer coulométrico para determinação da água total em biodiesel e estabelece um limite máximo de 200 ppm, podendo exceder em 50 ppm para produtores e 150 ppm para distribuidores.

2.6.3 Índice de acidez

A acidez de óleos e de biodiesel está relacionada, principalmente, com a presença de ácidos graxos livres (Bouaid *et al.*, 2009). No biodiesel, estes ácidos carboxílicos são provenientes do óleo de origem e estão presentes por causa de ineficientes processos de purificação pós-síntese ou devido à degradação dos ésteres pelos processos de oxidação (Bondioli *et al.*, 2003). Altos índices de acidez podem levar à corrosão dos sistemas do motor e dos tanques de estocagem (Wang *et al.*, 2008). A ANP estabelece um limite máximo de índice de acidez de 0,5 mg KOH/g de biodiesel.

O índice de acidez do óleo que se pretende sintetizar biodiesel deve ser um dos primeiros parâmetros a ser avaliado, pois óleos com altos índices de acidez inviabilizam a síntese direta por catálise alcalina por inativação do catalisador ou causam baixos rendimentos (Pereira, *et al.*, 2014; Dabdoub e Bronzel, 2009).

A determinação do índice de acidez é baseada em procedimento de titulação ácido-base que consiste na adição de um titulante na amostra até que a reação entre os dois se complete, ou seja, ocorra a neutralização entre o ácido e a base. Neste caso, o titulante é uma base que é adicionada à amostra de biodiesel até que o ponto final da reação seja detectado visualmente ou por medidas instrumentais.

2.6.4 Composição química de óleo e de biodiesel por cromatografia gasosa

Previamente à síntese do biodiesel, a análise cromatográfica do óleo para determinação da composição química de ésteres de ácidos graxos se torna de fundamental importância, pois sua composição traz informações a cerca de quaisquer variáveis que refletirá nas propriedades físicas e químicas do biocombustível (Dabdoub e Bronzel, 2009). Desta forma, é possível prever o comportamento e algumas propriedades do biodiesel como: índice de iodo, estimativa da estabilidade oxidativa, índice de cetano e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), considerando que a composição em ésteres de ácidos graxos não varia muito do óleo para o biodiesel (Dabdoub e Bronzel, 2009; Demirbas 2008).

A análise cromatográfica do biodiesel também nos traz informações importantes como as relatadas por Park *et al.* (2008) que conseguiram uma correlação entre a fração de ésteres poli-insaturados com o período de indução, expressa pela Equação 2.

$$PI = 49,0 [POLIINS]^{-0,50} \quad \text{Equação 2}$$

onde [POLIINS] é a concentração de ésteres poli-insaturados expresso em % mássica e válida para a faixa $1,2 \leq [POLIINS] \leq 61,3$.

Serrano *et al.* (2014) conseguiram uma correlação entre a composição química dos ésteres com o PEFF, pela Equação 3.

$$PEFF = - 0,12 [SAT_{C4-C14}] + 0,47 [SAT_{C16-C24}] - 0,14 [INST] \quad \text{Equação 3}$$

onde [SAT_{C4-C14}], [SAT_{C16-C24}] e [INST] são as concentrações mássicas de ésteres de cadeias saturadas curtas até 14 átomos de carbono, ésteres saturados de cadeias longas e ésteres insaturados, respectivamente, nos intervalos de $0 < [SAT_{C4-C14}] \leq 81,1$; $7,4 \leq [SAT_{C16-C24}] \leq 44,4$ e $7,1 \leq [INST] \leq 92,2$.

Em relação ao índice de iodo, quanto maior a concentração mássica de ésteres monoinsaturados e poli-insaturados, maior deverá ser o índice de iodo. Já para o índice de cetano, quanto maior a cadeia e mais saturado for o éster, maior o índice de cetano que está relacionado ao tempo de atraso na ignição, quanto maior o índice de cetano, mais curto será o tempo de ignição.

2.6.5 Viscosidade cinemática

A viscosidade é a medida da fricção interna ou resistência de um líquido ao escoamento. A viscosidade é uma das propriedades mais importantes do biodiesel e esta relacionada com a operação de injeção do combustível. Em baixas temperaturas, há um aumento da viscosidade impactando na fluidez o que leva à baixa nebulização e provoca a operação menos acurada dos injetores de combustível (Demirbas, 2008).

A reação de transesterificação diminui a viscosidade original do óleo de valores tipicamente entre 23,2 e 53,0 mm² s⁻¹ para valores entre 3,0 e 6,0 mm² s⁻¹ para o biodiesel. Devido a esta grande variação na viscosidade do óleo para o biodiesel, este parâmetro pode ser usado para acompanhar o processo de conversão de óleo em ésteres monoalquílicos na síntese do biodiesel e avaliar a qualidade do biocombustível durante seu armazenamento, pois esta é uma das propriedades mais diretamente ligada com a variação da composição química (Knothe *et al.*, 2006).

CAPÍTULO 3
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntese de biodiesel

3.1.1 Síntese de biodiesel metílico

A rota metílica foi realizada em duas etapas: na primeira foi adicionado ao óleo refinado (soja, canola, milho, microalgas) 16 % (m/m) de metanol *Synth* (Brasil, Diadema-SP) e 0,56 % (m/m) de solução de metóxido de sódio *Vetec* (Brasil, Rio de Janeiro-RJ) 30% (m/m) em metanol como catalisador da reação de transesterificação, porcentagens em relação à massa inicial de óleo. A mistura foi mantida sob agitação mecânica (*Corning*) de 900 rpm, à 60 °C e refluxo por 1 hora. Os óleos de soja, canola e milho foram adquiridos em supermercado e o óleo de microalgas foi gentilmente doado pelo Dr. Fábio Batista do laboratório EXTRAE-DEA (extração, termodinâmica aplicada e equilíbrio) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Após esse período, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para decantação do glicerol. A fase inferior (glicerol) foi retirada e prosseguiu-se a segunda etapa da reação, sob as mesmas condições de agitação, temperatura, tempo e refluxo, com adição de mais 4 % (m/m) de metanol e 0,14 % (m/m) de solução metanólica de metóxido de sódio 30 % (m/m), porcentagens em massa referentes à massa inicial de óleo.

Na sequência, o biodiesel foi lavado com 5 porções de 50 mL de água à 60 °C, seguido de decantação para a retirada da água com as impurezas. Ao final, foi seco em estufa à 100 °C por 1 hora e purificado por percolação em coluna empacotada com resina de troca iônica *Amberlite BD10 DRY*, aproximadamente 180 g de resina por litro de biodiesel, com vazão aproximada de 4 mL min⁻¹.

3.1.2 Síntese de biodiesel etílico

A síntese de biodiesel etílico requer um excesso maior de álcool, por esse ser menos reativo em relação ao metanol. Por esse motivo, foi utilizado 60 % (m/m) de etanol *Dinâmica* (Brasil, Diadema-SP) em relação à massa de óleo.

O procedimento de síntese do biodiesel etílico foi igual ao metílico com a implementação de uma etapa adicional, proposta neste trabalho, na qual adiciona-se 1% (v/v) de água quente a 60 °C, em relação ao volume total da mistura reacional, após a primeira etapa de reação, para favorecer a separação do glicerol que em poucos segundos se transferiu para a fase inferior aquosa.

Após a adição de água e retirada da fase inferior, constituída principalmente por uma mistura de água, álcool e glicerol, seguiu-se a segunda etapa da síntese com adição de mais 15 % (m/m) de etanol e 0,14 % (m/m) de solução metanólica de metóxido de sódio 30 % (m/m), porcentagens em massa referentes à massa inicial de óleo.

3.2. Métodos analíticos

3.2.1 Estabilidade à oxidação

O período de indução que expressa a estabilidade à oxidação foi determinado seguindo a norma EN 14112 (2003) utilizando equipamento *873 Biodiesel Rancimat Metrohm*, no qual 3 g de amostra são submetidos à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar com vazão de 10 L h⁻¹. Todas as medidas foram feitas em quadruplicata com exceção das análises dos biodieseis submetidos à radiação UV (ultravioleta) que foram feitas em triplicata.

3.2.2 Água total

O teor de água do biodiesel foi determinado seguindo a norma EN ISO 12937 (2003), utilizando-se o método Karl Fischer com *titulador 831 KF Coulometer Metrohm*. As medidas foram realizadas em triplicata.

Este método se baseia na reação da água com iodo, como mostrado na Equação 4, na qual ocorre a redução do iodo. A detecção e quantificação se baseia na reação de oxidação do iodeto que foi formado.



3.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Para avaliar a porcentagem de conversão dos triglicéridos em monoalquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel), foram obtidos espectros de RMN de ^1H (RMN- ^1H) após o primeiro ataque e separação de fases, após o segundo ataque e separação de fases e após a purificação final com a resina. Para a obtenção dos espectros de RMN- ^1H , 20 μL de amostra foram dissolvidos em 600 μL de CDCl_3 , contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna, e os espectros foram obtidos no espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500 MHz (frequência para ^1H). Foram utilizadas as seguintes condições experimentais: janela espectral -4,00 a 16,00 ppm; espectro com 32768 pontos; pulso de 90° de 11,75 μs ; tempo entre os pulsos (*delay*) 5 s; número de varreduras 16. As análises de RMN foram realizadas em triplicata.

3.2.4 Cromatografia gasosa (CG)

A caracterização da composição em ésteres de ácidos graxos do óleo de soja utilizado e dos biodieseis produzidos foi realizada por cromatografia gasosa no laboratório EXTRAE (Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio) do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Clarus 600, Perkin Elmer, utilizando detector FID, coluna cromatográfica Agilent ("crossbond", 50% cianopropilfenil e 50% dimetilpolisiloxano) com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm . As condições de análise foram: gás de arraste hélio com vazão 1 mL min^{-1} ; injeção *split* 1:40; volume de injeção 0,4 μL ; temperatura do detector e do injetor 250 $^\circ\text{C}$; temperatura inicial do forno 100 $^\circ\text{C}$ por 5 min, aquecimento com taxa de 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 230 $^\circ\text{C}$, temperatura mantida por 20 min (Basso *et al.*, 2012).

Para a amostra do óleo, previamente à análise cromatográfica descrita, foi utilizado o método de saponificação e metilação dos ácidos graxos de Metcalfe *et al.* (1966) e esterificação de Hartman e Lago (1973). A identificação dos ésteres foi feita com base nos tempos de retenção de padrões previamente analisados e a quantificação foi feita por meio da normalização das áreas relativas de cada pico. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.5 Índice de acidez

Para a determinação do índice de acidez utilizou-se o método ABNT NBR 14448 adaptado segundo proposta de Aricetti e Tubino (2013), que consiste em uma titulação de uma amostra de 20 g de biodiesel, misturada com 80 mL de solução 50 % de etanol grau analítico e titulada com solução padronizada de NaOH 0,02 mol L⁻¹. A mistura é mantida sob agitação durante 1 minuto antes do início da titulação.

Durante a titulação, o pH da solução é medido continuamente para determinação do ponto final como mostrado na Figura 9. Para isso foi utilizado um *titulador 809 Titrand* Metrohm, eletrodo *Solvotrode* Metrohm (com eletrólito constituído por solução de LiCl saturada em etanol) e amostrador automático *814 USB Sample Processor* Metrohm. As medidas foram feitas em triplicata.

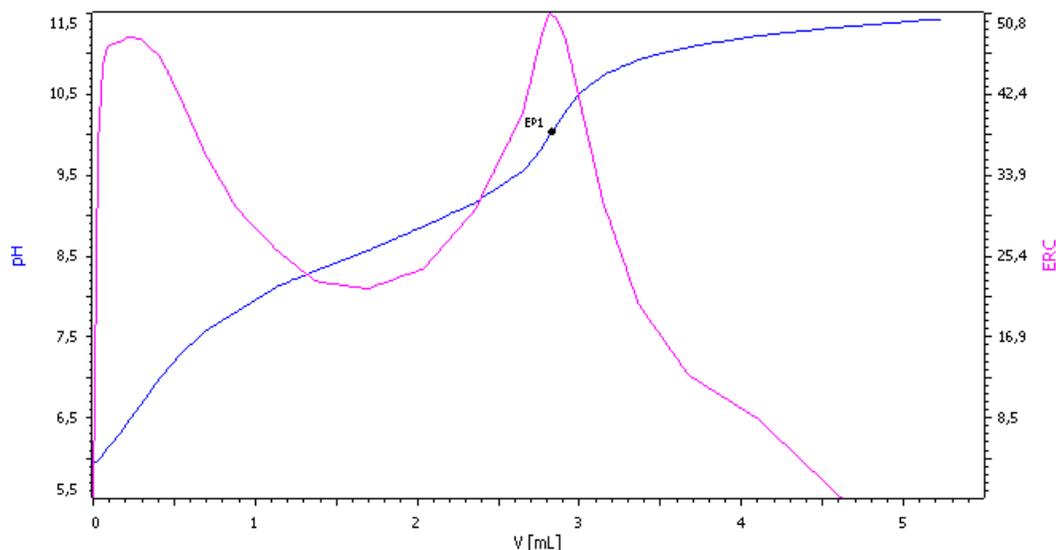


Figura 9. Gráfico do pH da solução em função do volume de NaOH adicionado, na determinação do índice de acidez segundo o método de Aricetti e Tubino (2013). EP1 = ponto final. A curva vermelha refere-se à segunda derivada da curva de titulação.

Para o cálculo do índice de acidez, utilizou-se a Equação 5.

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH/g)} = \frac{(A-B) C 56,1}{m} \quad \text{Equação 5}$$

onde A = volume (mL) de NaOH gasto na titulação da amostra; B = volume (mL) de NaOH gasto na titulação do branco; C = concentração (mol L^{-1}) da solução de NaOH; m = massa da amostra (g).

3.2.6 Índice de iodo

Para a determinação do índice de iodo, seguiu-se a norma EN 14111(2003) com titulação potenciométrica, utilizando-se um *titulador 809 Titrande Metrohm*, eletrodo de platina

Pt Titrode Metrohm (com eletrólito constituído por solução de $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) e amostrador automático *814 USB Sample Processor Metrohm*.

A amostra de biodiesel, entre 0,13 e 0,15 g, é misturada com 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs *Dinâmica* (Brasil, Diadema-SP) que é mantida sob proteção da luz por uma hora, juntamente com o branco. Após decorrido o tempo de reação, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10 % e 150 mL de água destilada. A solução é mantida por 1 minuto sob agitação, seguindo-se titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde o potencial é medido continuamente para determinação do ponto final da titulação como mostrado na Figura 10.

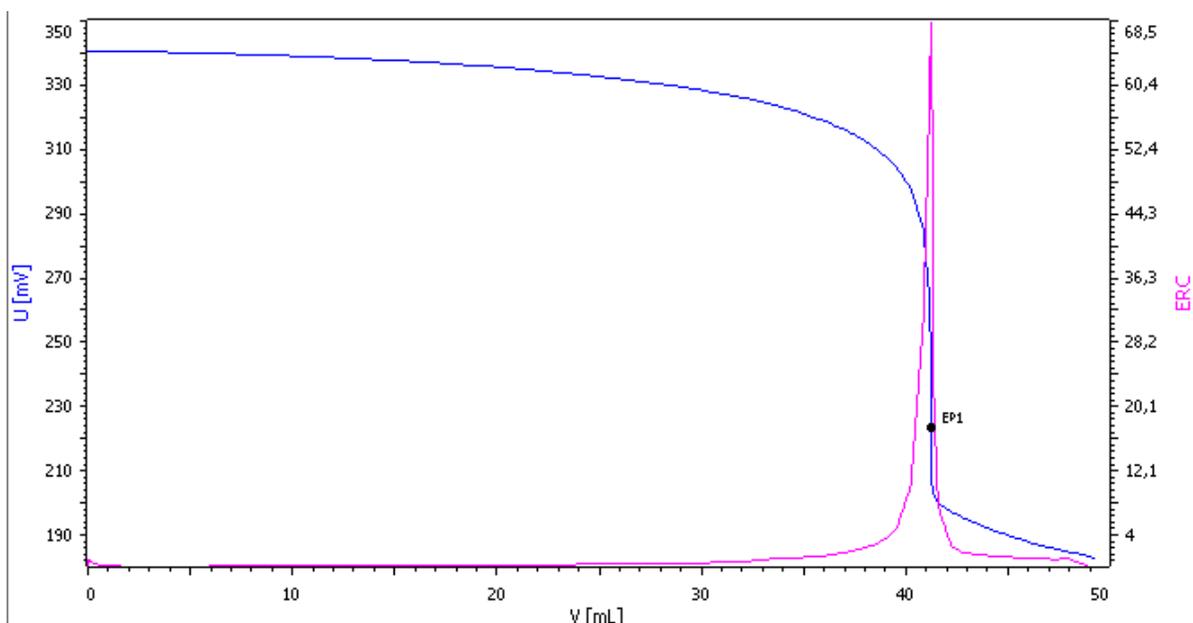


Figura 10. Determinação do índice de iodo segundo o método de Wijs potenciométrico: gráfico do potencial, em mV, versus o volume de solução de tiosulfato de sódio adicionada. EP1 = ponto final. A curva vermelha refere-se à segunda derivada da curva de titulação.

O índice de iodo foi calculado utilizando-se a Equação 6.

$$\text{Índice de Iodo (g/100g de biodiesel)} = \frac{(B-A) C 12,69}{m} \quad \text{Equação 6}$$

onde B = volume (mL) de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco; A = volume (mL) de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra; C = concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol L^{-1}) e m = massa da amostra (g).

3.2.7 Viscosidade cinemática

Uma alíquota de 10,0 mL de amostra de biodiesel ou de óleo filtrados é transferida para um viscosímetro de Ostwald com auxílio de uma pipeta volumétrica, e imersa em banho termostático para viscosidade *Quimis* previamente ajustado em 40,0°C. Após dez minutos, a amostra foi sugada com auxílio de um pipetador de borracha de modo que o menisco estivesse aproximadamente 1 cm acima do traço de aferição superior. Após a remoção do pipetador, aguardou-se o escoamento da amostra, disparando o cronômetro no momento em que o menisco atingiu o traço de aferição superior, e parando-o ao atingir o traço de aferição inferior. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

3.2.8 Densidade

Em um balão volumétrico de 5 mL calibrado de massa conhecida, foram adicionados um pouco menos que 5 mL de amostra, sendo o mesmo mantido em banho termostatizado à 20,0 °C por dez minutos. Decorrido este tempo, acertou-se o menisco do balão nessa temperatura, mantendo-o no banho termostatizado por mais dez minutos. A seguir o balão foi retirado do banho, seco com papel absorvente e pesado em balança analítica. A densidade, d, foi calculada pela relação expressa na Equação 7.

$$d \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 7}$$

onde m = massa (kg) e V = volume (m³).

3.3. Preparo de amostras

3.3.1 Aditivos de biodiesel para aumentar a estabilidade à oxidação

Segundo definições da ANP, “aditivos são produtos que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5000 ppm (0,5 % v/v)”. A Tabela 1 mostra as substâncias utilizadas neste trabalho, e suas respectivas concentrações, para posterior avaliação de sua influência no período de indução do biodiesel de microalgas.

Tabela 1. Substâncias adicionadas ao biodiesel e suas concentrações.

Substância	Concentração
Eugenol	0,5 % v/v
PG	0,12 % m/m
TBHQ	0,12 % m/m

PG = galato de propila *Fluka* (China) e TBHQ = terc-butilhidroquinona *Aldrich* (Estados Unidos); Eugenol *Fluka* (China).

As amostras de óleo e biodiesel de microalgas, acrescidas ou não de antioxidantes, foram armazenadas em frasco âmbar, protegidas da luz, à temperatura ambiente. Em períodos de tempo regulares, alíquotas destas amostras foram retiradas para análise de PI pelo método Rancimat.

3.3.2 Adição de água

Para as análises relativas à influência da água residual no período de indução de biodieseis de óleo de soja, canola, microalgas e linhaça, adicionaram-se em 60 mL de amostras dos biodieseis alíquotas de 12,9 e 25,8 μL de água destilada a fim de elevar o teor de água do biodiesel após este ter sido purificado. Depois da adição de água, foi feita homogeneização por agitação mecânica. A amostra sem adição de água foi submetida à mesma agitação mecânica, para que fosse igualada a influência de incorporação de oxigênio do ar devido à agitação. Os biodieseis isentos e acrescidos de água foram submetidos a análises de PI pelo método Rancimat.

3.3.3 Exposição de biodiesel à radiação ultravioleta (UV)

Para as análises relativas à influência da radiação UV no período de indução, utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de 500 W sem o bulbo externo de vidro, com emissão entre 250 e 577 nm. Amostras de biodieseis de óleo de soja, canola, microalgas e linhaça foram submetidas à radiação da lâmpada por 6 horas em frasco aberto à distância de 1 metro da fonte de radiação, dentro de uma capela de exaustão protegida da luz externa. Na sequência, esses biodieseis foram submetidos a análises de PI pelo método Rancimat.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese de biodiesel etílico

Os álcoois (metanol e etanol) utilizados na reação de transesterificação para produção do biodiesel funcionam no meio reacional como agentes tensoativos por serem solúveis no glicerol (polar) e por interagirem através da sua cadeia carbônica com os ésteres constituintes do biodiesel (apolar) (Shaw, 1993). Os grupos metil e etil da molécula do álcool são responsáveis pela sua interação com o biodiesel e o grupo hidroxila polar apresenta afinidade com o glicerol.

Quando a tensão interfacial entre dois líquidos é reduzida a um valor suficientemente baixo devido à presença de um agente tensoativo, ocorre a emulsificação desses dois líquidos. A regra de Traube diz que, para uma série homóloga de agentes tensoativos, a concentração necessária, desse agente, para produzir um abaixamento idêntico na tensão superficial de uma solução diluída decresce segundo um fator de três para cada grupo CH_2 adicional (Shaw, 1993).

Como o etanol apresenta um grupo CH_2 a mais em sua molécula em relação ao metanol, ele ocasiona a emulsificação da mistura biodiesel-glicerol dificultando a separação dessas duas fases, etapa crítica da síntese de biodiesel etílico. Esta situação é problemática na produção de biodiesel etílico, pois, por um lado implica em longa espera para a decantação das fases e, por outro, provoca a retenção de glicerol no biodiesel, fato que pode elevar a concentração desse produto no biodiesel para teores acima do valor permitido pelas normas de qualidade previstas pelos órgãos reguladores.

O fato da pequena quantidade de água adicionada, 1% v/v em relação ao volume total de mistura reacional, provocar a rápida separação das duas fases pode ser entendido pela formação de ligações de hidrogênio mais fortes entre o etanol e a água com a consequente interrupção da ação tensoativa do etanol. Assim, as duas fases constituídas essencialmente, uma por glicerol, etanol e água, e a outra por biodiesel, podem ser separadas rapidamente por decantação.

A presença de água no meio reacional poderia provocar um incremento do teor de água residual no produto final e possível formação de sabão prejudicando o rendimento da síntese do biodiesel na segunda etapa de reação (Geris *et al.*, 2007; Azócaret *et al.*, 2010;

Xin *et al.*, 2008). A adição de água ao biodiesel para favorecer a separação do glicerol não prejudicou a síntese. Isso indica que a água adicionada interagiu fortemente com o glicerol e ambos decantaram no funil de separação com posterior retirada.

Os espectros de RMN-¹H do óleo de soja e das misturas reacionais após as etapas de transesterificação, separação de fases, secagem e purificação final por percolação em resina, estão apresentados na Figura 11, para os biodieseis das rotas etílica e metílica.

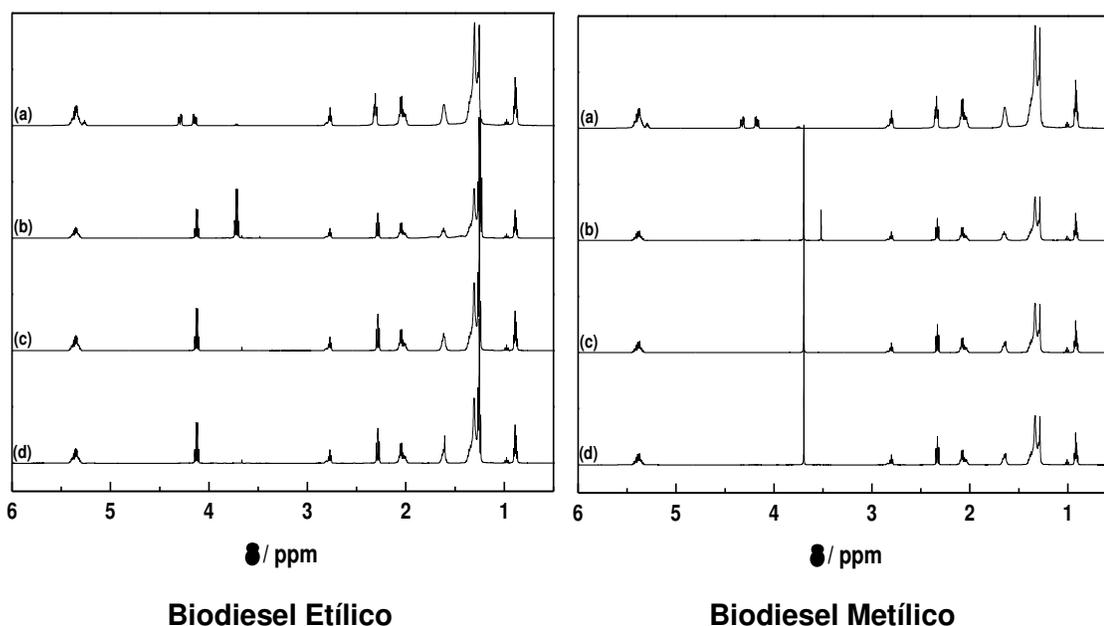


Figura 11. Espetros de RMN-¹H: (a) do óleo de soja; (b) da mistura reacional após a primeira etapa reacional e separação de fases; (c) da mistura reacional após a segunda etapa reacional, separação de fases e 1 h de estufa; e (d) do biodiesel após purificação final em resina.

A conversão de triglicilgliceróis para monoalquil ésteres é facilmente notada no espectro de RMN-¹H pelo desaparecimento dos duplos dupletes em 4,30 ppm e 4,15 ppm, referentes aos hidrogênios do CH₂ do grupo glicerol do triglicilgliceróis e pelo surgimento do quarteto em 4,12 ppm, referente ao hidrogênios do CH₂ do grupo etil, no caso do biodiesel etílico, ou pelo surgimento do singlete em 3,66 ppm, referente aos hidrogênios do CH₃ do biodiesel metílico. O sinal em 3,72 ppm, observado no espectro (b) do biodiesel etílico, está relacionado aos hidrogênios do CH₂ do etanol, assim como nos espectros do biodiesel metílico

o sinal em 3,49 ppm é referente aos hidrogênios do CH₃ do metanol, álcoois que são reagentes de partida da reação de transesterificação. Nota-se, na Figura 11, que o procedimento de deixar o produto final 1 hora na estufa, à 100 °C, remove o álcool em excesso (tanto no caso do metanol como no do etanol). Por outro lado, a purificação pela resina além de remover moléculas de álcool que ainda possam estar presentes, remove também grande parte da água residual. Isto é indicado pelos resultados das análises de Karl Fischer e pela ausência do sinal dos hidrogênios da água nos espectros de RMN-¹H, que estaria presente em 1,56 ppm (Gottlieb *et al.*, 1997).

As conversões, em porcentagem (%) molar, para o biodiesel etílico e metílico foram calculadas a partir das equações 8 e 9 (Meher *et al.*, 2006; Ghesti *et al.*, 2007). Os resultados de porcentagem de conversão molar estão apresentados na Tabela 2.

$$\%C_{EM} = \left(\frac{2 I_{CH_3}}{3 I_{\alpha CH_2}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

$$\%C_{EE} = 100 \left(\frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde %C_{EM} = porcentagem de conversão do óleo de soja em biodiesel de éster metílico (EM); %C_{EE} = porcentagem de conversão do óleo de soja em biodiesel de éster etílico (EE); I_{CH₃} = Integral do sinal em 3,66 ppm, que representa o CH₃ do grupo metoxila do éster metílico; I_{αCH₂} = Integral do sinal em 2,27 ppm, que representa o CH₂ α à carbonila do éster e está presente tanto no TAG como no biodiesel; I_{TAG+EE} = Integral do sinal em 4,12 ppm, que considera os hidrogênios do CH₂ do grupo etil + dois dos hidrogênios dos grupos CH₂ do glicerol do TAG remanescente; I_{TAG} = Integral do sinal em 4,30 ppm, que considera dois dos hidrogênios dos grupos CH₂ do glicerol do TAG remanescente e é de igual intensidade ao sinal que está sobreposto em 4,15 ppm.

Tabela 2. Resultados de porcentagem de conversão molar de óleo em biodiesel, obtidos a partir dos espectros de RMN-¹H.

Conversão do óleo em biodiesel (% mol)		
Estágio da reação	Biodiesel etílico	Biodiesel metílico
Após 1 ^a etapa	95,5±0,7	91,0±0,3
Após 2 ^a etapa	96,5±0,4	96,3±0,3
Após Purificação	96,9±0,4	97,7±0,4

As composições em ácidos graxos do óleo de soja e dos biodieseis produzidos obtidos por CG estão listadas na Tabela 3. As composições do óleo de soja e dos biodieseis, em termos dos ácidos graxos, são semelhantes, o que indica a não influência de qualquer variável no sentido de terem ocorrido reações laterais como degradação térmica, oxidação e saponificação, dentre outras que podem alterar a composição em ácidos graxos para as duas rotas de síntese de biodiesel apresentadas neste trabalho, a etílica e a metílica. Além disso, os biodieseis sintetizados apresentaram semelhanças entre si nas propriedades físicas e químicas determinadas, descritas na Tabela 4, que são de fundamental importância para seu armazenamento e o bom funcionamento e preservação dos motores e seus componentes.

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a adição de água à emulsão resultante no processo de transesterificação, além de agilizar a separação das fases glicerol e biodiesel, favorecendo, portanto, o processo de produção, não prejudica a qualidade do produto final.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de soja, biodiesel etílico e biodiesel metílico.

Símbolo^a	Óleo de soja % m/m	Biodiesel etílico de soja % m/m	Biodiesel metílico de soja % m/m
C16:0	11,01±0,01	11,01±0,02	10,98±0,02
C16:1	0,09±0,01	0,09±0,01	0,09±0,01
C17:0	0,07±0,01	0,08±0,01	0,09±0,01
C17:1	0,05±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01
C18:0	3,25±0,03	4,30±0,01	3,27±0,01
C18:1	23,28±0,01	23,12±0,09	23,33±0,05
C18:2	54,58±0,02	53,98±0,07	54,67±0,08
C18:2 ^b	0,11±0,01	0,10±0,01	0,11±0,01
C18:3	6,66±0,01	6,43±0,02	6,57±0,02
C20:0	0,32±0,01	0,30±0,01	0,30±0,01
C20:1	0,20±0,01	0,18±0,01	0,19±0,01
C22:0	0,38±0,01	0,35±0,01	0,34±0,01

^aCx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^b isômero trans

Tabela 4. Dados das propriedades físico-químicas medidas para os biodieseis produzidos.

Propriedade	Unidade	Método	Limite^c	Biodiesel etílico	Biodiesel metílico
Teor de água	mg kg ⁻¹	EN ISO 12937	≤200	195±5	250±4
Estabilidade Oxidativa à 110 °C	h	EN 14112	≥8	6,0±0,2	6,0±0,2
Índice de iodo	g (100 g) ⁻¹	EN 14111	≤120	122±1	136,2±0,7
Éster de ácido linolênico	% mássica	EN 14103	≤12	6,43±0,02	6,57±0,02
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	Aricetti e Tubino 2013	≤0,5	0,11±0,02	0,0711±0,0005
Viscosidade cinemática 40 °C	mm ² s ⁻¹	EN ISO 3104	3,5-5,0	4,35±0,03	4,122±0,007
Densidade 20 °C	kg m ⁻³	Descrito em 3.2.8	860-900	870±3	878±2

^cANP

4.2. Aditivos de biodiesel

4.2.1 Efeito do eugenol na estabilidade oxidativa de biodiesel metílico e etílico de microalgas

A Figura 12 mostra a fórmula estrutural do eugenol utilizado como aditivo natural em biodieseis metílico e etílico de microalgas, para avaliação de seus efeitos sobre o PI.

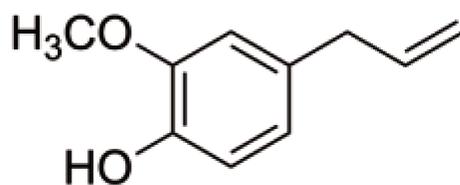


Figura 12. Fórmula estrutural do eugenol utilizado neste trabalho como aditivo para biodiesel.

A Figura 13 mostra a estabilidade oxidativa em função do tempo de armazenamento do óleo de microalgas e dos biodieseis etílico e metílico puros obtidos do óleo de microalgas. Os biodieseis metílico e etílico foram aditivados com eugenol na concentração de 0,5 % (v/v) e teve o PI monitorado em função do tempo de estocagem, em temperatura ambiente e sob o abrigo de luz.

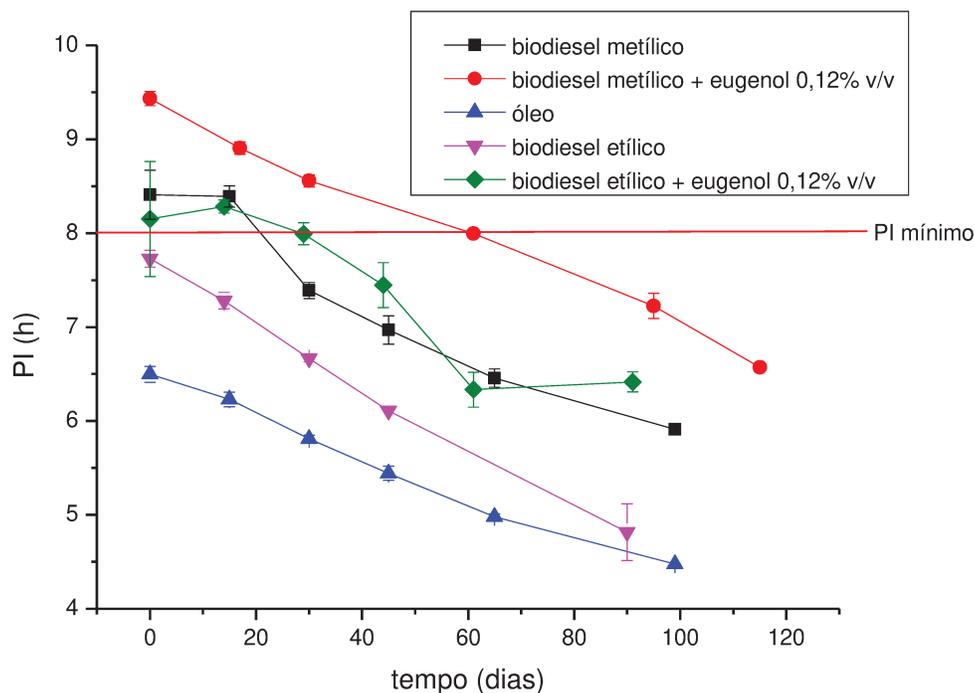


Figura 13. Variação do PI do óleo e dos biodieseis metílico e etílico de microalgas isentos e aditivados com eugenol em função do tempo de estocagem, à temperatura ambiente e sob o abrigo da luz.

As microalgas surgem como potencial fonte de óleo para produção de biodiesel, porém como mostrado no gráfico da Figura 13, este óleo possui baixa estabilidade à oxidação, diferentemente de óleos de fontes vegetais que possuem em sua composição antioxidantes naturais, como tocoferóis que aumentam o PI. Esse resultado indica a necessidade de adição de um antioxidante ao óleo de microalgas para preservação de sua qualidade até o momento da síntese do biodiesel de modo que não haja oxidação dos triglicéridos e, portanto, prejuízos referentes ao processo de síntese e na qualidade do produto final.

A adição de eugenol ao biodiesel de microalgas retarda os processos oxidativos, mantendo o PI dentro das especificações da ANP (8 horas) por um período de tempo maior que os biodieséis isentos desse aditivo.

Como se observa na Figura 13, a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico é maior do que o biodiesel etílico. Isso pode ser explicado por efeitos estéricos e eletrônicos introduzidos pelo grupo CH_2 adicional em relação ao derivado metílico (Shimamoto *et al.*, 2015).

Para o biodiesel metílico, o tempo em que o PI é mantido acima do mínimo normatizado pela ANP é estendido em aproximadamente 40 dias quando é adicionado o eugenol. Já o biodiesel etílico puro não atinge o valor de PI de 8 horas sem a adição de um antioxidante, o que inviabiliza sua comercialização dentro dos parâmetros de qualidade exigidos. A adição de eugenol a este biodiesel eleva o PI, mantendo-o dentro do limite mínimo por um período de aproximadamente 30 dias.

O processo de ação de um antioxidante primário (fenol como estrutura base) pode ser entendido como a doação de um átomo de hidrogênio ao radical livre formado no estágio de iniciação da oxidação, interrompendo o mecanismo de oxidação por formação de radicais livres como mostrado na Figura 14 (Borsato *et al.*, 2012; Galvan *et al.*, 2014; Rashed *et al.*, 2015). Esse processo de abstração de um átomo de hidrogênio do antioxidante pode acontecer para os radicais formados na etapa de iniciação da oxidação.

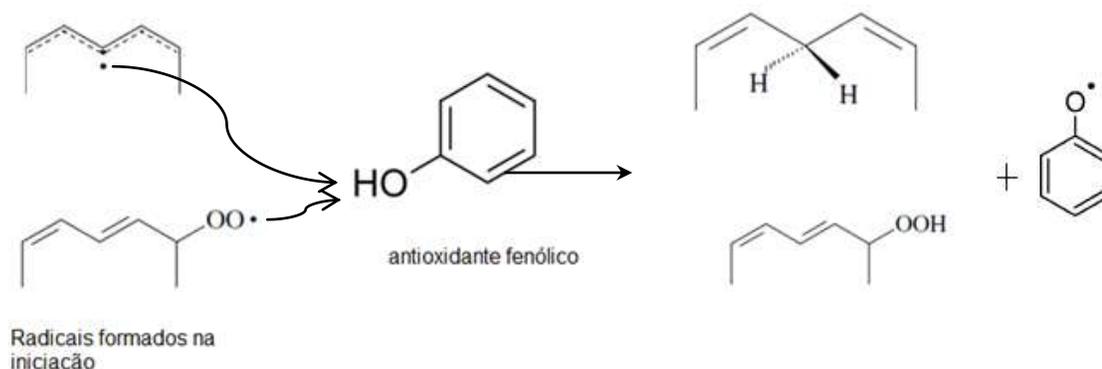


Figura 14. Mecanismo de regeneração dos radicais formados no período de iniciação dos processos oxidativos pelo antioxidante fenólico.

O novo radical fenoxil formado é estabilizado por ressonância e fica inativo para propagar os processos de formação de radicais, Figura 15 (Yang *et al.*, 2013; Rashed *et al.*, 2015).

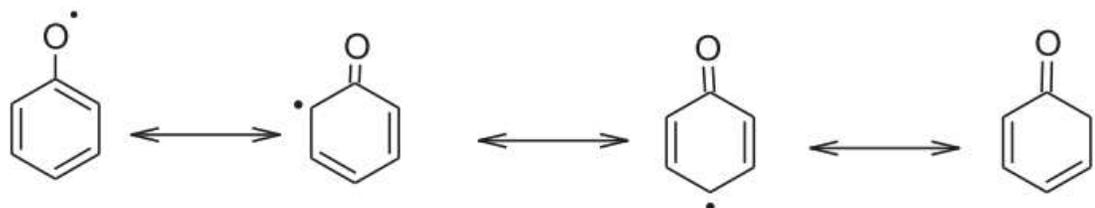


Figura 15. Estruturas do radical fenoxil estabilizado por ressonância.

4.2.2 Efeito do TBHQ e PG na estabilidade oxidativa de biodiesel metílico e etílico de microalgas

A Figura 16 mostra as estruturas químicas das duas substâncias, TBHQ e PG, utilizadas como aditivos sintéticos em biodiesel metílico e etílico de microalgas para avaliação de seus efeitos sobre o PI. Esses dois antioxidantes possuem em sua estrutura dois grupos hidroxilas ativos no anel aromático capazes de doar hidrogênio para regenerar o éster (Rashed *et al.*, 2015) por isso são melhores antioxidantes do que o eugenol que possui

apenas um grupo hidroxila. Esses grupos devem estar nas posições *orto* e *para* (Rashed *et al.*, 2015).

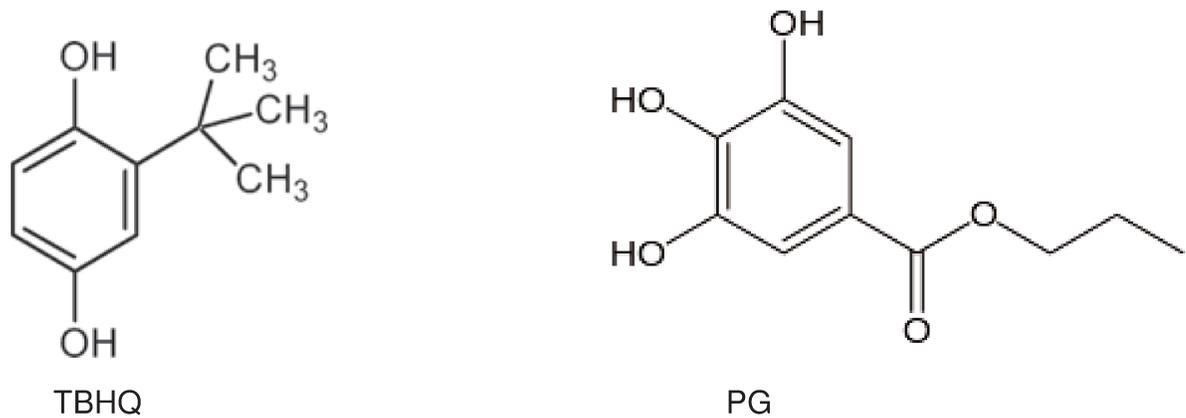


Figura 16. Fórmulas estruturais do TBHQ e do PG utilizados neste trabalho como aditivos para biodiesel.

A Figura 17 mostra a variação dos períodos de indução dos biodieseis etílico e metílico de microalgas puros e aditivados de TBHQ e PG na concentração de 0,12 % (m/m), em função do tempo de estocagem em temperatura ambiente e sob o abrigo de luz.

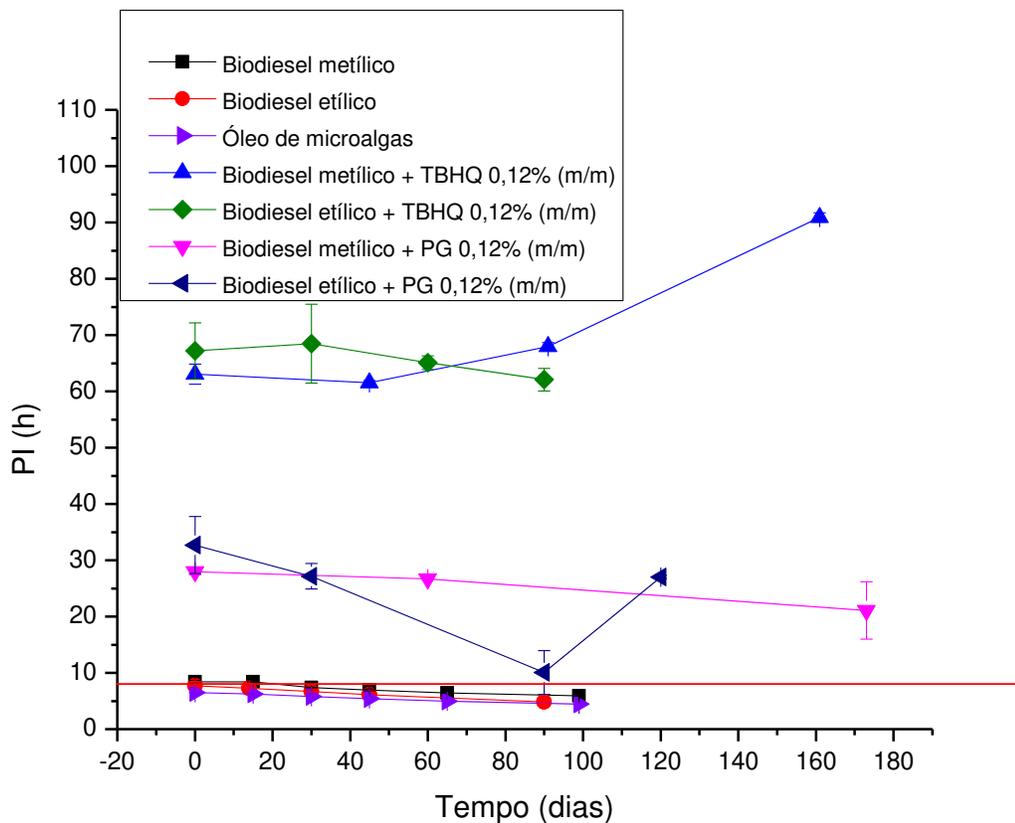


Figura 17. Variação do PI dos biodieseis metílico e etílico de microalgas isentos e aditivados de TBHQ e PG em função do tempo de estocagem, à temperatura ambiente e sob abrigo da luz.

O TBHQ, inicialmente, eleva em cerca de 8 vezes o PI dos biodieseis de microalgas, enquanto o PG cerca de 4 vezes. A eficácia de um antioxidante pode ser descrita com base em sua estrutura molecular (Rashed *et al.*, 2015).

O TBHQ é uma hidroquinona capaz de sofrer oxidação que equivale à remoção de um par de elétrons e dois prótons como mostrado na Figura 18. Após sofrer oxidação há formação de uma *para*-benzoquinona que é estabilizado por ressonância e momento de dipolo (Solomons, 1993).

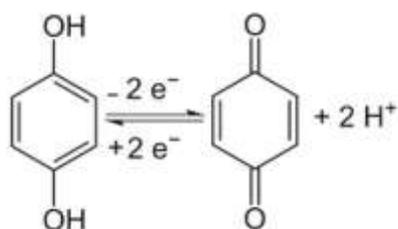


Figura 18. Equilíbrio de óxido redução da hidroquinona, que envolve a perda de dois elétrons e dois prótons para formação de *para*-benzoquinona.

O TBHQ reage com um radical peróxido para formar uma semiquinona que possui as estruturas de ressonância mostradas na Figura 19.

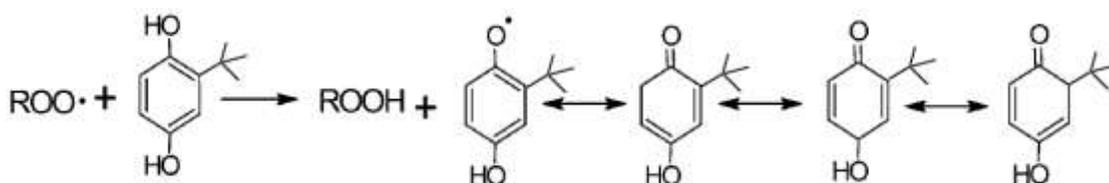


Figura 19. Estruturas de ressonância das semiquinonas formadas pela abstração de um hidrogênio do TBHQ pelo radical peróxido ROO^\bullet .

A presença de um grupo volumoso na posição *orto* (grupo *terc*-butil) aumenta ainda mais a estabilidade do radical fenoxil por aumentar o impedimento estérico na região do radical diminuindo a possibilidade desse radical fenoxil propagar possíveis reações radiculares como mostrado pelas Equações 10, 11 e 12 (Rashed *et al.*, 2015). A semiquinona pode reagir para formar outros produtos estáveis como *apara*-benzoquinona (Figura 20) (Fattah *et al.*, 2014). Esses fatos explicam a grande contribuição desta substância por aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de microalgas, elevando em cerca de 8 vezes o PI. O PG dá origem a estruturas menos estáveis o que o torna um antioxidante menos eficiente que o TBHQ.



A^{\cdot} representa um radical fenoxil; RH representa parte da cadeia de um éster com hidrogênio alílico.

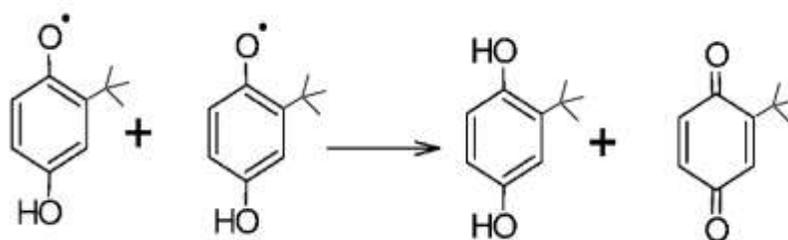


Figura 20. Reação da semiquinona para formar uma estrutura mais estável, a *para*-benzoquinona.

4.3. Influência do teor de água no período de indução de biodieseis

A presença da água em biodiesel, além de poder promover a hidrólise dos ésteres resultando em ácidos graxos livres, também está relacionada à proliferação de microrganismos e à corrosão dos tanques de estocagem. A água presente no biodiesel pode se acumular nos tanques de armazenamento e levar a um efeito secundário indesejável que é a criação de um ambiente favorável para a proliferação de microrganismos que atuarão no combustível trazendo consequências como aumento da corrosividade, entupimento do filtro, presença de bio-sedimentos e corrosão influenciada por esses microrganismos (Lira *et al.*, 2010). Neste sentido, para o controle de qualidade do biodiesel, o teor de água deve ser monitorado durante o armazenamento, uma vez que ele apresenta certo grau de higroscopicidade (Lôbo e Ferreira, 2009).

Para avaliar a influência da água na deterioração de biodieseis pode-se determinar o período de indução através do método Rancimat. O período de indução é um indicativo

importante da qualidade do biodiesel, pois é um indicador do tempo de estocagem do produto sem que haja alterações em suas propriedades físico-químicas (Christensen e Mc Cormick, 2014).

Os biodieseis produzidos nesse trabalho apresentaram teores de água próximos do teor permitido que deve ser de 200 ppm, com tolerância de mais 50 ppm para produtores e mais 150 ppm para distribuidores. Assim, para avaliar a influência da presença da água no período de indução foi necessário adicionar água às amostras de biodieseis em diferentes concentrações, de modo a obter níveis acima dos estabelecidos.

A Tabela 5 apresenta os teores de água nos biodieseis de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas, recém preparados e purificados, com as adições de água, e os respectivos valores de período de indução.

Tabela 5. Teores de água e período de indução de biodieseis de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas.

Biodiesel	Pós-purificação		Após primeira adição de água(12,9 µL)		Após segunda adição de água (25,8 µL)	
	Água (ppm)	PI (h)	Água (ppm)	PI (h)	Água (ppm)	PI (h)
Canola	$(2,7 \pm 0,2)10^2$	9,2±0,3	$(4,4 \pm 0,1)10^2$	9,0±0,2	609±6	9,12±0,04
Soja	249±4	6,2±0,4	534±5	5,8±0,2	684±9	6,0±0,1
Linhaça	193±6	1,91±0,03	429±6	1,91±0,02	$(8,5 \pm 0,4)10^2$	1,91±0,02
Microalgas	198±8	7,62±0,09	487±4	7,6±0,1	$(6,6 \pm 0,2)10^2$	7,7±0,1

Para avaliar se há diferença significativa entre os PI das amostras de biodieseis pós-purificação e as amostras de biodieseis acrescidos dos diferentes teores de água foi aplicado o teste estatístico *t* pareado de Student em um nível de confiança de 95%.

Todos os valores de t calculados foram menores que o valor de t tabelado = 2,45 (Tabela 6) comprovando que a quantidade de água presente nos biodieseis, na faixa estudada, entre aproximadamente 190 ppm e 850 ppm, não influenciou no período de indução. Esses resultados corroboram com os resultados apresentados por Bondioli *et al.* (1995) e Leung *et al.* (2006). Esses autores mostraram que a presença de água no biodiesel não altera os valores de índice de acidez nem de pureza, em termos de ésteres, sendo que a exposição ao ar e alta temperatura são os principais fatores que afetam a taxa de degradação (Bondioli *et al.*, 1995; Leung *et al.*, 2006).

Tabela 6. Valores de t calculados entre os biodieseis pós-purificação e acrescidos de água, para avaliação do período de indução de biodieseis com diferentes concentrações de água, com $t_{\text{tabelado}} = 2,45$, graus de liberdade = 6 e NC = 95%.

	Biodiesel			
	Canola	Soja	Linhaça	Microalgas
t pós-purificação/1ª adição de água (12,9 μL)	0,66	1,53	0,16	0,67
t pós-purificação/2ª adição de água (25,8 μL)	0,21	0,68	0,15	1,28

Os resultados do presente trabalho indicam que os processos de oxidação hidrolítica provocados diretamente pela água não ocorreram em extensão suficiente para provocar diminuição do período de indução. Mesmo no biodiesel proveniente de óleo de linhaça, que foi escolhido por ter majoritariamente em sua composição ésteres de ácidos graxos insaturados, com índice de iodo entre 170-203 g/100g (Firestone, 2006), e possuir menor período de indução, como pode ser visto na Figura 21, não se observou que a presença de água tenha causado oxidação hidrolítica ou outra alteração importante. Justificando, mais uma vez, o uso de biodiesel de óleo de linhaça, no presente estudo, lembremos que quanto maior a presença de insaturações nas moléculas dos ésteres mais suscetíveis são aos processos oxidativos (Knothe, 2007; Borsato *et al.*, 2014).

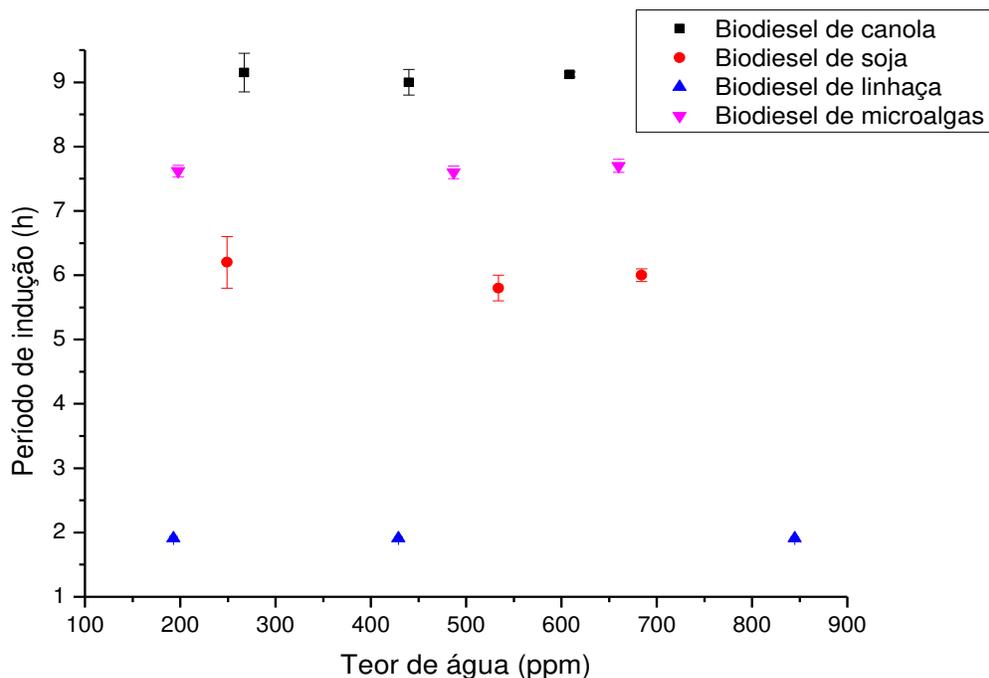


Figura 21. Variação do período de indução de biodieseis de óleos de soja, canola, linhaça e microalgas em função da adição de água ao produto final.

4.4. Influência da radiação UV no período de indução de biodieseis

A incidência de radiação UV no biodiesel leva à formação de radicais livres que iniciam os processos de oxidação do biodiesel com formação de compostos de degradação como, por exemplo, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, com consequente diminuição do período de indução do biodiesel (Ramalho e Jorge, 2006; Ambrosio *et al.*, 2014).

A Tabela 7 mostra os valores de período de indução para os biodieseis de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas após ficarem expostos por um período de 6 horas sob radiação UV.

Tabela 7. Valores de período de indução em horas para biodieseis de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas antes e após radiação UV.

Biodiesel	Período de Indução (h)	
	Sem radiação	Radiação UV
Canola	9,2±0,3	8,1±0,1
Soja	6,2±0,4	5,32±0,02
Linhaça	1,91±0,03	1,78±0,03
Microalgas	7,62±0,09	6,77±0,03

O teste estatístico *t* pareado de Student foi aplicado para avaliar se houve diferença significativa, em um nível de confiança de 95%, entre as amostras de biodieseis que não ficaram expostas à radiação UV com aquelas que foram submetidas à radiação por 6 horas. Todos os valores de *t* calculados ficaram acima do valor de *t* tabelado = 2,57 (Tabela 8), comprovando que a exposição de biodiesel à radiação UV promove a fotooxidação dos ésteres.

Tabela 8. Valores de *t* pareados de Student para comparação dos períodos de indução de biodieseis pós-purificação e os que ficaram expostos à radiação UV. $t_{\text{tabelado}} = 2,57$; graus de liberdade = 5; NC = 95%.

	Biodiesel			
	Canola	Soja	Linhaça	Microalgas
$t_{\text{pós-purificação/radiação UV}}$	5,71	3,51	6,71	15,46

4.5. Influência da radiação UV no período de indução de biodieseis enriquecidos de água

Biodieseis acrescidos de água foram expostos à radiação UV para verificar se a presença de água acelera os processos oxidativos provocados por esta radiação. A Tabela

9 mostra os valores de período de indução dos biodieseis de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas.

Tabela 9. Período de indução de biodieseis de canola, soja, linhaça e microalgas acrescidos de água sob radiação UV.

Biodiesel	Período de Indução (h)			
	Sem radiação	Radiação UV	1ª adição de água e radiação UV	2ª adição de água e radiação UV
Canola	7,06±0,05	5,86±0,06	5,73±0,09	5,83±0,07
Soja	6,36±0,02	6,0±0,1	5,94±0,09	6,05±0,06
Linhaça	1,81±0,01	1,67±0,02	1,53±0,03	1,55±0,03
Microalga	6,67±0,2	6,24±0,2	5,92±0,2	5,98±0,3

O teste estatístico t de Student foi aplicado para avaliar se houve diferença significativa, em um nível de confiança de 95%, entre as amostras de biodieseis isentas de adição de água e acrescidas de água e que foram expostas à radiação UV por 6 horas (Tabela 10).

Tabela 10. Valores de t calculados entre os biodieseis isentos de água e os acrescidos de água, em ambos os casos submetidos à radiação UV, para avaliação do período de indução com $t_{\text{tabelado}} = 2,78$; graus de liberdade = 5 e NC = 95%.

	Biodiesel			
	Canola	Soja	Linhaça	Microalgas
$t_{\text{radiação/radiação com 1ª adição de água}}$ (12,9 µL)	2,21	0,38	7,75	2,16
$t_{\text{radiação/radiação com 2ª adição de água}}$ (25,8 µL)	0,63	0,94	6,61	1,28

Os resultados mostram que a presença de água, nos biodieseis submetidos à radiação UV, causou uma queda significativa no período de indução apenas para o biodiesel

de linhaça, provavelmente por este biodiesel ser mais sensível aos processos oxidativos. Para os biodieseis de óleos de canola, soja e microalgas a presença de água não altera o período de indução.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

Na produção de biodiesel etílico através de reação de transesterificação, a separação da fase que contém glicerol da fase do biodiesel, com a qual forma uma emulsão bastante estável, é o ponto crítico nessa via sintética. Neste trabalho foi mostrado que a adição de 1% v/v de água, em relação ao volume total de mistura reacional, acelera a separação das fases na emulsão glicerol-biodiesel, através da interrupção da ação emulsificante do etanol.

Apesar do receio de que a adição de água poderia favorecer a formação de sabão, tal ocorrência não foi observada. Por outro lado houve conversão de 96,9% dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos e as propriedades físicas e químicas do biodiesel etílico foram equivalentes aos do metílico. No que se refere à composição em ácidos graxos dos biodieseis sintetizados, para os dois casos, ela é essencialmente a mesma do óleo de soja utilizado para a reação de transesterificação.

O óleo de microalgas mostra-se uma fonte promissora para produção de biodiesel. A associação deste biocombustível ao eugenol, um antioxidante natural, faz com que ele apresente valores de PI superiores ao limite normalizado de 8 horas por pouco mais de 2 meses, para o biodiesel metílico. A adição de TBHQ e PG aumentaram ainda mais o PI deste biodiesel, chegando a pouco mais de 90 h e 32 h, respectivamente.

O estudo da influência da água residual e da incidência de radiação UV nos processos oxidativos do biodiesel de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas, por meio do período de indução, mostram que a presença de água no biodiesel, entre aproximadamente 190 ppm e 850 ppm, não alterou significativamente o período de indução, em um nível de confiança de 95 % (teste pareado de *Student*). Isso mostra que os processos de oxidação hidrolítica provocados diretamente pela água, pelo menos nas condições estudadas, não ocorrem em extensão suficiente para provocar diminuição do período de indução. Já a exposição do biodiesel à radiação UV reduz entre 6,8 e 14,0 % o período de indução dos biodieseis estudados.

CAPÍTULO 6
PERSPECTIVAS

Como etapas futuras, podem ser realizadas análises microbiológicas em biodieseis isentos e acrescidos de água, para avaliar a influência da presença de água no crescimento de microorganismos e seu impacto no período de indução desses biodieseis.

Outro estudo que deve ser realizado é referente à síntese de biodiesel etílico no que se refere à quantidade de excesso de etanol que é utilizado na reação. Neste trabalho foi utilizado 60 % (m/m) de etanol, em relação à massa de óleo. A investigação de novos catalisadores pode propiciar altos rendimentos da reação de transesterificação com menores quantidades de álcool. Síntese do biodiesel por catálise heterogênea utilizando resinas de troca iônica como catalisador, como por exemplo a *Amberlite BD10 DRY*, que já é utilizada no processo de purificação do biodiesel por promover a remoção de água, reagentes remanescentes e subprodutos indesejados da reação pode ser uma alternativa viável.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Guru, M. Alternative fuel properties of tal oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 241.

Ambrosio, E.; Milano, L. M.; Souza, M. T. F.; Chiavelli, L. U. R.; Montanher, P. F.; Visentainer, J. V.; Almeida, V. C.; Souza, N. E.; Garcia, J. C. Study of biodiesel photodegradation through reactions catalyzed by fenton's reagent. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 759.

Aricetti, J. A.; Tubino, M. A green potentiometric method for determination of the acid number of oils and fats. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 1691.

Aricetti, J. A.; Tubino, M. Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2010**.

Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 2070.

Azócar, L.; Ciudad, G.; Heipieper, H. J.; Muñoz, R.; Navia, R. Improving fatty acid methyl Ester production yield in a lipase-catalyzed process waste frying oils as feedstock. *J. Biosci. Bioeng.* **2010**, *109*, 609.

Bajpai, D.; Tyagi, V. K. Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *J. Oleo Sci.* **2006**, *55*, 487.

Balanço Energético Nacional (BEN 2015). Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf. Acessado em 28/07/2015.

Basso, R. C.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C. Liquid-Liquid Equilibrium of Pseudoternary Systems Containing Glycerol + Ethanol + Ethylic Biodiesel from Crambe Oil (*Crambeabyssinica*) at $T/K = (298.2, 318.2, 338.2)$ and Thermodynamic Modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *333*, 52.

Bastos, F. A.; Tubino, M. Determinação de metóxido de sódio por termometria, estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodieseis. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2014**.

Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Veronese, S.; Sala, M. Storage stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 699.

Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Bella, D. L.; Tagliabue, S.; Lacoste, F.; Lagardere, L. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *EUR. J. Lipid. Sci. Technol.* **2003**, *105*, 735.

Borsato, D.; Cini, J. R. M.; Silva, H. C.; Coppo, R. L.; Angilelli, K. G.; Moreira, I.; Maia, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *127*, 111.

- Borsato, D.; Maia, E. C. R.; Dall'Antonia, L. H.; Silva, H.C.; Pereira, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em misturas com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 733.
- Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2234.
- Campos, A. C.; Leontsinis, E. Petróleo & Derivados. Rio de Janeiro, JR Ed. Técnica Ltda, **1989**.
- Chang, D. Y. Z.; Gerpen, J. H. V.; Lee, I.; Johnson, L. A.; Hammond, E. G.; Marley, S. J. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Society* **1996**, *73*, 1549.
- Chen, C. Y.; Yeh, K. L.; Aisyah, R.; Lee, D. J.; Chang, J. S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 71.
- Christensen, E.; McCormick, R. L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *128*, 339.
- Conceição, L. R. V.; Costa, C. E. F.; Rocha Filho, G. N.; Pereira-Filho E. R.; Zamian, J. R. Ethanolysis optimisation of Jupati (*Raphiataedigera Mart.*) oil to biodiesel using response surface methodology. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *00*, 1.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transestrificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531.
- Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 776.
- Demain, A. L. Biosolutions to the energy problem. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *36*, 319.
- Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energ. Convers. and Manage.* **2003**, *44*, 2093.
- Demirbas, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oils and biodiesel fuel. *Fuel* **2008**, *87*, 1743.
- Dantas, M. B.; Albuquerque, A. R.; Barros, A. K.; Rodrigues Filho, M. G.; Antoniosi Filho, N. R.; Sinfrônio, F. S. M.; Rosenhaim, R.; Soledade, L. E. B.; Santos, I. M. G.; Souza A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel* **2011**, *90*, 773.
- European Committee for Standardization (CEN). EN ISO 12937:2000. Petroleum Products-Determination of Water-Coulometric Karl Fischer Titration Method; CEN: Brussels, Belgium, **2000**.

European Committee for Standardization (CEN). EN ISO 14103:2011. Fat and Oil Derivaties - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents; 2011.

European Committee for Standardization (CEN). EN 14111. Fat and Oil Derivaties-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Iodine Value; Beuth-Verlag, Berlin, **2003**.

European Committee for Standardization (CEN). EN ISO 14112:2003. Fat and Oil Derivaties-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test); CEN: Brussels, Belgium, **2003**.

European Committee for Standardization (CEN). EN ISO 3104:1996. Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity; 1994.

Farmer, E. H.; Bloomfield, G. G.; Sundralingam, S.; Sutton, D. A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances including rubber. *Trans. Farad. Soc.* **1942**, *38*, 348.

Fattah, I. M. R.; Hassan, M. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Abedin, M. J. Synthetic phenolic antioxidants to biodiesel: path toward NO_x reduction of an unmodified indirect injection diesel engine. *J. Cleaner Product.* **2014**, *79*, 82.

Ferrari, A. F.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consume em gerador de energia. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.

Ferrari, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicos. *Rev. Nutr.* **1998**, *11*, 3.

Ferrari, R. A. e Souza, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 106.

Firestone, D. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes. U.S. FDA, Washington D C, second edition, **2006**.

Franco, A. L. C.; Lôbo, I. P.; Cruz, R. S.; Teixeira, C. M. L. L.; Almeida Neto, J. A.; Menezes, R. S. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. *Quim. Nova* **2013**, *36*, 437.

Frankel, E. N. Lipid oxidation. University of California, USA, WD, second edition, **2005**.

Galvan, D.; Orives, J. R.; Coppo, R. L.; Rodrigues, C. H. F.; Spacino, K. R.; Pinto, J. P.; Borsato, D. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 244.

Galvan, D.; Orives, J. R.; Coppo, R. L.; Silva, E. T.; Angilelli, K. G.; Borsato, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6866.

- Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
- Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *21*, 2475.
- Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice* **1973**, *22*, 475.
- He, C.; Ge, Y.; Tan, J.; You, K.; Huan, X.; Wang, J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fuels with biodiesel and diesel. *Fuel* **2010**, *89*, 2040.
- Joshi, G.; Iyengar, B. Y.; Rawat, D. S.; Mallick, S.; Murthy, K. S. R. Evaluation of additive effects on oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel blends with conventional diesel sold at retail outlets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 7586.
- Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Proc. Tech.* **2007**, *88*, 669.
- Knothe, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *10*, 83.
- Krisnamkura, K.; Simamaharnnop, R. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 166.
- Lang, X.; Dlai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 53.
- Lira, L. F. B.; Albuquerque, M. S.; Pacheco, J. G. A.; Fonseca, T. M.; Cavalcanti, E. H. S. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. Stragevitch, L.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 126.
- Leung, D. Y. C.; Koo B. C. P.; Guo Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 250.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
- Mata, T. M.; Martins, A. A.; Caetano, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 217.
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renewable & Sustainable energy reviews* **2006**, *10*, 248.

Metcalfe, L. D.; Schmitz, A. A. Pelka, J. R. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 514.

Ministerio de Minas e Energia. Disponível em:http://www.mme.gov.br/documents/10584/1992928/Boletim_DCR_nx_079-agosto_de_2014.pdf/432ba43e-9a2c-40a1-b274-835cac8e84cf. Acessado em 21/05/2015.

Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Lião, L. M. e Ferreira, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization *Talanta* **2008**, *77*, 593.

Nautiyal, P.; Subramanian, K. A.; Dastidar, M. G. Production and Characterization of biodiesel from algae. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *120*, 79.

Oliveira, M. Vinhaça alternativa. Pesquisa FAPESP <http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2011/08/070-073-186.pdf?ba2cac>. Acessado em 21/05/2015. Publicado em Agosto de 2011.

Pacheco, F. T.; Produção de etanol: primeira ou segunda geração? Circular Técnica. Abril 2011. Disponível em:
<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/886571/1/CITE04.pdf>. Acessado em 14/01/2015

Park, J. Y.; Kim, D. K.; Lee, J. P.; Park, S. C.; Kim, Y. J.; Lee, J. S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1196.

Pereira, C. O.; Portilho, M. F.; Henriques, C. A.; Zotin, F. M. Z. SnSO₄ as catalyst for simultaneous transesterification and esterification of acid soybean oil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2409.

Ramalho, V. C.; Jorge, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 760.

Rashed, M. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Rashedul, H. K.; Ashraful, A. M.; Shancita, I.; Ruhul, A. M. Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidante treated blends on engine performance and emission. *Royal Society of Chemistry* **2015**, *5*, 36240.

Schuchardt, U.; Sercheli R.; Vargas, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *9*, 199.

Serrano, M.; Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: influence of commercial additives and purification step. *Fuel* **2013**, *113*, 750.

Serrano, M.; Oliveros, R.; Sánchez, M.; Moraschini, A.; Martínez, M.; Aracil, J. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: oxidative stability and cold flow properties. *Energy* **2014**, *65*, 109.

Solomons, T. W. G. Química Orgânica. LTC, Rio de Janeiro, 6^a ed., vol. 1, **1996**.

Shaw, D. J.; Introduction to colloid and surface chemistry, 4th ed.; Butterworth Heinemann: Oxford, England, **1993**.

Shimamoto, G. G.; Silva, W. L. G.; Salomão, A. A. Estudo da degradação do óleo de soja e de seus biodieseis etílico e metílico por RMN-¹H e pelo índice de iodo. Anais da 38ª Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química **2015**.

Silva, F. A. M.; Borges, M. F. M.; Ferreira, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quim. Nova* **1999**, *22*, 94.

Silva, P. R.; Freitas, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural* **2008**, *38*, 843.

Silva, T. A.; Assunção, R. M. N.; Vieira, A. T.; Oliveira, M. F.; Batista, A. C. F. Methyl and ethyl biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. *Fuel* **2014**, *136*, 10.

Souza, F. H. N.; Maia, F. J. N.; Mazzetto, S. E.; Nascimento, T. L.; Andrade, N. C.; Oliveira, A. L. N. F.; Rios, M. A. S. Oxidative stability of soybean biodiesel in mixture with antioxidants by thermogravimetry and rancimat method. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2013**, *27*, 327.

Urioste, D.; Castro, M. B. A.; Biaggio, F. C.; Castro, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 407.

Xin, J.; Imahara, H.; Saka, S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. *Fuel* **2008**, *87*, 1807.

Wang, H.; Tang, H.; Wilson, J.; Salley, S. O.; NG, K. Y. S. Total acid number determination of biodiesel and biodiesel blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *85*, 1083.

Yaakob, Z.; Narayanan, B.N.; Padikkaparambil, S.; Unni, K. S.; Akbar, M. Review on the oxidation stability of biodiesel. *Energy Reviews* **2014**, *35*, 136

Yang, Z.; Hollebone, B. P.; Wang, Z.; Yang, C.; Landriault, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 366.