



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANAILDES LAGO DE CARVALHO

**BIODIESEL DE SOJA: ESTUDO SOBRE ESTABILIDADE E
PRODUTOS DE OXIDAÇÃO**

**SALVADOR, BAHIA
SETEMBRO DE 2014**

ANAILDES LAGO DE CARVALHO

**BIODIESEL DE SOJA: ESTUDO SOBRE ESTABILIDADE E
PRODUTOS DE OXIDAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Co-orientadora: Profa. Dra. Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella

Salvador – BA

Setembro de 2014

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Carvalho, Anaildes Lago de.

Biodiesel de soja: estudo sobre estabilidade e produtos de oxidação / Anaildes Lago de Carvalho. – 2014.
189 f : il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.
Coorientadora: Prof.ª Drª. Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Biodiesel. 2. Soja. 3. Mamona. 4. Gordura animal. 5. Estabilidade. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Quintella, Cristina M. A. L. T. M. H. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 338.47
CDU – 543.54:662.756

A minha querida família, meus pais Antônio e Eroildes

Meus irmãos Herculano e Fausto

Aos meus sobrinhos Caio e Liz

Pelo amor e apoio incondicional.

Dedico

Agradecimentos

Hoje quero agradecer!

A você, que esteve ao meu lado nas horas que chorei e nas horas que sorri nas horas que me lamentei e nas horas demonstrei total alegria...

Hoje quero agradecer, porque você fez, faz e fará sempre parte de minha história!

Primeiramente quero agradecer a meu Deus pela sua grandeza, pelo seu amor incondicional. A ti Senhor que sempre me acompanha e protege a quem recorro nos momentos de maior dificuldade e onde sempre encontro amparo.

Aos meus pais (Antônio e Eroildes), que sempre estiveram presentes em minha vida, me incentivando, apoiando e compreendendo os momentos de ausência. A jornada foi árdua e difícil... tinha momentos que batia um desânimo, mas o apoio de vocês me impulsionava a continuar a luta. Muito obrigado pelo silêncio quando eu reclamava e, obrigado também pelas suas palavras de estímulo quando eu me calava. Essa vitória também é de vocês...

Aos meus irmãos queridos, Herculano e Fausto, esse momento tão especial é parte de seus incentivos e vibrações positivas para que eu pudesse ter chegado até aqui. E aos meus sobrinhos Caio e Liz por saber me compreender nos momentos de ausência. Amo vocês!

As minhas cunhadas Márcia e Jucelma pelo apoio que me deram ao longo desses quatro anos.

A toda minha família que sempre acreditaram em mim em especial a minha tia Huga *in memoriam* que contribui nos meus estudos. Meu primo Leo *in memoriam*, sempre incentivando para que eu estudasse. Além dos outros tios, primos em especial Rita e Dany, avós que sempre torceram por mim.

A Bruno, com sua simplicidade, carinho, paciência e amizade que teve ao longo desses quatro anos. Por ter me apoiando nos momentos mais difíceis. Você que sabe dizer as palavras certas em momentos difíceis. Obrigado por toda ajuda dispensada ao longo de todos esses anos.

À Universidade Federal da Bahia por proporcionar a continuidade dos meus estudos. Aos professores, amigos, funcionários (Dona Margarida por ter sido sempre prestativa).

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão do apoio financeiro;

Um agradecimento ao meu orientador, Professor Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira, pela receptividade em seu grupo de pesquisa, pelas orientações, ensinamentos, paciência que teve comigo ao longo desses quatro anos e pelos incentivos quando eu não estava contente com a pesquisa, sempre me dava uma palavra de apoio seguir em frente que iria dar tudo certo.

Ao Professor Dr. Valfredo Azevedo Lemos, ao qual possuo uma grande estima, por ter sido determinante na minha carreira científica, sempre me ensinado a pensar e a ser uma pesquisadora que tem compromisso com a sociedade. E pela amizade que se construiu ao longo desses anos.

Ao Professor Dr. Marcos Bezerra, pelo profissionalismo e que sempre estava disposto a ajudar, sendo muito prestativo e atencioso e que também contribuiu com parte desse trabalho.

Ao Professor Dr. Iuri Pepe por ter sido tão gentil, prestativo em ceder seu laboratório para que pudéssemos trabalhar, além de sentar para saber o que estava sendo feito e qual seria o próximo passo. O que precisávamos o Prof. Iuri estava disposto a ajudar. Além de toda sua equipe (Luizinho, Cris, Júnior, Itan, Lucas, Ivanoé, Kid, Nádia e todos os participantes do LAPO se mostraram sempre solícitos). Um agradecimento especial a Luizinho e Cris. Cris foi quem me ensinou a utilizar o Rancimat e com toda a sua paciência.

Ao Prof. Daniel que tenho grande consideração. Quero te agradecer pelas valiosas contribuições dadas a minha tese. Você foi parte fundamental no trabalho desenvolvido. Não posso esquecer as reuniões de 2 horas que meu estômago não agüentava. Seus ensinamentos foram essenciais tanto para meu trabalho quanto para minha vida.

A Prof^a Cristina Quintella pela co-orientação dada a minha tese.

A Professora Gisele pelo trabalho em conjunto que nós desenvolvemos, por ter cedido seu laboratório para que parte desse trabalho fosse realizada, sempre atenciosa e prestativa. Aproveito aqui para agradecer a Érica que me ajudou no desenvolvimento do trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade

Federal da Bahia Leonardo Sena, Sérgio Ferreira, Maria das Graças, Jailson Bitencourt, Gisele Olímpio pelos aprendizados nas disciplinas ministradas.

Ao meu grande amigo Doug, não sei nem mesmo como te agradecer, pois não encontro palavras a sua altura, afinal os verdadeiros sentimentos às vezes são assim mesmo: indescritíveis! Mas não é por ser indescritíveis que somos incapazes de senti-lo! Quero te agradecer pelos momentos que convivemos aqui em Salvador que foram maravilhosos. Agradecer pelos momentos de alegria e angústias compartilhados. Obrigado por toda ajuda prestada durante a realização desse trabalho, por sempre me apoiar e mostrar-se solidário. Docinho você fez e faz parte de minha história.

Ao meu amigo André pelo seu gesto de atenção e carinho me proporcionou momentos de paz e de muita alegria. Que Deus te conserve assim, essa pessoa tão generosa, que se preocupa em doar um pouco de seu amor às pessoas em sua volta. Obrigada Dequinho pelas orações nos meus momentos de angústias. Pelas contribuições dadas nessa tese.

A Deny, pela nossa amizade, carinho e pela ajuda prestada e contribuições dadas ao trabalho.

A Luana pelas palavras de incentivo, pela nossa amizade, pelos nossos momentos em Salvador e pelas contribuições dadas ao trabalho. Obrigada Lukita.

A Vick pela amizade, carinho pelos nossos momentos de partilha de nossas angústias e medos e pelos momentos felizes também, pelas boas lembranças que você deixou em minha trajetória.

A Marcelo, meu amiguinho pelas palavras de apoio e incentivo durante esses quatro anos. Obrigada pela sua amizade.

A minha amiga Milli, pela nossa sincera amizade desde 1996, obrigada amiga por compreender as minhas ausências, pelas palavras de incentivo. Simplesmente obrigada por ser minha amiga.

Ao colega Vanjo por ter me ensinado a trabalhar com o CG, além dos ensinamentos para a vida.

Aos colegas e amigos do laboratório IDEIA: Aldo, Roberta, Driquita, Jorginho, Vick, Morg, Paloma, Rafael, Quelle, Manoel, Vanjo, Creuza, Deise, Ridalva, Tainara, Érica, Camila, Carol, Sarah, Elane pela amizade e bons momentos de descontração.

A minha pupilha Sarinha, por ter me ajudando na realização desse trabalho, além da amizade e cumplicidade que foi desenvolvendo ao longo desses quatro

anos. Pelos momentos bons e de descontração que tivemos ao longo desse tempo. Obrigada por ter feito parte da minha história.

A Jorginho pela amizade conquistada. Obrigada pela cumplicidade, pela partilha de preocupações, anseios e alegrias. Obrigada pela força, ânimo. Você teve uma participação fundamental nesse trabalho. Você que se preocupa em ajudar às pessoas a sua volta. Obrigada!

A Estrela e Biscoito, pela nossa convivência na república “Astro e Estrelas”. Pela amizade e respeito, pela experiência de vida diária, com a qual crescemos ainda mais. Pelos nossos momentos de angústias e também pelos compartilhamentos de nossas conquistas e alegrias ao longo desses quatro anos. Deus as abençoe sempre! Sentirei saudades!

Um agradecimento aos colegas da UFBA Geraldo, Débora, Daniel, Robson, Danilo, Laiana, Ivanice, Geovane, Aldenor, Ana Carla, Ana Paula, Neto, Fani. Obrigada pela ajuda.

A Rosenira, Ivon e Miriam que me acolheram tão bem na UESC.

Enfim, quero agradecer a todas as pessoas que se fizeram presentes, que foram solidárias, que torceram por mim, ao longo da minha vida acadêmica, principalmente no desenvolvimento deste trabalho. Sei que muitas outras pessoas contribuíram para a realização deste trabalho e não tiveram seus nomes aqui explicitados, contudo, a todos que fizeram parte da realização desse sonho, MUITO OBRIGADA.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”.

(Isaac Newton)

“Existem apenas duas maneiras de ver a vida. Uma é pensar que não existem milagres e a outra é pensar que tudo é um milagre”.

(Einstein)

RESUMO

O biodiesel, combustível alternativo ao diesel, é composto de mono-ésteres de alquila de ácidos graxos preparados a partir de óleos vegetais ou gordura animal. É um biocombustível renovável, que pode contribuir na diminuição das emissões de alguns poluentes. Entretanto, deve-se considerar que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais pode ser mais propenso à oxidação do que um diesel de petróleo típico. Neste sentido, foi realizado um estudo detalhado sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e de seus produtos de oxidação. O propósito da primeira etapa desta tese foi verificar através de um planejamento de misturas, à proporção que se obtém a melhor resposta (período de indução), através de misturas ternárias de amostras de biodiesel de soja, sebo e mamona. O melhor período de indução foi obtido com a seguinte proporção: 82,5% (v/v) de soja, 7,5% (v/v) de sebo e 10,0% (v/v) de mamona. Na segunda parte do trabalho, foram propostos procedimentos para avaliar alguns fatores que influenciam o período de indução do biodiesel de soja. A utilização de reatores ultrassônicos induziu a oxidação da amostra de biodiesel. Uma alternativa viável para um maior controle da oxidação foi adição de um fluxo de gás nitrogênio durante a produção do biodiesel. Verificou-se que as amostras de biodiesel armazenadas em recipientes de diferentes materiais, aumentaram o teor de água ao longo de nove meses de armazenamento, enquanto o período de indução diminuiu neste tempo. Observou-se que o recipiente mais adequado para armazenar o biodiesel foi o vidro âmbar. No terceiro trabalho, foi proposta a quantificação e avaliação de espécies inorgânicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-}) e espécies orgânicas (formiato, acetato, propionato, lactato e succinato) utilizando a cromatografia iônica em amostras de óleo e biodiesel de soja submetida à degradação acelerada utilizando o Rancimat. Verificou-se que as espécies que mais contribuíram para o aumento da condutividade do sistema foram formiato e acetato. Na quarta etapa do trabalho, um método foi proposto para capturar os compostos carbonílicos formados durante a degradação do óleo e biodiesel de soja para quantificá-los posteriormente por CLAE-DAD. Os aldeídos identificados como produtos da oxidação do óleo e biodiesel de soja foram: formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanal, crotonaldeído, metacroleína, butanal, pentanal, hexanal, heptanal e octanal. Sendo que, o acetaldeído, propanal e hexanal apresentaram maiores taxas de formação para todos os tempos de coleta. Esse trabalho contribuiu para o entendimento sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, além da identificação e quantificação dos seus produtos de oxidação.

Palavras-chave: soja, sebo, mamona, biodiesel, planejamento de misturas, Rancimat, cromatografia de íons, CLAE-DAD, período de indução.

ABSTRACT

Biodiesel, an alternative fuel to diesel, is composed of mono-alkyl esters of fatty acids prepared from vegetable oils or animal fat. It is a renewable bio-fuel, which can contribute to the reduction of emissions of certain pollutants. However, biodiesel made from vegetable oils may be more unstable than a typical diesel oil. In this work, a detailed study on the oxidative stability of soybean biodiesel and its oxidation products was performed. The purpose of the first stage of this thesis was to verify through a design mixtures, the proportion that gets the best response (induction period), using ternary mixtures of samples of soybean biodiesel, tallow and castor. The best induction period was obtained with the following proportions: 82.5% (v / v) soy, 7.5% (v / v) of tallow and 10.0% (v / v) castor oil. In the second part of the work, procedures to assess some factors that influence the induction period of soybean biodiesel have been proposed. The use of ultrasonic reactors induced oxidation of the sample of biodiesel. A viable alternative for greater control of oxidation was adding a flow of nitrogen gas during the production of biodiesel. It was found that samples of biodiesel stored in containers of different materials, the increased water content over nine months of storage, while the induction period decreased at this time. It was observed that the most suitable for storing the biodiesel was amber glass container. In the third study, quantification and evaluation of inorganic species (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ PO_4^{3-}) and organic species (formate, acetate, propionate, lactate, and succinate) was proposed using ion chromatography in samples of oil and soybean biodiesel subjected to accelerated degradation using the Rancimat. It was found that the species that contributed most to the increase in conductivity of the system were formate and acetate. In the fourth stage of the work, a method was proposed to capture the carbonyl compounds formed during the degradation of oil and soybean biodiesel to quantify them later by HPLC-DAD. The aldehydes identified as the oxidation of soybean oil and biodiesel products were formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, propanal, crotonaldehyde, methacrolein, butanal, pentanal, hexanal, heptanal and octanal. Since, acetaldehyde, propanal and hexanal showed higher rates of training for all collection times. This work contributed to the understanding of the oxidative stability of soybean biodiesel, besides the identification and quantification of their oxidation products.

Keywords: soy-oil, tallow-oil, castor-oil, biodiesel, design mixtures, Rancimat Method, ion chromatography, CLAE-DAD, induction period.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Reação de hidrólise de ésteres.....	39
Figura 2.2 - Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.....	41
Figura 2.3 - Mecanismo de auto-oxidação. RH – ácido graxo insaturado; R·- radical livre; ROO· - radical peróxido e ROOH-hidroperóxidos.....	42
Figura 2.4 - Mecanismo de auto-oxidação do linoleato de alquila.....	43
Figura 2.5 - Reação de Diels Alder.....	45
Figura 3.1 - Perfil nacional das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	48
Figura 3.2 - Representação gráfica de planejamento experimental de uma mistura ternária.....	52
Figura 3.3 - Representação de planejamento de mistura ternária com restrições.....	55
Figura 3.4: Fluxograma para produção de amostras de biodiesel.....	57
Figura 3.5 - Região experimental do planejamento de misturas delimitada pelas restrições inferiores e superiores (triângulo menor) estabelecidas para cada componente de acordo com a Tabela 3.1.....	60
Figura 3.6 - Gráfico de Pareto e estimativa dos efeitos no período de indução das misturas de biodiesel: (A) Soja % (v/v), (B) Sebo % (v/v), (C) Mamona % (v/v). AB, AC e BC representam as interações entre as variáveis.....	62
Figura 3.7 - (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno do obtidos pelo ajuste de modelo quadrático à estabilidade oxidativa de misturas ternárias de biodiesel.....	65
Figura 4.1 - Estudo do tempo de sonicação no período de indução de amostra de biodiesel de soja.....	83
Figura 4.2 - Estudo do período de indução frente à quantidade de biodiesel de soja presente no recipiente.....	86
Figura 4.3 - Influência da temperatura no período de indução do biodiesel de soja.....	88
Figura 4.4 - Relação das temperaturas de degradação do biodiesel de soja no período de indução.....	88
Figura 4.5 - Fórmulas estruturais dos monômeros e polímeros presentes na	

composição dos recipientes utilizados para armazenar as amostras de biodiesel de soja.....	90
Figura 5.1 - Esquema de coleta dos produtos de degradação do biodiesel de soja no Rancimat 873.....	101
Figura 5.2 - Esquema de coleta dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja no impinger, adaptado (A) experimento controle (B).....	104
Figura 5.3 - Proposta de mecanismo para formação do ácido fórmico a partir de um aldeído.....	109
Figura 5.4 - Período de indução do biodiesel de soja não neutralizado.....	116
Figura 5.5 - Período de indução do biodiesel de soja neutralizado.....	116
Figura 5.6 - A variação da condutividade em função do tempo de degradação (A) e perfil de formação dos principais produtos de oxidação do biodiesel de soja neutralizado (B): (a) formiato, (b) acetato, (c) propriato, (d) succinato e em (e) lactato.....	118
Figura 5.7 - Curva de condutividade em função do tempo de degradação de amostras de biodiesel de soja. A área em destaque mostra o log da relação condutividade versus tempos de oxidação para os biodieseis de soja que não foi neutralizado (A) e o biodiesel de soja neutralizado (B).....	119
Figura 5.8 - Contribuição de cada espécie na condutividade total do sistema em diferentes tempos de oxidação óleo de soja.....	127
Figura 5.9 - Contribuição de cada espécie na condutividade total do sistema em diferentes tempos de oxidação do biodiesel de soja.....	127
Figura 5.10 - Esquema de coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja no impinger (A) experimento controle (B).....	135
Figura 5.11 - Coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja nos <i>impingers</i>	136
Figura 5.12 – Cromatogramas das hidrazonas de CC obtidas com a oxidação da amostra de biodiesel de soja em diferentes tempos de oxidação: antes do período de indução (A), no período de indução (B) e após o período de indução (C). Os principais compostos carbonílicos encontrados na amostra de biodiesel. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53 min, 4- Propanal 21,51min, 5- Crotonaldeido 22,86, 6- Metracroleina 23,32min 7- 2-Butanona e Butiraldeido 23,65min, 8-	

Pentanal 26,82 min, 9- Hexanal 27,80min, 10- Heptanal 29,20min, 11- Octanal..... 139

Figura 5.13 - Cromatogramas das hidrazonas de CC obtidas com a oxidação de óleo de soja em diferentes tempos de oxidação: antes do período de indução (A), no período de indução (B) e após o período de indução (C). Os principais compostos carbonílicos identificados na amostra de óleo de soja para o tempo de coleta antes do período de indução. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53min, 4- Propanal 21,51min, 5- Crotonaldeído 22,86, 6- Metracroleína 23,32min 7- Pentanal 26,82 min, 8- Hexanal 27,80min, 9- Heptanal 29,20min, 10- Octanal 30,87min..... 140

Figura 5.14 - Taxa de formação dos aldeídos e cetonas obtidos com a degradação do óleo de soja..... 144

Figura 5.15 - Taxa de formação dos aldeídos e cetonas obtidos com a degradação do biodiesel de soja..... 144

Figura 5.16 - Mecanismo de formação do propanal, (2E,4E)-hepta-2,4-dienal, (2E)-hex-2-enal, (2E)-pent-2-enal e o deca-2,4,7-trienal a partir da oxidação do ácido linolênico (C18:3) 146

Figura 5.17 - Esquema de formação para o hexanal a partir da oxidação do ácido linoléico..... 147

Figura 7.1 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de cátions. 1- lítio 5,63min, 2- sódio 8,37 min, 3- amônio 10,75 min, 4- potássio 15,48 min, 5- magnésio 19,48 min, 6- cálcio 22,27 min..... 178

Figura 7.2 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de ânions. 1- lactato (7,37min), 2- acetato (7,84min), 3- propionato (8,96min), 4- formiato (9,60min), 5- butirato (10,97min), 6- cloreto (15,40min), 7- nitrato (18,61min), 8- succinato (20,48min), 9- sulfato (21,91), 10-oxalato (22,56min), 11- fosfato (26,47 min)..... 179

Figura 7.3 - Perfil cromatográfico dos produtos de degradação de uma amostra de biodiesel degradada por oito horas pelo método Rancimat. 1- lactato (7,28 min), 2- acetato (7,74 min), 3- propionato (8,53 min), 4- formiato (9,26 min), 5- cloreto (15,36 min), 6- nitrato (16,92 min), 7- succinato (21,10 179

min), 8- sulfato (21,98 min), 9-oxalato (22,64 min), 12- fosfato (26,53 min).....

Figura 7.4 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de ânions (A). 1- Fluoreto (11,72 min), 2- Lactato (12,37min), 3- Acetato (13,27min), 4- Propionato (14,29min), 5- Formiato (14,76min), 6- Butirato (15,14min), 7- Piruvato (15,60min), 8- Cloreto (18,06min), 9- Nitrato (23,14min), 10- Succinato (23,29min), 11- Sulfato (25,81min), 12- Oxalato (26,66min), 13- Fosfato (30,66 min), 14- Citrato (32,67min) e de cátions (B). 1- Lítio (5,63min), 2- Sódio (8,37min), 3- Amônio (10,75min), 4- Potássio (15,48min), 5- Magnésio (19,48min), 6- Cálcio (22,27min).....

183

Figura 7.5 - Perfil cromatográfico da amostra de biodiesel de soja no período de 5-6 horas de degradação com ordem de eluição de ânions (A) 1- Acetato (13,70min), 2- Propionato (14,41min), 3- Formiato (14,90min), 4- Butirato (15,14min), 6- Cloreto (18,10min), 7- Sulfato (25,82min), 8- Fosfato (30,66 min) e de cátions (B). 1- Sódio (8,39min), 2- Amônio (10,98min), 3- Potássio (15,54min), 4- Cálcio (22,46min).....

184

Figura 7.6 - Perfil cromatográfico da amostra de óleo de soja no período de 6-7 horas de degradação com ordem de eluição de ânions (A) 1- Fluoreto (11,72min), 2- Lactato (12,54min), 3- Acetato (13,52min), 4- Propionato (14,35min), 5- Formiato (14,85min), 6- Cloreto (18,10min), 8- Sulfato (25,83min), 9- Oxalato (26,09min), 13- Fosfato (30,66 min) e de cátions (B). 1- Sódio (8,36min), 2- Amônio (10,99min), 3- Potássio (15,51min), 4- Cálcio (22,42min).....

184

Figura 7.7 - Cromatograma dos padrões com ordem de eluição. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53 min, 4- Propanal 21,32 min, 5-Crotonaldeido 22,86, 6-Metracroleina 23,32 min 7- 2-Butanona e Butiraldeido 23,65min, 8- Benzaldeído 24,31 min, 9- Pentanal 25,80min, 10- p-tolualdeído 26,50min, 11- Hexanal 27,79 min.....

188

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros e especificações para o controle de qualidade do biodiesel.....	36
Tabela 3.1 - Planejamento para otimização de uma mistura de três componentes (soja, sebo e mamona) na obtenção do biodiesel com período de indução ótimo.....	59
Tabela 3.2 - Períodos de indução observados e os valores de períodos de indução previstos pelo modelo quadrático para as misturas de biodiesel de soja, mamona e sebo.....	61
Tabela 3.3 - Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos dados observados para amostras de misturas ternárias de biodiesel.....	66
Tabela 3.4 - Parâmetros Físico-químicos da mistura ótima de biodiesel 82.5% (v/v) de soja, 7.5% (v/v) de sebo e 10.0 % (v/v) de mamona.....	67
Tabela 4.1 - Influência da amplitude e tempo de reação no período de indução na produção de biodiesel de soja (n=3).....	82
Tabela 4.2 - Influência da presença de nitrogênio durante a produção no período de indução do biodiesel de soja (n=3).....	85
Tabela 4.3 - Valores do teor de água e estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja produzido com o óleo de soja que continha 1000 ppm de ácido cítrico sob condições variadas de armazenamentos (n=3).....	92
Tabela 4.4 - Valores do teor de água e estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja produzido com o óleo de soja que continha 1000 ppm de ácido cítrico e TBHQ sob condições variadas de armazenamentos (n=3).....	92
Tabela 5.1 - Tempo de coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja.....	104
Tabela 5.2 - Concentração e condutividade dos analitos orgânicos proveniente da oxidação e inorgânicos emitidos das amostras de biodiesel de soja neutralizado presentes na célula de medida.....	106
Tabela 5.3 - Concentração e condutividade dos analitos orgânicos proveniente da oxidação e inorgânicos emitidos das amostras de biodiesel de soja neutralizado, presentes nos <i>impingers</i> , para temperatura baixa (4°C) e temperatura ambiente (25°C).....	107

Tabela 5.4 - Fração dos produtos de degradação e emissão dos íons inorgânicos do biodiesel neutralizado encontrados na célula de medida e nos <i>impingers</i> com solução de KOH 0,003 mol L ⁻¹ a 25°C.....	110
Tabela 5.5 - Concentrações em µg L ⁻¹ das espécies orgânicas provenientes da oxidação acelerada do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado....	113
Tabela 5.6 - Concentrações em µg L ⁻¹ das espécies inorgânicas emitidas após oxidação acelerada do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado.....	114
Tabela 5.7 - Resultados das operações matemáticas para condutividades em µS cm ⁻¹ das médias das concentrações dos canais B2, B3 e B4 para 6 h de degradação do biodiesel de soja neutralizado.....	120
Tabela 5.8 - Parâmetros da equação exponencial obtidos a partir da curva de condutividade versus tempo de degradação.....	121
Tabela 5.9 - Comparação entre as condutividades dos métodos Rancimat e Cromatografia de íons para as amostras de biodiesel de soja, nos diferentes de degradação do biodiesel de soja neutralizado.....	122
Tabela 5.10 - Concentração e condutividade dos íons inorgânicos obtidos com a emissão e orgânicos obtidos com a oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja coletados em diferentes tempos de degradação.....	125
Tabela 5.11 - Determinação de compostos carbonílicos como produtos de oxidação do óleo de soja após derivatização com DNPH.....	142
Tabela 5.12 - Determinação de compostos carbonílicos como produtos de oxidação do biodiesel de soja após derivatização com DNPH.....	143
Tabela 7.1 - Parâmetros analíticos obtidos para separação e determinação dos íons orgânicos proveniente da oxidação e íons inorgânicos emitidos após oxidação do biodiesel de soja.....	181
Tabela 7.2 - Curvas analíticas, tempo de retenção, coeficiente de correlação, limites de detecção e de quantificação do método CLAE-DAD.....	189

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
ANOVA	Análise de Variância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão
CEI	Comissão Executiva Interministerial
CEN	Comitê Europeu de Normalização
CC	Compostos carbonílicos
CG	Cromatografia gasosa
CG/DIC	Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama
CG/DSM	Cromatografia gasosa com detector seletivo de massas
DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
IC	Cromatografia iônica
LC	Cromatografia líquida
CL/DSM	Cromatografia líquida com detector seletivo de massas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos
FID	Detecção por ionização em chama
CE	Eletroforese capilar

FAME	ésteres metílicos de ácidos graxos
RME	ésteres metílicos de óleo de colza
GG	Grupo Gestor
HC	Hidrocarbonetos
IV	Infravermelho próximo
CO	Monóxido de carbono
CME	Óleo de canola
SFME	Óleo de girassol
PME	Óleo de palma
SME	Óleo de soja
PI	Período de indução
CFPP	Ponto de entupimento do filtro a frio
PP	Ponto de fluidez
CP	Ponto de névoa
OVEG	Programa de Óleos Vegetais
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel
RMN-¹H e ¹³C	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono
TBHQ	Terc butil hidroquinona
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

CAPITULO 1

APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1 Apresentação.....	26
1.2 Objetivos do trabalho.....	29

CAPITULO 2

INTRODUÇÃO GERAL	30
2.1 Um breve histórico do biodiesel.....	31
2.2 Controle de qualidade de biodiesel.....	34
2.3 Estabilidade hidrolítica, oxidativa e térmica de biodiesel.....	37
2.3.1 Estabilidade Hidrolítica.....	38
2.3.2 Estabilidade Oxidativa.....	40
2.3.3 Estabilidade térmica.....	44

CAPITULO 3

3.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE MISTURAS DE BIODIESEL A PARTIR DE SOJA, SEBO E MAMONA USANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS	46
3.2 Introdução.....	47
3.2.1 Planejamento experimental de misturas.....	51
3.2.1.1 Planejamento experimental com restrições.....	54
3.3 Parte Experimental.....	56
3.3.1 Reagentes e amostras.....	56
3.3.2 Equipamentos.....	56
3.3.3 Procedimento para reação de transesterificação assistida por ondas ultrassônicas.....	57
3.3.4 Planejamento experimental de misturas.....	58
3.3.5 Avaliação do período de indução com teste de oxidação acelerada utilizando o Rancimat.....	60
3.4 Resultados e Discussão.....	61
3.4.1 Análise do planejamento experimental de misturas com restrições...	61
3.4.2 Especificação da mistura ótima de biodiesel.....	67

3.5 Conclusões.....	68
CAPITULO 4	
4.1 FATORES QUE AFETAM A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.....	69
4.2 Introdução.....	70
4.2.1 Influência da adição de gás nitrogênio durante a produção de biodiesel de soja.....	70
4.2.2 Efeito do ultrassom na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	71
4.2.3 Efeito da temperatura, ar, presença de luz e condições de armazenamento na estabilidade oxidativa.....	73
4.2.4 Influência da presença de água na estabilidade oxidativa do biodiesel.....	76
4.3 Parte Experimental.....	78
4.3.1 Reagentes e amostras.....	78
4.3.2 Equipamentos.....	78
4.3.3 Procedimento Experimental.....	79
4.3.3.1 Influência da adição de nitrogênio, tempo de sonicação e amplitude ultrassônica na produção de biodiesel de soja.....	79
4.3.3.2 Influência da presença de ar na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	79
4.3.3.3 Influência da temperatura na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	79
4.3.3.4 Influência das condições de armazenamento e teor de água na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	80
4.4 Resultados e Discussão.....	81
4.4.1 Efeito do ultrassom na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja....	81
4.4.2 Influência da adição de nitrogênio no biodiesel de soja para avaliação da estabilidade oxidativa.....	83
4.4.3 Influência da presença de ar na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	85
4.4.4 Influência da temperatura na estabilidade oxidativa do bodiesel de	

soja.....	86
4.4.5 Influência das condições de armazenamento e teor de na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	88
3.5 Conclusões.....	93

CAPITULO 5

DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS ORIGINADOS DA OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA

5.1 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ORIGINADOS DA OXIDAÇÃO E ÍONS INORGÂNICOS OBTIDOS COM EMISSÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA.....	94
5.2 Introdução.....	95
5.3 Parte Experimental.....	98
5.3.1 Reagentes e Amostras.....	98
5.3.2 Equipamentos.....	99
5.3.3 Procedimento Experimental.....	99
5.3.3.1 Síntese de Biodiesel.....	99
5.3.3.2 Procedimento de oxidação e coleta dos produtos de oxidação e emissão de íons inorgânicos do biodiesel de soja	100
5.3.3.3 Avaliação dos produtos de oxidação e da emissão de íons inorgânicos do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado após oxidação acelerada.....	101
5.3.3.4 Determinação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja...	102
5.3.3.5 Procedimento de oxidação e coleta dos produtos de oxidação e emissão de íons inorgânicos do óleo e biodiesel de soja.....	102
5.4 Resultados e Discussão.....	105
5.4.1 Identificação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja por cromatográfica de íons.....	105
5.4.2 Avaliação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja após oxidação acelerada.....	105
5.4.3 Identificação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado após oxidação acelerada.....	110

5.4.4 Avaliação do período de indução das amostras de biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado.....	115
5.4.5 Produtos de oxidação do biodiesel de soja: relação entre condutividade e concentração.....	117
5.4.6 Identificação e avaliação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja por cromatográfica de íons.....	123
5.4.7 Avaliação das contribuições dos íons orgânicos proveniente da oxidação e emissão dos íons inorgânicos do óleo e biodiesel de soja na condutividade total do sistema.....	126
5.5 Conclusões.....	128
5.6 DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS UTILIZANDO CLAE-DAD APÓS OXIDAÇÃO ACELERADA PELO MÉTODO RANCIMAT DE AMOSTRAS DE ÓLEO E DE BIODIESEL DE SOJA.....	129
5.7 Introdução.....	129
5.8 Parte Experimental.....	133
5.8.1 Reagentes e Padrões.....	133
5.8.2 Amostras.....	133
5.8.3 Equipamentos.....	133
5.8.4 Condições cromatográficas.....	134
5.8.5 Procedimento experimental.....	134
5.8.5.1 Preparo da solução de 2,4-DNPH A 1,0% e 1,0% (m/v).....	134
5.8.5.2 Preparo da curva analítica dos padrões derivatizados em 2,4-DNPH.....	134
5.8.5.3 Procedimento de oxidação e coleta dos produtos de degradação.....	134
5.8.5.4 Avaliação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja por cromatografia líquida.....	136
5.9 Resultados e Discussão.....	137
5.9.1 Identificação dos compostos carbonílicos a partir da oxidação do óleo e biodiesel de soja por CLAE-DAD.....	137
5.9.2 Avaliação compostos carbonílicos a partir da oxidação do óleo e biodiesel de soja por CLAE-DAD.....	141

5.9.3 Avaliação da taxa de formação dos compostos carbonílicos a partir da oxidação do óleo e biodiesel de soja.....	143
5.9.4 Propostas de mecanismos para a formação de alguns compostos carbonílicos encontrados.....	145
5.10 Conclusões.....	148
CAPITULO 6	
CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	149
6.1 Conclusões Gerais.....	150
6.2 Perspectivas.....	151
REFERÊNCIAS.....	152
CAPITULO 7	
ANEXOS.....	176
Anexo A: Determinação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja.....	177
Anexo B: Identificação dos produtos de oxidação do biodiesel de soja por cromatográfica de íons.....	178
Anexo C: Identificação e avaliação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja por cromatográfica de íons.....	182
Anexo D: Condições Cromatográficas.....	185
Anexo E: Preparo da solução de 2,4-DNPH a 0,5% e 1,0% (m/v).....	186
Anexo F: Preparo da curva analítica dos padrões derivatizados em 2,4-DNPH.....	187
Anexo G: Identificação dos compostos carbonílicos a partir da oxidação do óleo e biodiesel de soja por CLAE-DAD.....	188

Capítulo 1

Apresentação e Objetivos

1.1 APRESENTAÇÃO

A busca por combustíveis provenientes de fontes renováveis, com menor impacto ambiental, tornou-se uma importante meta para pesquisadores de todo o mundo. Neste contexto, o biodiesel vem se apresentando como um combustível alternativo, uma vez que, os impactos ambientais causados pelas altas emissões de gases poluentes na atmosfera, proveniente da queima de combustíveis fósseis, tornou-se uma questão preocupante para a humanidade em vista da necessidade de consumir combustíveis de fontes energéticas menos poluentes e obtidas de fontes renováveis (LÔBO, FERREIRA & CRUZ 2009).

Estudos mostram que a substituição do diesel automotivo pelo biodiesel resulta em diminuição das emissões de vários poluentes (FERNANDO & HALL, 2006; KALAM; HUSNAWAN & MASJUKI, 2003; FERREIRA, *et al.*, 2008; FARIA; REZENDE; REZENDE & PINTO, 2007). O emprego do biodiesel como combustível, em substituição total ou parcial ao diesel, além de reduzir as emissões dos poluentes como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos orgânicos voláteis (COV) e material particulado (MP), também está associado a outros benefícios relevantes, como a redução das emissões de enxofre e compostos aromáticos tóxicos (como o benzeno) e uma combustão mais completa, decorrente do maior percentual de oxigênio presente nas moléculas que compõem o biodiesel. No entanto, o biodiesel possui alguns inconvenientes como aumento das emissões dos compostos de nitrogênio, principalmente NO e NO₂ (KOZERSKI, & HESS, 2006; FERNANDO & HALL, 2006), além de ser menos estável do que os combustíveis derivados do petróleo, visto que, este é facilmente degradável em um menor intervalo de tempo (WADUMESTHRIGE; SALEY & SIMON, 2009).

A instabilidade do biodiesel está relacionada com a composição e estrutura química dos ésteres dos ácidos graxos que variam dependendo da origem do óleo ou gordura (MOSER, 2009). Por exemplo, o biodiesel produzido a partir de óleo vegetal, como óleo de soja, apresenta em sua composição química uma quantidade significativa de ésteres de ácidos graxos mono e poli-insaturados, principalmente, os ésteres de ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (FERRARI, 2009). As gorduras de origem animal, como o sebo bovino, diferem dos óleos vegetais, como o de soja, no que diz respeito à composição química. As primeiras possuem um alto teor de ácidos graxos saturados, principalmente os ácidos

palmiticos e esteáricos (MORAES, 2008). Já o óleo de mamona é constituído por aproximadamente 90% de ácido ricinoléico, um ácido graxo hidroxilado responsável por conferir ao biodiesel de mamona uma excelente estabilidade (CONCEIÇÃO, 2007). Neste trabalho, o biodiesel de sebo bovino e de mamona foram utilizados como aditivos antioxidantes em misturas com biodiesel de soja, com o objetivo de aumentar a resistência do mesmo à oxidação.

A estabilidade do biodiesel pode ser influenciada por fatores como a presença de insaturações, inerente à matéria-prima, exposição ao ar e luz, presença de metais e água, alta temperatura, e condições não adequadas de armazenamento. A interação do biocombustível com tais fatores podem ocasionar a formação de gomas, alteração na cor e redução na limpidez do mesmo (DUNN, 2005, 2008). Diante do exposto, foram estudados neste trabalho, alguns fatores relacionados a uma melhor condição para o armazenamento do biodiesel de soja.

Os ésteres de ácidos graxos com presença de ligações duplas são mais susceptíveis a oxidação quando expostos ao oxigênio e a alta temperatura durante um longo período de armazenamento, podendo levar a formação de compostos orgânicos voláteis como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de cadeia curta (SIDDHARTH & SHARMA, 2010).

A formação desses produtos promove um aumento da viscosidade pela ocorrência de reações de polimerização, envolvendo as duplas ligações que, em estágios mais avançados, podem levar à formação de materiais pouco solúveis, tais como gomas que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção, além do aumento da acidez que podem ocasionar corrosão dos componentes do sistema combustível (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; FERRARI & SOUZA, 2009, ARAÚJO *et al.*, 2009). Neste contexto, a identificação e quantificação dos produtos originados da degradação do biodiesel de soja são de fundamental importância.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos sendo que, no capítulo 2, apresenta-se a fundamentação teórica, envolvendo um breve histórico sobre o biodiesel, os parâmetros de qualidade do biodiesel e uma abordagem sobre a estabilidade de amostras de biodiesel. No capítulo 3, apresenta-se um estudo sobre o período de indução de misturas de biodiesel de soja, sebo e mamona, através de um planejamento experimental de misturas com restrição. No capítulo 4, apresenta-se um estudo dos fatores que influenciam no período de indução do biodiesel de

soja: presença do gás nitrogênio e efeito do ultrassom durante a produção do biodiesel, efeito da temperatura, presença de água no biodiesel e presença de ar nos recipientes de armazenamento das amostras. No capítulo 5, apresenta-se um método para capturar os compostos carbonílicos formados durante a degradação do óleo e biodiesel de soja para quantificá-los posteriormente por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar os fatores que influenciam o período de indução do biodiesel de soja e identificar as espécies originadas com a sua oxidação.

1.2.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do teor de cada tipo de biodiesel (soja, sebo e mamona) no período de indução de *blends* de biodiesel e indicar a melhor proporção desses componentes para obtenção de uma mistura com melhor período de indução.
- Investigar o período de indução do biodiesel de soja frente a alguns fatores como injeção de gás nitrogênio, efeito da amplitude e tempo de exposição as sondas ultrassônicas, no momento da produção, presença de ar, temperatura, condições de armazenamento e teor de água.
- Empregar a cromatografia iônica com detector de condutividade para a quantificação de espécies inorgânicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-}) e espécies orgânicas (formiato, acetato, propionato, lactato e succinato) em amostras de óleo e biodiesel de soja que foram submetidas à oxidação acelerada utilizando o Rancimat.
- Desenvolver um método para capturar os compostos carbonílicos que são formados durante a oxidação acelerada do óleo e biodiesel de soja, utilizando o Rancimat e detecção das espécies por CLAE-DAD.

Capítulo 2**Introdução Geral**

2.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE O BIODIESEL

A crise energética mundial, os constantes aumentos dos preços do petróleo e as crescentes preocupações ambientais têm motivado muitos países na busca por combustíveis alternativos de fontes renováveis com o objetivo de ampliar a matriz energética que possam substituir, gradativamente, o uso de combustíveis fósseis (LIMA *et al.*, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2006). A crescente demanda por energia e consciência ambiental tem estimulado a realização de pesquisas visando a produção de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis, que são ambientalmente aceitáveis (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Os recursos energéticos renováveis, nas suas diversas formas, têm sido bastante estudados e são considerados componentes importantes na busca de uma economia energética sustentável. Dentre as propostas de fontes energéticas alternativas, o biodiesel desponta como uma alternativa ao petrodiesel (MORAES *et al.*, 2011).

No Brasil, o uso energético de óleos vegetais foi proposto em 1975, com a criação do Pró-óleo – Plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos. Em 1980, o Pró-óleo passou a ser o “Programa nacional de óleos vegetais para fins energéticos”, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, canola, girassol e mamona com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo (BIODIESEL BRASIL, 2012). Entretanto, a estabilização dos preços do petróleo, a entrada do Proálcool, bem como o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa (BIODIESEL, 2011).

Nesse mesmo período, a Europa, e em particular a Alemanha, intensificou as pesquisas e instituiu o biodiesel à base do óleo de canola na mistura no diesel. A Alemanha liderava a produção mundial de biodiesel com 42% e a União Europeia produzia um total de 90% do mercado (ANP, 2004).

Em 1983, o governo brasileiro, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. Foram realizados testes com biocombustíveis, dentre os quais com o

biodiesel puro e com uma mistura de 70% de óleo diesel e de 30% de biodiesel (B30). Os resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível. No entanto, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial (BIODIESEL BRASIL, 2012).

A década de 90 foi marcada por importantes avanços para os biocombustíveis, com uma notável revolução na oferta de fontes alternativas de biomassa. Avanços mais significativos foram dados pelo governo brasileiro, em dezembro de 2003, ao constituir a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), ambos encarregados pela implantação das ações para produção e uso do biodiesel. Os estudos e relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formulação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), lançado em dezembro de 2004 (BIODIESEL, 2012).

Em 2003, o Parlamento Europeu estabeleceu as diretrizes para a promoção e uso dos combustíveis renováveis no setor de transporte. Essa medida faz parte do conjunto de ações que visavam o cumprimento das metas estabelecidas no Protocolo de Kyoto, além de contribuir para a garantia de energia em médio e longo prazo (ANP, 2004). Este protocolo significou um acordo internacional para reduzir as emissões de gases estufa dos países industrializados e garantir um modelo de desenvolvimento limpo aos países em desenvolvimento. O documento previa que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduzissem suas emissões em 5,2% em relação aos níveis medidos em 1990 (COPELAND & TAYLOS, 2005).

No ano de 2004, o governo federal criou PNPB com o objetivo de introduzir a produção e uso do biodiesel sob a forma técnica, sustentável e socioeconômica, com enfoque na inclusão social e desenvolvimento de regiões mais carentes, via geração de emprego e renda. O PNPB consistiu na redução de dependência do país na importação de derivados de petróleo através da busca por fontes energéticas renováveis, no incentivo da agricultura familiar para a produção de matéria-prima usada no desenvolvimento do biodiesel e na diversificação de oleaginosas cultivadas em diferentes regiões brasileiras que podem ser usadas para produzir o biodiesel (PADULA *et al.*, 2012).

Com o PNPB, através da lei de nº 11.097/2005 foi autorizada a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo (B2) produzidos a partir de 2008. Em consequência, houve um aumento da demanda inicial de 800 milhões de litros de

biodiesel por ano, o que incentivou ao acréscimo de 5% de biodiesel nas misturas como obrigatória no ano de 2010. Desde então, o volume de biodiesel produzido no país aumentou de 2,4 bilhões de litros no mesmo período, para 5,8 bilhões de litros, no mesmo ano, tornando o Brasil o segundo maior produtor do mundo (CÉSAR & BATALHA, 2010).

Com a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira pela lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) passou assumir a responsabilidade de regulamentar e fiscalizar a produção, o controle de qualidade, a revenda e a comercialização de biodiesel e suas misturas. A partir de então a ANP criou normas de especificações de biodiesel, adaptou normas regulatórias e promoveu leilões para estimular as refinarias à utilização do biocombustível em misturas ao diesel de petróleo (ANP, 2012).

Atualmente, países que integram a União Europeia e os EUA já produzem e utilizam o biodiesel comercialmente. Outros países como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil. A busca pelo aumento da capacidade de produção de biodiesel vem sendo pautada pelas expectativas de consumo crescente nos próximos anos (HOLANDA, 2004; KNOTHE *et al.*, 2006).

A produção de biodiesel no Brasil, além da substituição de parte do diesel importado, pode contribuir também para diminuição dos poluentes automotivos causadores do efeito estufa. Atualmente, o custo de produção do biodiesel em relação ao diesel derivado de petróleo faz com que este combustível sofra críticas quanto à produção e uso em grandes escalas. Porém, esse inconveniente tem sido compensado em muitos países com auxílio na forma de subsídios de isenção fiscal. O alto custo da produção de biodiesel pode também ser parcialmente, compensado pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado, o que tem motivado a investigação de tecnologias para utilização de óleos residuais (óleos de frituras), bem como alternativas mais viáveis como aumento do rendimento de reação, redução do tempo de reação e diminuição no consumo de reagentes durante o processo de produção (KNOTHE *et al.*, 2006).

Aliada a questões tecnológicas de otimização de produção, é necessário estabelecer padrões de qualidade para introdução de novos biocombustíveis automotivos na matriz energética. Nesse sentido, o controle de qualidade de biodiesel é importante para garantir a segurança do consumidor, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Estes parâmetros estão associados a características químicas do biocombustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos de análise. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva, garantindo o sucesso do novo combustível.

2.2 CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL

A garantia da qualidade é um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel. A manutenção da oferta de um combustível de alta qualidade, que não apresente problemas operacionais, é pré-requisito para a aceitação do biodiesel no mercado (KNOTHE *et al.*, 2006).

Devido ao fato do biodiesel poder ser produzido a partir de óleos vegetais de origens variadas, é necessário instalar padrões de qualidade para o combustível, fixar limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também, possíveis degradações do produto durante o processo de produção, transporte e estocagem, e dessa forma, garantir o desempenho do motor sem quaisquer dificuldades (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; MITTELBAACH, 1996).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de canola. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela *American Society of Testing and Materials* (ASTM), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE *et al.*, 2006; MITTELBAACH,

1996). No Brasil, as especificações do Biodiesel puro (B100), são estabelecidas pela ANP, através da Resolução nº 14 de 15/05/2012.

Geralmente, a qualidade do combustível pode ser influenciada por vários fatores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição em ácidos graxos do óleo vegetal ou gordura animal de origem, o processo de produção, o emprego de outros materiais no processo e parâmetros posteriores à produção. Mesmo quando utilizado em mistura com diesel de petróleo, o biodiesel deve atender às especificações, independentemente dos teores empregados (KNOTHE *et al.*, 2006).

Os parâmetros, que são usados para definir a qualidade do biodiesel, podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo de ensaios também é usado para diesel mineral, e o segundo descreve a composição e pureza de ésteres graxos. O primeiro inclui, por exemplo, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, teor de enxofre, resíduo de carbono, teor de cinzas sulfatadas, número de cetano e índice de acidez. O segundo grupo compreende, por exemplo, teor de metanol, glicerina livre, glicerina total, teores de fósforo, água e conteúdo de ésteres (MONTEIRO *et al.*, 2008). Os valores limites desses parâmetros são mostrados na Tabela 2.1, de acordo as normas ASTM D 6751; EN 14214 e Resolução nº 14 de 15/05/2012.

Tabela 2.1 - Parâmetros e especificações para o controle de qualidade do biodiesel.

Característica	Unidade	Brasil - Resolução nº 14 de 11/05/2012	EU - EN 14214	EUA - ASTM D 6751
Aspecto	----	Límpido e isento de Impureza	----	-----
Massa específica*	kg/m ³	826-860 a 20 °C	860-900 a 15 °C	-----
Viscosidade cinemática a 40 °C*	mm ² /s	2,0-4,5	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx*	% volume	----	----	0,050
Ponto de fulgor, mín*	°C	100,0	120,0	130,0
Resíduo de carbono dos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da Destilação 0,30	Em 100% da amostra 0,050
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,020	----
Enxofre total, máx. *	mg/kg	10,0	10,0	15,0
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	---	1,0	1,0	3,0
Número de cetano *	---	Anotar	51,0 (mín.)	47,0 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19,0	Por região	----
Ponto de fluidez (pour point - PP) *	°C	---	Por região	----
Ponto de nuvem (cloud point - CP) *	°C	---	----	Reg istrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5,0	5,0	----
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5,0	5,0	----
Fósforo, máx	mg/kg	10,0	10,0	10,0
Contaminação total, máx	mg/kg	24,0	24,0	----
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	----
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,020	0,020	0,020
Glicerina total, máx	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	0,80	0,80 (máx)	----
Diglicerídeos	% massa	0,20	0,20 (máx)	----
Triglicerídeos	% massa	0,20	0,20 (máx)	----
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	----
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120,0 (máx)	----
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6,0	6,0	3,0
Água, máx	mg/kg	200,0	500,0	500,0
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 max	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Conforme pode ser observado na Tabela 2.1, a estabilidade oxidativa está entre os parâmetros para avaliação da qualidade do biodiesel. O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução (PI), tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação (ALBUQUERQUE, 2010; KNOTHE *et al.*, 2006). Geralmente, fatores como a presença de ar, temperaturas elevadas ou presença de metais facilita a oxidação.

A razão para auto-oxidação é a presença de ligações duplas nas cadeias de muitos compostos graxos. A auto-oxidação de compostos graxos insaturados prossegue com taxas diferentes, dependendo do número e posição das ligações duplas. As normas EN 14214 e Resolução nº 14 de 15/05/2012 para determinação da estabilidade oxidativa a 110 °C estabelecem um tempo mínimo de indução de 6 h, enquanto a norma ASTM D 6751 é de 3 h, pelo método Rancimat (KNOTHE, 2005).

O biodiesel é menos resistente à oxidação quando comparado com os combustíveis fósseis típicos e, portanto, a presença de biodiesel no óleo diesel mineral pode afetar a estabilidade desta mistura de forma significativa (DUNN & KNOTHE, 2003). Dessa maneira, estudos de avaliação e desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem são importantes (QUINTELLA *et al.*, 2009).

2.3 ESTABILIDADE HIDROLÍTICA, OXIDATIVA E TÉRMICA DO BODIESEL

Alguns autores utilizam os termos estabilidade à oxidação e estabilidade à estocagem como sinônimos. Entretanto, pode-se inferir que existe a seguinte distinção: a estabilidade à estocagem refere-se à armazenagem por longos períodos em temperaturas baixas ou moderadas (0 a 49 °C), enquanto que a estabilidade oxidativa refere-se à situação na qual o combustível fica submetido a temperaturas mais elevadas (entre 60 °C e 70 °C), por períodos menores que os períodos normais de armazenagem, tal como acontece no sistema de combustível dos veículos.

Já a estabilidade térmica, refere-se às condições de operação dos motores, onde o combustível é submetido a temperaturas superiores a 100 °C, mas por curtos períodos de tempo (DANTAS, 2010). Dessa forma, o conhecimento sobre a estabilidade do biodiesel é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento, transporte e uso como combustível em motores diesel, caldeiras, geradores de eletricidade, e outros equipamentos de combustão (LIN & CHIU, 2009).

Existe, ainda, a estabilidade hidrolítica que é relativa à estabilidade frente à presença de água.

2.3.1 ESTABILIDADE HIDROLÍTICA

A estabilidade hidrolítica refere-se à resistência do biodiesel aos processos de degradação na presença de água. A ocorrência de degradação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não enzimático. A degradação enzimática ocorre pela ação de lípases presentes nas sementes de oleaginosas, ou de origem microbiana (processos fermentativos), que hidrolisam ligações éster dos óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres.

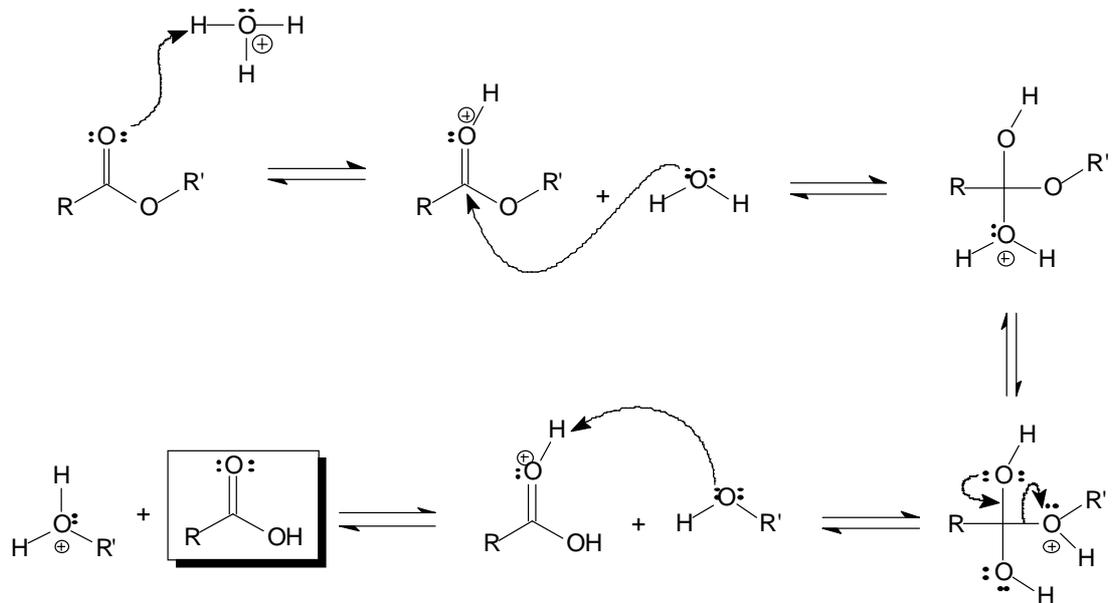
As condições ótimas de ação das lípases estão situadas em torno de pH 7 e 37 °C, sendo que as de origem vegetal atuam em meios ligeiramente ácidos e, as de origem animal ligeiramente básicos. Já a degradação hidrolítica não enzimática ocorre na presença de água, que depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do biodiesel (KNOTHE, 2005).

A degradação hidrolítica não enzimática consiste na hidrólise dos ésteres, a qual pode ser influenciada pelo teor de ácidos no biodiesel. Na Figura 2.1 é mostrada uma reação de hidrólise de ésteres catalisada por ácido.

A reação de hidrólise do éster ocorre através de uma substituição nucleofílica, onde o ácido protona o oxigênio acílico deixando o carbono mais suscetível a um ataque nucleofílico. Posteriormente, a água promove um ataque nucleofílico no carbono acílico, gerando dessa forma um intermediário tetraédrico. Finalmente, ocorre uma “expulsão” de uma molécula de álcool que é uma base fraca, ou seja,

um bom grupo abandonador, gerando assim um álcool e o ácido carboxílico (SILVA, 2009; BRUICE, 2006).

Figura 2.1 - Reação de hidrólise de ésteres. BRUICE (2006); adaptado.



Fonte: Adaptado de BRUICE (2006).

No processo de obtenção de biodiesel, durante a etapa de lavagem para remoção de impurezas presentes no meio como o catalisador, excesso de álcool, glicerina livre residual, sal de ácidos graxos, além de triglicerídeos, diglicerídeos e monoacilglicerídeos, o biodiesel pode absorver certa quantidade de água, ou formar emulsões, que pode ser um dos principais fatores que causam a degradação hidrolítica (KNOTHE, 2005; LEUNG & GUO, 2006).

Dessa forma, para minimizar a presença de água, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem (VIEIRA, PORTILHO & LIMA, 2007). Entretanto, mesmo utilizando a etapa de secagem, o biodiesel pode absorver água durante o armazenamento.

Em armazenamento por longos períodos, a água condensada no tanque de combustível pode favorecer o crescimento de bactérias e fungos, que fazem uso do biodiesel como fonte de alimento. Estes micro-organismos crescem como um filme ou lodo que se acumula como sedimentos. O lodo microbiano pode, posteriormente,

desprender-se das paredes do tanque entupindo filtros de combustível. Para minimizar esse processo, alguns biocidas podem ser utilizados em baixas concentrações funcionando como inibidores da ação metabólica ou do crescimento bacteriano (ABDULLAH *et al.*, 2007).

Devido à higroscopicidade, um biodiesel certificado pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito depende da natureza do processo produtivo da matéria-prima, bem como das condições e do tempo de estocagem. Dessa forma, é recomendado um bom acompanhamento da evolução do teor de água, que deve ser conduzido até momentos antes da adição do biodiesel ao diesel (DANTAS, 2010).

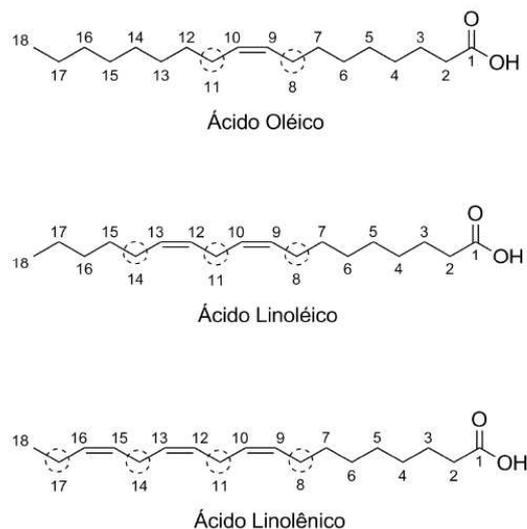
2.3.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Os óleos vegetais e gorduras animais, bem como seus derivados a exemplo de amostras de biodiesel, apresentam em sua composição os ácidos graxos, saturados e insaturados, principalmente, ligados ao glicerol na forma de triglicerídeos. Os grupos alílicos em ácidos graxos insaturados são altamente suscetíveis a reações com radicais livres. Na presença de oxigênio, ácidos graxos insaturados sofrem oxidação, mesmo a baixas temperaturas. Os ácidos graxos saturados são relativamente estáveis à oxidação a temperaturas menores que 60 °C, no entanto oxidam a temperaturas mais elevadas. Como resultado da auto-oxidação, inicialmente são formados monohidroperóxidos, que eventualmente, quebram as ligações, resultando em produtos voláteis principalmente aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos (WANASUNDARA & SHAHIDI, 1993; SEPPANEN & CSALLANY, 2004).

A reação de oxidação dos ésteres metílicos derivados de óleos de ácidos graxos ocorre na insaturação presente no ácido ou éster. Considerando que a cadeia carbônica não é alterada durante o processo de transesterificação do ácido graxo em alquil ésteres, a química da degradação do biodiesel será a mesma que do ácido graxo que lhe deu origem (CHOE & MIN, 2006). A ocorrência da degradação oxidativa está diretamente relacionada com a disponibilidade do ar e a presença de compostos insaturados, sendo que, o desencadeamento deste processo pode ocorrer via autooxidação ou foto-oxidação (LOURY, 1972).

As cadeias carbônicas dos ácidos graxos insaturados presentes nos triacilglicerídeos apresentam grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) que interrompem as ligações duplas ao longo da cadeia. As posições alílicas, que possuem grupos metilenos adjacentes apenas a uma ligação dupla, são efetivamente susceptíveis a oxidação. Já, as posições bis-alílicas que possuem um grupo metileno localizado entre duas ligações duplas, são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação. No caso do ácido oleico há posições alílicas em C-8 e C-11, no ácido linoleico em C-8 e C-14 e o ácido linolênico em C-8 e C-17, e todas são susceptíveis à oxidação. No entanto, as posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, como no ácido linoleico (duplas ligações em C-9 e C-12, gerando uma posição bis-alílica em C-11) e no ácido linolênico (duplas ligações em C-9, C-12 e C-15, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação. Na Figura 2.2 são mostrados os sítios ativos das moléculas dos principais ácidos graxos que constituem os triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gorduras (CHOE & MIN, 2006; FRANKEL, 1987; CHOE & MIN, 2006).

Figura 2.2 - Pontos reativos na molécula de ácidos graxos.



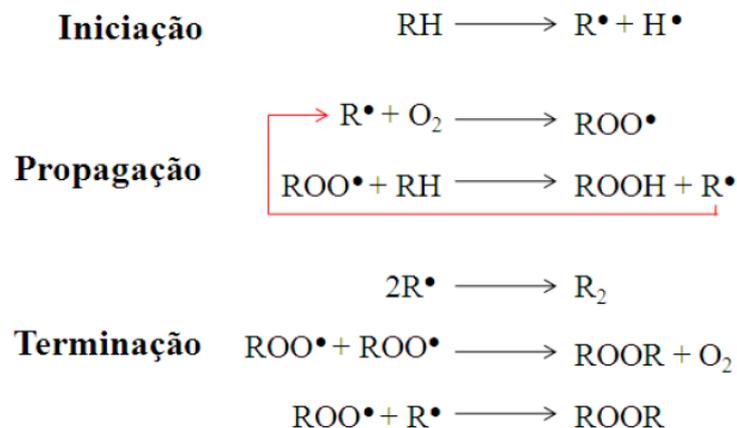
Fonte: DANTAS (2010).

A autoxidação é uma reação em cadeia envolvendo o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) que ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação (Figura 2.3). As razões para a autoxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias carbônicas, como dito anteriormente (FREEDMAN & BAGBY,

1989; LOURY, 1972; CHOE & MIN, 2006). A velocidade dessa reação depende do número e posições das ligações duplas existentes nos compostos graxos. Os óleos e gorduras que contêm mais ácidos graxos poli-insaturados são mais susceptíveis a oxidação.

Assim a ocorrência da etapa de iniciação e propagação depende da facilidade que os hidrogênios nas posições alílicas e/ou bis-alílicas podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos (LOURY, 1972; DANTAS, 2010; CHOE & MIN, 2006). Na Figura 2.3 são mostradas as etapas das reações de oxidação de um ácido graxo insaturado.

Figura 2.3 - Mecanismo de auto-oxidação. RH– ácido graxo insaturado; R- radical livre; ROO- radical peróxido e ROOH-hidroperóxidos.

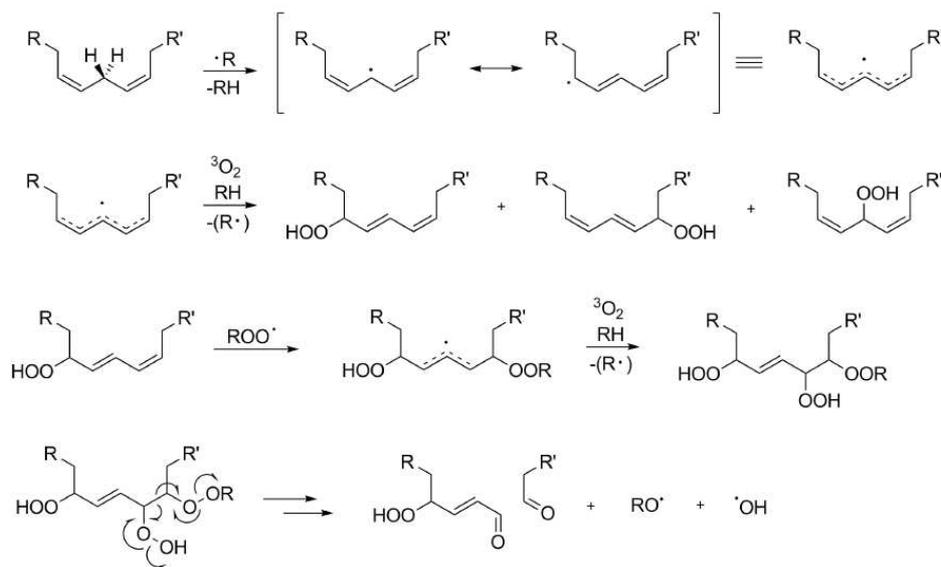


Fonte: DANTAS (2010).

Na etapa da iniciação ocorre a formação dos radicais livres, devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o hidrogênio alílico, pela catálise de cátions de metais ou pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente a dupla ligação. Na propagação, os radicais livres, que são espontaneamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são transformados em outros radicais (peróxidos e hidroperóxidos) resultantes dos produtos primários de oxidação. A quantidade de peróxidos e os produtos decorrentes da peroxidação aumentam rapidamente nesta fase, tornando assim a etapa mais importante do processo. Na etapa de terminação dois radicais se

combinam, ocorrendo a formação dos produtos secundários de oxidação obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). A terminação caracteriza-se por odor forte, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo ou gordura. O mecanismo da autooxidação de um linoleato de alquila é descrito na reação em cadeia mostrada na Figura 2.4 (MIN & BOFF, 2002; LOURY, 1972; CHOE & MIN, 2006; FRANKEL, 1987).

Figura 2.4 - Mecanismo de auto-oxidação do linoleato de alquila.



Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, PORTER & BRASH (2008).

Por envolver reações com o oxigênio em seu estado excitado ou singlete (1O_2), a foto-oxidação é um processo de degradação muito mais rápido que a autooxidação. Este tipo de oxidação pode ser definido como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio, e pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), traços de metais (Cu e Fe). A foto-oxidação de óleos, gorduras ou biodiesel insaturados é promovida por clorofilas e compostos heme contendo ferro que são fotossensibilizadores de ocorrência natural nos óleos vegetais. A estrutura básica destas moléculas é um anel porfirínico coordenado a um átomo central de magnésio (no caso da clorofila) e de ferro (no caso dos compostos heme). Estes compostos absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto (3O_2), gerando o estado singlete (1O_2) altamente

reativo. Este tipo de oxidação ocorre através de um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações presentes no óleo ou éster, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados (LOURY, 1972; DANTAS, 2010; FERRARI & SOUZA, 2009; CHOE & MIN, 2006).

Os produtos primários tanto da autooxidação quanto da foto-oxidação de óleos ou biodiesel são hidroperóxidos alílicos, que posteriormente dão origem a compostos voláteis como aldeídos (que dão odor de ranço) e compostos de alta massa molecular (polímeros) (LOURY, 1972; CHOE & MIN, 2006).

Em geral, a autooxidação de ésteres de ácidos graxos fornece um maior número de produtos de oxidação, quando comparado à foto-oxidação (LOURY, 1972; CHOE & MIN, 2006; FRANKEL, 1987; FULLANA *et al.*, 2004; SEPPANEN & CSALLANY, 2002, 2006). Entre eles, aldeídos se destacam como os produtos formados em maior abundância do que outros produtos possíveis (FUJISAKI, ENDO & FUJIMOTO, 2002).

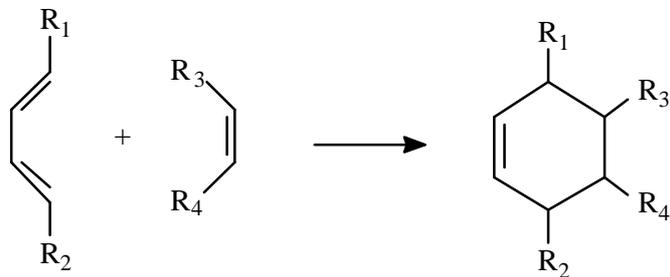
2.3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica é a resistência a alterações que o biodiesel pode apresentar quando submetido a elevadas temperaturas, acima de 100 °C. Dessa forma, quando uma amostra não resiste a temperaturas elevadas, sofre oxidação que pode levar à formação de compostos pouco solúveis e indesejáveis ao biodiesel. Quando esse combustível for utilizado no motor, prejudicará o desempenho devido ao entupimento do filtro de combustível, do injetor, podendo ocorrer à formação de depósitos na câmara de combustão do motor e vários componentes do sistema de combustível. A oxidação térmica resulta na formação de compostos carbonílicos como aldeído (formado a partir de hidroperóxidos) ou polímeros de alta massa molecular (formada por radicais peróxido), que aumentam a viscosidade do biodiesel (JAIN & SHARMA, 2010).

Em temperaturas suficientemente elevadas, a parte alílica das olefinas de ésteres poli-insaturados começa a isomerizar formando estruturas conjugadas mais estáveis. Uma vez iniciada a isomerização, um grupo dieno conjugado de uma cadeia de ácidos graxos pode reagir com um grupo de olefinas de outra cadeia de

ácidos graxos para formar um anel cicloexeno. Esta reação entre um dieno e um alceno denominada de reação de Diels Alder, é favorecida em temperaturas maiores que 250°C. Os produtos formados são chamados de dímeros. A reação Diels Alder é mostrada na Figura 2.5. Com a oxidação continuada, essa reação pode resultar na formação de compostos carbonílicos como aldeído (formado a partir de hidroperóxidos) ou polímeros de alto peso molecular (formada por radicais peróxidos), que aumenta a viscosidade do biodiesel (JAIN & SHARMA, 2010).

Figura 2.5 - Reação de Diels Alder.



Capítulo 3**Avaliação da estabilidade oxidativa de *blends* de biodiesel de soja, de sebo e de mamona, usando planejamento experimental de misturas**

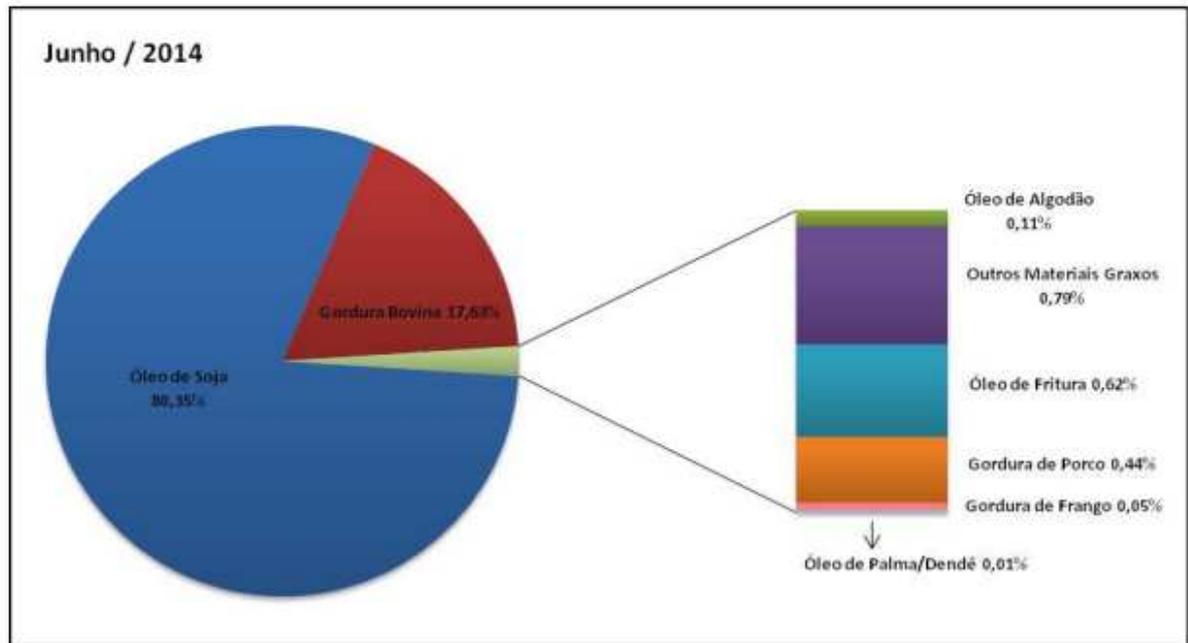
3.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE *BLENDS* DE BIODIESEL DE SOJA, SEBO E MAMONA USANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

Nesta etapa do trabalho foi feita uma avaliação da estabilidade oxidativa de misturas de biodiesel de soja, sebo e mamona utilizando um planejamento experimental de mistura. Primeiramente, abordou-se alguns aspectos gerais sobre as matérias-primas e planejamentos experimentais de misturas. Em seguida, apresentou-se as sínteses das amostras de biodiesel de soja, de sebo bovino e de mamona via rota metílica. As misturas foram feitas com o auxílio de um planejamento experimental de misturas com restrições, sendo o biodiesel de soja o componente majoritário. A proporção ótima foi obtida a partir dos tratamentos dos dados utilizando o Statistica 7.0, e para essa mistura foram avaliados os parâmetros físico-químicos.

3.2 INTRODUÇÃO

Biodiesel é um combustível alternativo ao óleo diesel mineral, composto de mono-ésteres de alquila de ácidos graxos, preparados a partir vários tipos de óleos vegetais e/ou gordura animal, com diferentes composições em ácidos graxos. Esse combustível apresenta um grande potencial para mudar a matriz energética mundial e diminuir os impactos do uso dos combustíveis fósseis sobre o ambiente (PINTO *et al.*, 2005; MENDONÇA *et al.*, 2011). Na Figura 3.1 são mostradas as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. O óleo de soja é a matéria-prima mais usada no preparo de biodiesel, seguido da gordura animal e do óleo de algodão (ANP, 2014).

Figura 3.1 - Perfil nacional das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



Fonte: ANP (2014).

O biodiesel vem sendo comercializado como um substituto total do diesel mineral B100 ou em misturas com o combustível fóssil em proporções de 2% (B2), 5% (B5) e 20% (B20). Dentre estes, a mistura B5 é comumente utilizada no mercado de combustível já que não há necessidade de realizar qualquer modificação no motor (FERRARI, OLIVEIRA & SCABIO, 2005; YUSUF, KAMARUDIN & YAAKUB, 2011).

A composição química do óleo vegetal ou gordura animal influencia diretamente nas propriedades físico-química do biodiesel. Algumas propriedades como viscosidade cinemática, densidade, ponto de fulgor e de fluidez são determinadas a partir do perfil de ácidos graxos presentes na matéria-prima pelo qual o combustível foi produzido. Os óleos vegetais e gordura animal são quimicamente constituídos por triacilglicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 16 a 20 átomos de carbono, sendo que alguns desses ácidos possuem insaturações em suas cadeias, como oleato (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3), (HOEKMAN *et al.*, 2012; MOSER, 2009).

O biodiesel pode incorporar as características da matéria-prima que foi utilizada para sua fabricação e, por isso, é menos resistente à oxidação quando comparado com os combustíveis fósseis típicos e, portanto, a presença de biodiesel no óleo diesel mineral pode afetar a estabilidade oxidativa desta mistura de forma significativa (DUNN *et al.*, 2003).

Uma das alternativas para aumentar a resistência à oxidação é através do uso de aditivos. Considerando que as propriedades físico-químicas do biodiesel dependem da matéria-prima utilizada na sua preparação, uma alternativa para o aumento da resistência à degradação e melhoria das características do produto final é o uso de misturas de biodiesel (McCORMICK *et al.*, 2010). Dependendo da matéria-prima o biodiesel pode conter mais ou menos compostos insaturados em sua composição e tornar-se suscetível a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, podendo resultar em compostos poliméricos prejudiciais ao motor (McCORMICK *et al.*, 2010; FERRARI *et al.*, 2005). A estratégia de uso de misturas de biodiesel, oriundos de diferentes matérias-primas, vem sendo utilizada para adequação de diferentes propriedades do combustível, incluindo massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de entupimento e estabilidade oxidativa (ZULETA *et al.*, 2012; JOSHI *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Existem poucos trabalhos sobre a influência de misturas de biodiesel para avaliação da estabilidade oxidativa. Park *et al.*, (2008) verificaram que, quando biodiesel de soja foi misturado com biodiesel de palma e canola, obteve-se maior estabilidade à oxidação, quando comparado com o biodiesel de soja pura. Moser (2008) desenvolveu um estudo que teve como objetivo analisar a influência da mistura de ésteres metílicos obtidos através do óleo de palma (PME), canola (CME), soja (SME) e girassol (SFME), em algumas propriedades do combustível, tais como ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e índice de iodo. Através das medidas da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat EN 14112, concluiu-se que o CME proporcionou melhor estabilidade que o SME o qual apresentou estabilidade semelhante ao SFME e o PME mostrou-se menos estável.

A fim de reduzir o custo e concentração de antioxidantes, estudos sobre misturas de biodiesel de palma com biodiesel de pinhão-mansão foram realizados por

SARI *et al.* (2007). Quando o biodiesel de pinhão-mansão foi misturado com éster metílico de palma, obteve-se um produto com composição e propriedades eficientes como melhor ponto de entupimento de filtro a frio e uma boa estabilidade oxidativa.

Conforme mostrado na Figura 3.1 no Brasil, o óleo de soja tem sido a principal matéria-prima para a produção de biodiesel. Entretanto, deve-se considerar que mais de 80% dos triacilglicerídeos do óleo de soja são formados por ácidos graxos insaturados, dos quais mais de 50% correspondem ao ácido linoleico (C18:2). Esse caráter insaturado é incorporado pelo biocombustível o que prejudica sua estabilidade à oxidação e, como resultado, observa-se a necessidade de aditivação do biodiesel de soja para que o produto atenda às especificações (ALBERECI *et al.*, 2010).

A gordura animal, diferentemente do óleo de soja, apresenta uma quantidade maior de ácidos graxos saturados e mono-insaturados, principalmente os ácidos oléico (~42 %), palmítico (~24 %) e esteárico (~18 %). Os ácidos graxos saturados por possuir uma cadeia linear têm uma maior área de contato que permite a formação de interações intermoleculares do tipo Van der Waals, favorecendo um maior agrupamento das moléculas e desta forma confere uma maior estabilidade ao produto (MOSER, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2010; GOODRUM *et al.*, 2003). A gordura animal foi inserida na matriz energética como matéria-prima para produção de biodiesel devido ao seu baixo custo (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

O óleo de mamona apresenta aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, o qual possui um grupo hidroxila (-OH) no carbono 12 da cadeia carbônica. A presença da hidroxila fornece a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com o oxigênio do grupamento ácido que pode ocorrer de forma intramolecular ou intermolecular, conferindo uma maior estabilidade oxidativa ao biodiesel produzido a partir desse óleo (BERMAN *et al.*, 2011; KNOTHE, 2012).

O óleo de mamona foi introduzido como matéria-prima alternativa para produção de biodiesel em 2009, devido à tolerância da matéria-prima a longos períodos de seca e a boa adaptação em regiões semiáridas. A empresa Petrobrás Biocombustíveis estabeleceu um processo de produção de biodiesel a partir do óleo de mamona na cidade de Candeias - Bahia (BERGMAN *et al.*, 2013; EMBRAPA, 2006).

Considerando a baixa estabilidade do biodiesel de soja bruto, e as características do biodiesel de mamona e sebo, o uso de *blends* desses combustíveis pode ser uma boa estratégia para melhoria da estabilidade de misturas contendo biodiesel de soja majoritariamente. Nesse sentido, o emprego de um planejamento experimental pode ser um procedimento conveniente na busca da proporção ideal dos componentes das misturas de maneira a se obter um produto com melhor estabilidade oxidativa. O óleo de soja utilizado nessa etapa do trabalho continha o antioxidante ácido cítrico, então esse trabalho, teve como objetivo de verificar a influência da mistura frente à estabilidade oxidativa.

3.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

O planejamento experimental de misturas vem sendo usado em diversas áreas da ciência e da indústria, especialmente na química, e tem sido eficiente na obtenção de modelos para uma estimativa e otimização de diferentes parâmetros (GIESE *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2011). Além disso, o uso do planejamento experimental de misturas possibilita a economia de recursos e tempo, uma vez que menores quantidades de amostra e experimentos são necessárias, quando comparado com avaliações univariadas (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas apresentam uma importante diferença em relação aos planejamentos fatoriais completos e fracionários, bem como das metodologias de superfícies de respostas. Dois tipos de variáveis podem influenciar a resposta de um sistema químico: as de processo e as de mistura (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

Os fatores como pH, temperatura e rendimentos de uma reação são exemplos típicos de variáveis de processo. Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais. Por outro lado, quando as variáveis de mistura estão envolvidas em uma otimização, o resultado depende da proporção em que os componentes se encontram e seus níveis não podem ser variados sem levar

em consideração os outros componentes (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

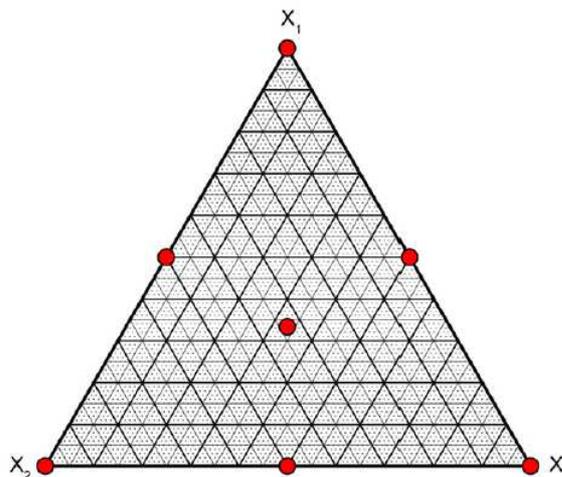
No planejamento de misturas, as propriedades das amostras são determinadas pelas proporções de seus componentes, x_i , sendo que essas proporções não são independentes (KARBASI *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2007). Considerando-se que a soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre a unidade ou 100%, os componentes de uma mistura não podem ser alterados de forma independente, uma vez que, variando a percentagem de um componente, as percentagens dos outros componentes também serão alteradas (BEZERRA *et al.*, 2010). Isso, em termos matemáticos, pode ser descrito como:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

onde q é o número de componentes da mistura e x_i são os componentes.

Na Figura 3.2 é mostrada a representação gráfica de uma mistura de três componentes, onde o domínio experimental é representado por um triângulo equilátero, em que os vértices correspondem aos componentes puros, os lados correspondem as misturas binárias e os pontos internos correspondendo as misturas ternárias (LEARDI, 2009).

Figura 3.2 - Representação gráfica de planejamento experimental de uma mistura ternária.



Fonte: LEARDI (2009).

Os modelos matemáticos que são utilizados para descrever o comportamento das variáveis no planejamento de misturas estão mostrados abaixo:

Linear:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2)$$

Quadrático:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

Cúbico especial:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^q \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (4)$$

Cúbico completo:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j}^q \sum_{i<j}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i<j<k}^q \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (5)$$

Os coeficientes dos termos lineares correspondem às respostas esperadas para os componentes puros e as interações entre dois termos representam as interações entre dois componentes em uma mistura (CALADO & MONTGOMERY, 2003; BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

Na Equação 3, a primeira soma contém termos lineares para todos os componentes da mistura, descrevendo os efeitos relativos dos componentes puros da mistura. A segunda soma descreve as interações binárias entre os pares. Onde os coeficientes b_i são as respostas medidas para os componentes puros, enquanto os valores b_{ij} são obtidos a partir de ensaios feitos com os componentes i e j puros e com misturas binárias (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

Se a aplicação do modelo linear não for eficiente para descrever o comportamento da mistura em todo domínio experimental estudado, então deve-se escolher um modelo matemático mais adequado. Algumas vezes, a mistura dos componentes pode apresentar um comportamento diferente daquele que é esperado

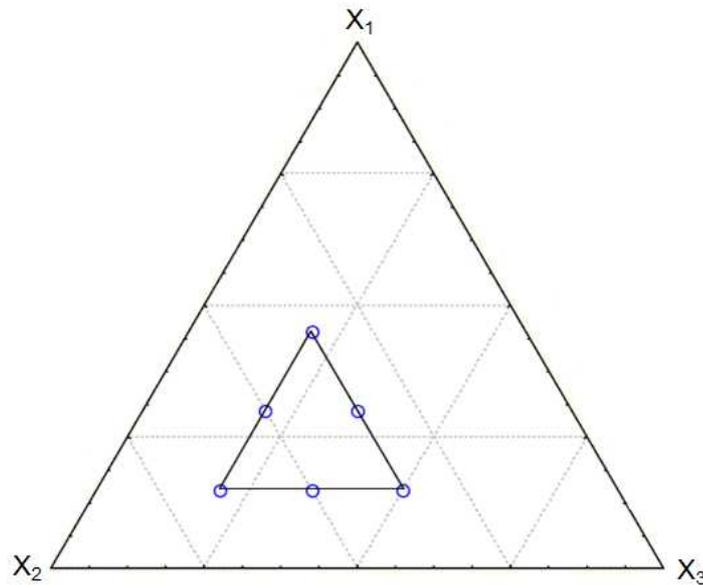
quando eles puros e apresentar respostas que não são iguais a simples soma da contribuição individual de cada componente. Sendo assim, quando se obtém uma resposta maior que a esperada para a contribuição proporcional de cada componente de uma mistura, tem-se um efeito sinérgico. Do contrário, se a resposta for menor que a esperada, tem-se um efeito antagônico (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2010).

3.2.1.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM RESTRIÇÕES

Em experimentos com misturas, pode haver a necessidade de restringir a proporção de um ou mais componentes, que, por motivos técnicos ou práticos, podem não varrer todas as proporções possíveis, que correspondem ao intervalo fechado entre 0 e 1. Isto pode acontecer devido principalmente a dois motivos: (a) a necessidade da presença de todos os componentes para a formação de um determinado material ou para que a mistura apresente o efeito de interesse e (b) a incompatibilidade de algumas proporções entre os componentes na formação da mistura. Com isso, o novo espaço experimental passa a ser uma sub-região do espaço original e tem-se a necessidade de definir limites inferiores e/ou limites superiores para os componentes de uma mistura (LUNDSTEDT *et al.*, 1998; MONTGOMERY, 1996). Esse é o caso do planejamento de misturas com restrições (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Quando essas limitações experimentais ocorrem, é necessário ajustar o planejamento de misturas para as condições em que se podem, efetivamente, realizar as medidas, reduzindo-se a escala original, mas garantindo-se que a mesma distribuição dos experimentos seja obedecida. Ao definir os limites em uma mistura, uma nova região do planejamento deve ser utilizada para os pseudocomponentes, que são combinações dos componentes originais, utilizadas para redefinir as coordenadas das misturas em relação ao espaço experimental a ser efetivamente estudado. Neste caso, o planejamento experimental é aplicado apenas à área delimitada por eles, dentro da qual o modelamento será válido (DICKINSON, 1982).

Na Figura 3.3 está representado um planejamento de misturas de 3 componentes delimitado por um novo domínio experimental.

Figura 3.3 - Representação de planejamento de mistura ternária com restrições.

Fonte: Adaptado de CALADO & MONTGOMERY (2003).

Na abordagem da construção da matriz experimental, considera-se que este novo triângulo equilátero (Figura 3.3) é formado por novos componentes puros, que na realidade não são puros, sendo denominados de pseudo-componentes (CALADO & MONTGOMERY, 2003). A Equação abaixo pode relacionar a proporção dos componentes originais (C_i) com seus pseudo-componentes (X_i):

$$X_i = \frac{c_i - a_i}{1 - \sum a_i} \quad (6)$$

em que a_i é a proporção dos componentes puros para os limites mínimos adotados para todos os componentes e $\sum a_i$ é o somatório das proporções dos componentes puros para os limites mínimos adotados para cada componente.

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 REAGENTES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados na síntese de biodiesel apresentaram grau analítico de pureza. Para as reações, foi utilizado álcool metílico PA 99,8%, min. (Qhemis). Uma solução de catalisador foi previamente preparada a partir da solubilização de hidróxido de potássio 85%, min. (Fmaia) em álcool metílico. Para a neutralização das amostras de biodiesel, foi utilizada uma solução de cloreto de amônio 99,8%, min. (Merck).

As amostras de biodiesel utilizadas nesse estudo foram produzidas a partir das seguintes matérias-primas: óleo de soja, sebo bovino e óleo de mamona. O óleo de soja (Tipo I) que continha o antioxidante ácido cítrico na concentração de 1000 ppm e o óleo de mamona foram adquiridos em um mercado local e na empresa Bom Brasil Ltda, Salvador-BA, respectivamente. Já, o sebo bovino foi adquirido no frigorífico Frimasa, Simões Filho-BA.

3.3.2 EQUIPAMENTOS

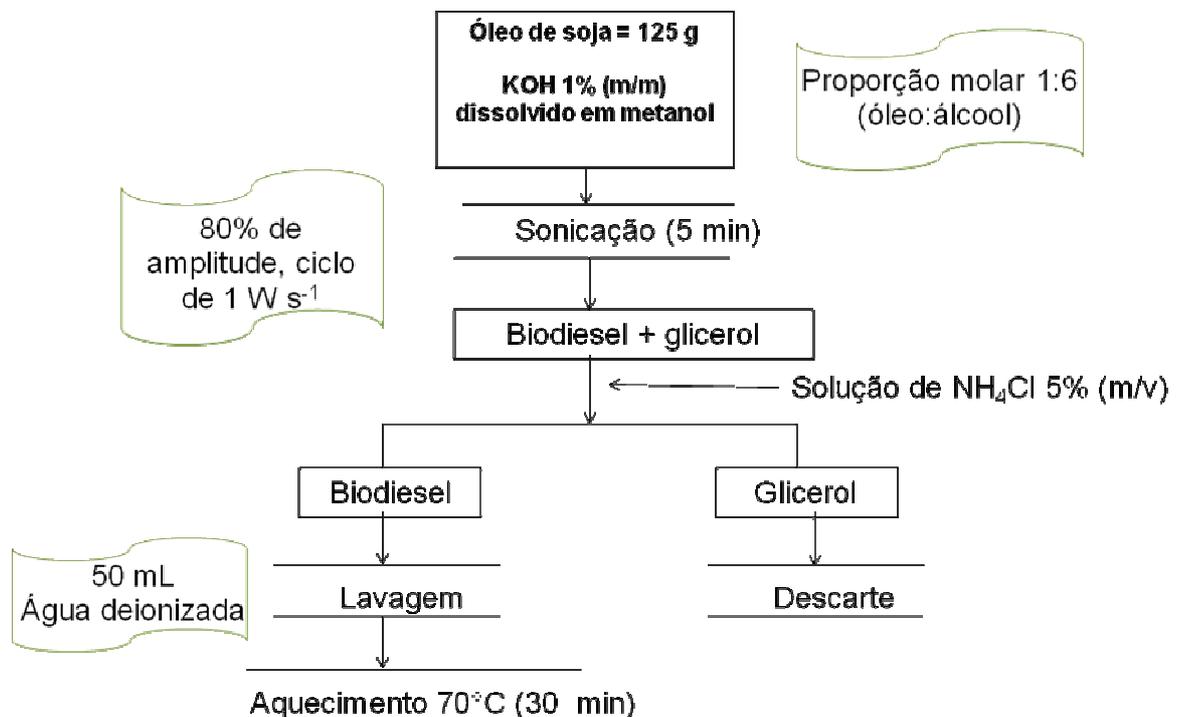
A produção das amostras de biodiesel de soja, sebo e mamona foram realizadas por rota ultrassônica utilizando um processador ultrassônico UP 400S (Hielscher, Alemanha) de 24 KHz com potência máxima de 400 W, utilizando um probe de titânio modelo H 14 com 14 mm de diâmetro e comprimento de 100 mm para contato com as soluções. Essas amostras de biodiesel foram produzidas em um pequeno reator cilíndrico de 250 mL de volume interno.

Para acompanhar as estabilidades das amostras produzidas, foi utilizado um equipamento Rancimat 873 (Metrohm AG CH-9101 Herisau Switzerland) conectado em interface RS-232 com um microcomputador para aquisição dos dados. O programa 873 Biodiesel Rancimat foi utilizado para acompanhamento da degradação das matrizes orgânicas de biodiesel.

3.3.3 PROCEDIMENTO PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ASSISTIDA POR ONDAS ULTRASSÔNICAS

As amostras de biodiesel obtidas a partir das matérias-primas descritas no item anterior foram produzidas através da reação de transesterificação assistida por ondas ultrassônicas via rota metílica. Os experimentos foram conduzidos na razão molar óleo:metanol de 1:6, na presença de 1% de catalisador (m/m). No procedimento, foram pesados 125 g do óleo de soja foram transferidos para um reator ultrassônico e em seguida o KOH foi dissolvido em metanol e adicionado ao sistema, seguindo procedimento proposto por Brito *et al.*, (2012), mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Fluxograma para produção de amostras de biodiesel.



Os experimentos reacionais de transesterificação auxiliados por ultrassom foram realizados posicionando o probe do ultrassom na região de interface entre o álcool e o óleo e todo processo foi desenvolvido no pequeno tubo reator refrigerado por água. Com auxílio de um termopar, percebeu-se uma elevação máxima da temperatura, no seio da solução, compreendida entre 40 a 54 °C devido ao efeito de aquecimento provocado pelo próprio ultrassom. A sonicação da mistura reacional foi conduzida em uma amplitude de 80% e ciclo de 1 W s⁻¹ com duração de 5 min.

Ao final da reação, a mistura obtida foi transferida para um funil de separação para permitir a decantação e separação das fases: (I) superior, contendo biodiesel e (II) inferior, composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. O tempo de espera para separação das fases foi de 15 min. A neutralização do biodiesel foi efetuada com 50 mL de solução aquosa de NH_4Cl 5% (m/v), ajustando o pH para 7,0. Após a separação das fases, o glicerol (parte inferior) foi descartado e os ésteres metílicos obtidos do óleo de soja foram lavados quatro vezes com 50 mL de água desionizada para remoção de resíduos de catalisador e excesso de álcool, mostrado na Figura 3.4.

As amostras de biodiesel de sebo bovino e de mamona foram produzidas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, sendo que, para a síntese do biodiesel de mamona foram utilizados uma razão molar de 1:9 (óleo:álcool) e foi utilizado a solução de cloreto de amônio 5% (m/v) na etapa de neutralização e lavagem. Por fim, as amostras preparadas foram submetidas ao aquecimento a 70°C por 30 min para remoção de resíduo de água, e armazenadas em recipiente de vidro tipo âmbar para posterior análise.

Após a produção dos biodieseis, as análises da estabilidade foram realizadas pelo método EN 14112 (Determinação da estabilidade oxidativa – teste de oxidação acelerada) que faz uso do Rancimat 873.

3.3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

As misturas de biodiesel foram preparadas em diferentes proporções de biodiesel de soja (majoritário), sebo e mamona, como mostrado na Tabela 3.1. Utilizou-se um planejamento de misturas com restrições, uma vez que o interesse era que o biodiesel de soja estivesse presente nos *blends* em maiores proporções. O planejamento foi construído com auxílio do software *Statística 7.0*, onde se estabeleceu os limites máximos de concentração de 86%, 15% e 10% (v/v) para biodiesel de soja, de sebo e de mamona, respectivamente.

Os limites mínimos de concentração do biodiesel de soja, de sebo bovino e de mamona foram 80%, 5% e 1% (v/v), respectivamente. Na Tabela 3.1 é apresentado um planejamento de misturas para os três componentes. Nessa Tabela também são apresentados os pseudo-componentes correspondentes às proporções originais. O

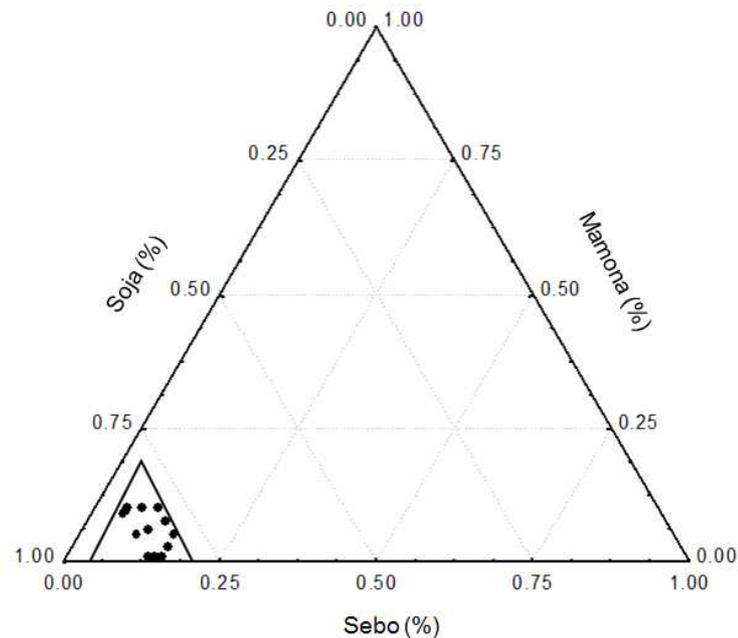
uso de pseudo-componentes permite um tratamento matemático mais simples que aquele que seria dado ao planejamento original. Os pseudo-componentes foram calculados a partir da Equação 6 (pág. 63), cujos valores são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Planejamento para otimização de uma mistura de três componentes (soja, sebo e mamona) na obtenção do biodiesel com período de indução ótimo.

Misturas	Composição dos componentes originais			Composição dos pseudocomponentes		
	% Soja	% Sebo	% Mamona	Soja	Sebo	Mamona
M01	86,0	5,0	9,0	0,429	0,000	0,571
M02	80,0	15,0	5,0	0,000	0,714	0,286
M03	86,0	13,0	1,0	0,429	0,571	0,000
M04	84,0	15,0	1,0	0,286	0,714	0,000
M05	85,0	5,0	10,0	0,357	0,000	0,643
M06	80,0	10,0	10,0	0,000	0,357	0,643
M07	80,0	12,5	7,5	0,000	0,536	0,464
M08	86,0	9,0	5,0	0,428	0,286	0,286
M09	85,5	5,0	9,5	0,393	0,000	0,607
M10	82,0	15,0	3,0	0,143	0,714	0,143
M11	85,0	14,0	1,0	0,357	0,643	0,000
M12	82,5	7,5	10,0	0,179	0,179	0,642
M13	83,5	10,5	6,0	0,250	0,393	0,357

O triângulo maior está relacionado com a disposição dos ensaios do planejamento em termos dos valores reais dos três componentes estudados. O triângulo menor é a região delimitada pelos pseudocomponentes (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Região experimental do planejamento de misturas delimitada pelas restrições inferiores e superiores (triângulo menor) estabelecidas para cada componente de acordo com a Tabela 3.1.



3.3.5 AVALIAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO COM TESTE DE OXIDAÇÃO ACELERADA UTILIZANDO O RANCIMAT

Os períodos de indução das amostras de biodiesel foram determinados conforme norma EN 14112, empregando equipamento Rancimat 873 da Metrohm (Herisau, Suíça). Para o teste, pesou-se 3 g das amostras nos vasos de reação do Rancimat e a oxidação foi induzida com a passagem de ar (10 L/h) pela amostra, mantida à temperatura constante de 110 °C. Nestas condições, a formação de compostos de oxidação foi intensificada, sendo os produtos de oxidação carreados para a célula de medição contendo água desionizada.

A condutividade da água na célula de medição foi monitorada continuamente, até um súbito aumento da condutividade da solução absorvedora dos produtos de degradação. O tempo decorrido até este súbito aumento da condutividade é chamado de período de indução (PI). Acima deste ponto é constatado um rápido aumento da taxa de oxidação, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE & JANULIS 2005).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 ANÁLISE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS COM RESTRIÇÕES

Os valores de período de indução (IP) medidos pelo Rancimat para as misturas de biodiesel são mostradas na Tabela 3.2. Nessa mesma Tabela é mostrado o período de indução estimado pelo planejamento para todas as misturas, bem como os valores de resíduos deixados pelo planejamento realizado. A amostra de biodiesel de soja puro apresentou um IP de 9,5 h, esse biodiesel não necessitaria aumentar a estabilidade oxidativa, uma vez que, já encontrava-se acima do limite estabelecido, no entanto, esse estudo teve como objetivo avaliar o efeito da estabilidade oxidativa nas *blendas*. As amostras de biodiesel de sebo bovino e de mamona exibiram um IP de 21,0 e 87,6 h, respectivamente.

Tabela 3.2 - Períodos de indução observados e os valores de períodos de indução previstos pelo modelo quadrático para as misturas de biodiesel de soja, mamona e sebo (n=2).

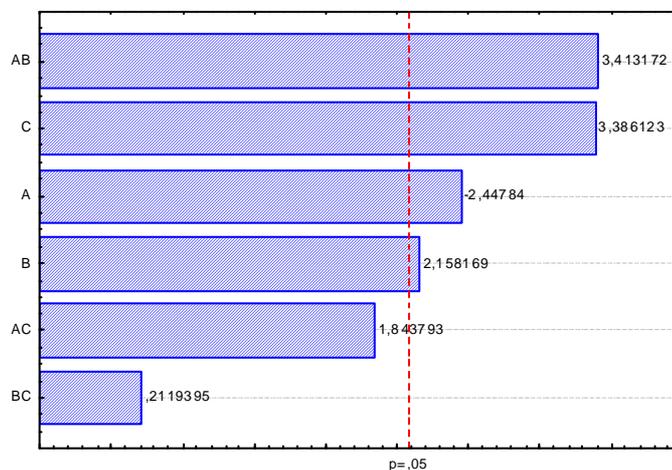
Mistura	Período de Indução	Período de Indução	Resíduos
	Observado / h	Estimado/ h	
M01	13,05/13,03	10,34	2,70
M02	13,23/13,20	16,19	-2,97
M03	13,17/13,15	17,37	-4,20
M04	22,45/22,82	21,27	1,18
M05	10,04/9,99	14,96	-4,92
M06	19,92/19,30	21,27	-1,35
M07	22,31/22,94	18,87	3,43
M08	16,69/16,99	14,22	2,47
M09	13,90/12,94	12,76	1,14
M10	21,55/21,35	20,44	1,11
M11	23,50/22,49	20,06	3,44
M12	27,77/24,45	22,73	5,04
M13	17,15/16,53	21,44	-4,29

Conforme pode ser observado na Tabela 3.2, os valores encontrados para os períodos de indução foram maiores do que a amostra de biodiesel de soja para todas as misturas.

Entre os *blends* que apresentaram maiores períodos de indução estão M04, M06, M07, M10, M11 e M12. Essas misturas possuem maiores teores de biodiesel de sebo e mamona. Percebe-se, ainda, que entre todas as amostras analisadas, M06 e M07 estão entre aquelas que possuem menores proporções de biodiesel de soja. Esses fatos dão indícios de que o biodiesel com maiores proporções de sebo e mamona favorecem o aumento do período de indução como consequência aumenta-se a estabilidade oxidativa da mistura. O biodiesel com maiores proporções de soja favorece uma diminuição do período de indução, conforme observado nas amostras M01 e M05.

Os dados desse experimento foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), usando os níveis de significância *p-value* (Figura 3.6). As informações obtidas após a construção de superfícies de resposta, também foram utilizadas na interpretação dos resultados. Através dos resultados da ANOVA foi obtido o gráfico de Pareto, mostrado na Figura 3.6. A linha vertical pontilhada em vermelho é conhecida como linha de referência. Os efeitos que excedem esta linha são considerados significativos sobre a resposta com nível de confiança de 95%.

Figura 3.6 - Gráfico de Pareto e estimativa dos efeitos no período de indução das misturas de biodiesel: (A) Soja % (v/v), (B) Sebo % (v/v), (C) Mamona % (v/v). AB, AC e BC representam as interações entre as variáveis.



Conforme pode ser observado no gráfico de Pareto apresentado Figura 3.6, as concentrações de biodiesel de sebo e mamona exercem efeitos positivos no aumento do período de indução das misturas. Esse fato mostra a tendência do aumento da estabilidade oxidativa da mistura com o aumento nas concentrações desses tipos de biodiesel. Pode-se perceber que a concentração de biodiesel de soja apresentou um efeito negativo e significativo, demonstrando que o aumento do período de indução é favorecido através das baixas concentrações de biodiesel de soja. Observa-se também que as interações entre as variáveis biodiesel de soja *versus* biodiesel de sebo (AxB) foram significativas e exercem efeitos positivos, enquanto que as interações entre as variáveis sebo e mamona (BxC), e soja e mamona (AxC) não foram significativas.

A mistura dos componentes pode apresentar um comportamento diferente daquele que é esperado pela simples soma dos efeitos proporcionais à proporção dos componentes na mistura. Isto ocorre em função da interação entre os componentes, que não necessariamente contribuem de forma igual à contribuição individual de cada um. Dessa forma, vários modelos matemáticos podem ser usados para a descrição adequada do comportamento dos dados experimentais. A função resposta que descreve o comportamento dos dados obtidos pelas mudanças de níveis das misturas pode ser expressa, geralmente na forma canônica, como um polinômio de primeiro, segundo ou terceiro grau, e é calculada por regressão a partir de valores das propriedades avaliadas, obtidos experimentalmente, para misturas selecionadas.

O modelo linear deixa resíduos muito grandes e, portanto, possui baixa capacidade de predição. O modelo quadrático foi escolhido por exibir resíduos menores e ser menos complexo que os modelos cúbico especial e cúbico completo. Na Tabela 3.2 foi evidenciado os valores de resíduos. No modelo ideal, todas as previsões (ou predições) coincidem exatamente com as respostas observadas, e não haveria resíduos. Dizer que os desvios dos valores previstos pelo modelo são semelhantes aos desvios dos valores observados é outra maneira de acompanhar que as previsões estão em boa concordância com as observações.

A Equação 7, obtida para o período de indução das misturas de biodiesel em termos de valores previstos em relação aos dados experimentais, foi ajustada ao modelo quadrático:

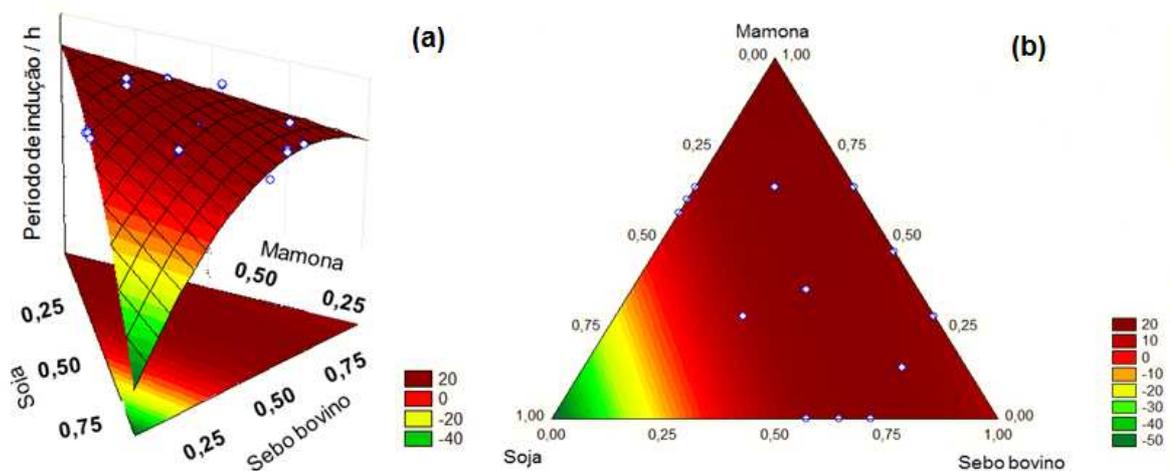
$$y = -57,3_{Sj} + 11,3_{Sb} + 25,2_{Mm} + 144,8_{SjxSb} + 83,7_{SjxMm} + 4,42_{SbxMm} \quad (7)$$

Nesta expressão y representa o período de indução; S_j , S_b e M_m representam as concentrações do biodiesel de soja, sebo e mamona puros, respectivamente; e S_jxS_b , S_jxM_m e S_bxM_m representam a interação dos componentes previstos pelo modelo quadrático. O valor negativo do primeiro termo da Equação 7 mostra que o aumento na concentração de biodiesel de soja diminui a resposta (IP). No entanto, os coeficientes do segundo e do terceiro termos são positivos, indicando que o aumento da concentração de biodiesel de sebo bovino e de mamona contribui para aumentar o período de indução da mistura. Os efeitos de interação S_jxS_b e S_jxM_m levam a maiores IP, e pode-se dizer que os dois componentes da mistura apresentam um efeito sinérgico, ou seja, a resposta obtida com os dois componentes misturados é sempre maior do que a soma de suas respectivas respostas individuais (devidamente ponderadas pelas respectivas concentrações), ou seja, a presença simultânea dos dois componentes na mistura produzirá sinais mais fortes que o esperado. Entretanto, como o termo de interação S_bxM_m é pequeno, é possível inferir que mistura de biodiesel a partir de sebo e mamona não afetam o IP de maneira significativa.

Conforme pode ser observado na Equação 7, através do modelo é possível inferir que a presença de biodiesel de sebo e mamona apresentam efeitos intensos que leva à respostas maiores para o aumento do período de indução das misturas. Esse fato mostra a tendência do aumento do período de indução da mistura com o aumento nas concentrações desses tipos de biodiesel. Já o efeito individual referente à concentração de biodiesel de soja não foi significativo para o aumento do período de indução.

Com os dados experimentais ajustados ao modelo quadrático, foi possível construir a superfície de resposta e o gráfico de contorno que são mostrados na Figura 3.7. Pode-se observar que existe uma tendência na diminuição do período de indução para as amostras com maiores concentrações em biodiesel de soja. Pode-se observar também, que maiores concentrações de biodiesel de sebo e mamona contribuíram para o aumento do período de indução das misturas.

Figura 3.7 - (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno obtidos pelo ajuste de modelo quadrático à estabilidade oxidativa de misturas ternárias de biodiesel.



A qualidade do modelo aplicado foi avaliada através da análise de variância (ANOVA), onde foram realizados testes estatísticos para verificar a significância da regressão e a falta de ajuste do modelo (Tabela 3.3).

A significância de regressão foi avaliada pela relação entre a média quadrática de regressão e a média quadrática dos resíduos e comparando com o F_{tabelado} , considerando que seus respectivos graus de liberdade estão associados as variâncias de regressão e residual. Assim, a relação da média de regressão quadrática e a média quadrática dos resíduos para um nível de confiança de 95% foi de 5,5, maior do que 2,71 para 5 e 20 graus de liberdade. Esta foi uma indicação de que o modelo matemático quadrático está bem ajustado aos dados experimentais.

Outra forma para avaliar o modelo é a falta de ajuste. A relação entre a média quadrática da falta de ajuste e a média do erro puro para um nível de confiança de 95% foi de 65,1, maior do que 2,83 para 7 e 13 graus de liberdade. Dessa forma, o modelo apresentou falta de ajuste. O modelo será bem ajustado aos dados experimentais se ele apresenta uma regressão significativa e não apresentar falta de ajuste. O modelo quadrático foi aceito, mesmo apresentando falta de ajuste, uma vez que, as variações relacionadas com resíduos são devido ao erro puro (flutuação aleatória das medições) e não à falta de ajuste, que está diretamente relacionada com a qualidade do modelo.

Tabela 3.3 - Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos dados observados para amostras de misturas ternárias de biodiesel.

Fonte de variação	SQ ⁽¹⁾	GL ⁽²⁾	MQ ⁽³⁾	F	p
Regressão	359,0	5	71,8	5,5	0,00237
Residual	260,2	20	13,0		
Falta de ajuste	253,0	7	36,1	65,1	0,00000
Erro puro	7,2	13	0,6		
Total	619,2	25	24,8		

⁽¹⁾Soma quadrática; ⁽²⁾ Grau de liberdade; ⁽³⁾ Média quadrática.

Deste modo, pode-se estabelecer proporções ótimas de cada componente para obtenção de uma mistura com melhor período de indução. A mistura que apresentou um maior valor de IP foi para as seguintes proporções: 82,5% (v/v) de biodiesel de soja, 7,5% (v/v) de biodiesel de sebo bovino e 10,0% (v/v) de biodiesel de mamona.

3.4.2 ESPECIFICAÇÃO DA MISTURA ÓTIMA DE BIODIESEL

Uma mistura de biodiesel preparada com as proporções ótimas (82,5% (v/v) de biodiesel de soja, 7,5% (v/v) de biodiesel de sebo bovino e 10,0% (v/v) de biodiesel de mamona) foi submetida à análise de alguns parâmetros físico-químicos exigidos pelas normas de especificação de biodiesel. Nota-se que todos os resultados apresentados na Tabela 3.4 estão de acordo com os padrões de qualidade ANP e com as normas EN 14214 e ASTM 6751.

Tabela 3.4 - Parâmetros Físico-químicos da mistura ótima de biodiesel 82.5% (v/v) de soja, 7.5% (v/v) de sebo e 10.0 % (v/v) de mamona.

Parâmetros	Resultados	Especificação da ANP	EN 14214	ASTM 6751
Conteúdo de éster / % (m/m)	97,1	96,5, min.	96,5, min.	-
Viscosidade até 40°C / (mm ² s ⁻¹)	4,5	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Densidade / (kg m ⁻³)	885	850,0-900,0	860-900	-
CFPP / °C	6	19, max.	-	Informar
Ponto de Fulgor / °C	174	100, min.	101, min.	93, mi n.
Glicerina Livre / %	<0,02	0,02, max.	0,02, max.	0,020, max.
Glicerina Total / %	< 0,10	0,25, max.	0,25, max.	0,240, max.
Monoglicerídeos / %	< 0,1	Informar	0,80	-
Diglicerídeos / %	< 0,05	Informar	0,20	-
Triglicerídeos / %	< 0,05	Informar	0,20	-
Estabilidade Oxidativa / h	26	6	6	3
Índice de Acidez / (mg KOH g ⁻¹)	0,48	0,50, max.	0,50, max.	0,50, max.
Corrosividade ao cobre (3h, 50°C) / Max	1	1	1	3
Conteúdo de água / (mg kg ⁻¹)	195	500, max.	500, max.	-

3.5 CONCLUSÕES

O planejamento de misturas mostrou ser um método eficiente para avaliação da influência dos teores de biodiesel de soja, sebo e mamona no período de indução de *blends*. Verificou-se que a adição de biodiesel de sebo e mamona pode contribuir para a melhoria do período de indução das amostras com concentração majoritária de biodiesel de soja. Esse fato reforça que a estratégia da produção de *blends* de diferentes biodieseis deve ser explorada com o objetivo de melhorar a qualidade do produto final.

Verificou-se que amostras com menores concentrações de biodiesel de soja e maiores concentrações de biodiesel de sebo apresentaram os maiores períodos de indução. Assim, o uso do planejamento experimental de misturas foi útil na determinação das concentrações que contribuem para a melhoria do período de indução de misturas com composição majoritária de biodiesel de soja.

Capítulo 4**Fatores que afetam a estabilidade
oxidativa do biodiesel de soja**

4.1 FATORES QUE AFETAM A ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA

Nesta etapa do trabalho foi feito um estudo sobre os fatores que afetam estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Primeiramente, abordou-se alguns aspectos gerais dos fatores que afetam a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel. Em seguida, foi feita uma avaliação do período de indução do biodiesel de soja na presença de gás nitrogênio durante a produção do mesmo. Também foram avaliados o tempo e amplitude de sonicação frente ao período de indução. Além disso, o período de indução foi avaliado, quando o biodiesel foi armazenado em recipientes contendo diferentes quantidades de amostras, relacionando com a quantidade de ar dentro do recipiente. O período de indução a 25°C foi estimado para o biodiesel de soja através da relação entre diferentes temperaturas e período de indução. Finalmente, o período de indução e teor de água foram avaliados, relacionando esses parâmetros com os diferentes tipos de recipientes em que as amostras de biodiesel foram armazenadas.

4.2 INTRODUÇÃO

No que concerne aos critérios de armazenamento e transporte, a temperatura, presença de ar, luz, as próprias condições de armazenamento, composição química do biodiesel, presença de metais e presença de antioxidantes, também influenciam na estabilidade do biodiesel (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; FERRARI & SOUZA, 2009; BANNISTER *et al.*, 2011; KNOTHE, 2007) .

4.2.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO DURANTE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

Muitas tentativas para aumentar a resistência à oxidação de derivados de gordura ou óleo têm apresentado aplicação para o biodiesel. Estocagens de biodiesel mantidas sob atmosfera inerte, com injeção de nitrogênio, pode ser uma estratégia para o aumento do período de indução. A utilização de atmosfera inerte de nitrogênio durante a estocagem retardou a oxidação de ésteres etílicos e metílicos de óleo de girassol armazenado em temperaturas acima de 50 °C (FERRARI & SOUZA, 2009 GIOVACCHINO, *et al.*, 2002).

4.2.2 EFEITO DO ULTRASSOM NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE SOJA

O ultrassom consiste em ondas mecânicas com frequência superior àquela que o ouvido humano pode perceber, normalmente acima de 20 kHz. Quando as amostras líquidas são expostas a ondas ultrassônicas de baixa frequência (<1MHz), ocorre o efeito de cavitação, que é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transitórias (SUSLIC *et al.*, 1987; SUSLICK & PRICE, 1999). Essas ondas se propagam em ciclos alternados de compressão e expansão e, com pressão suficientemente alta, vencem as forças intermoleculares num ponto de ebulição do líquido, criando uma cavidade para onde são difundidos gases e os vapores do líquido, durante a fase de expansão (BORGES & KORN, 2002; MARTINES, DAVOLOS & JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

Na etapa de compressão os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando em aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso, provocando a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas instantâneas muito elevadas (5200 K) e pressões da ordem de centenas de atmosferas (2.000 atm) (BORGES & KORN, 2002; MARTINES, DAVOLOS & JAFELICCI JÚNIOR, 2000; BARBOZA & SERRA, 1992; SHAYEGAN *et al.*, 2013).

O ultrassom tem seu emprego em limpeza de superfícies, melhoria na retirada de água de produtos, secagem e filtração, inativação de microrganismos e enzimas, lise de células, reações de oxidação pela produção de radicais livres (principalmente hidroxilas) e peróxido (ENTEZARI, NAZARY & KHODAPARAST, 2004; HARDCASTLE *et al.*, 2000), além disso, auxilia na melhoria do rendimento de reações para produção de biodiesel (BADDAY, ABDULLAH & KHAYOON, 2012), entre vários outros processos com aplicações na indústria de alimentos (FDA, 2000; FLOROS & LIANG, 1994; MCCLEMENTS, 1995).

Alguns estudos têm sido conduzidos no uso do ultrassom para produção de biodiesel. Em um estudo desenvolvido por Teixeira *et al.* (2009), foi realizada a produção de biodiesel de sebo bovino através do método convencional e utilizando reatores ultrassônicos. No procedimento realizado, as mesmas quantidades de

reagentes foram utilizadas para os dois métodos, sendo que foi utilizado um tempo de 70 s para os reatores ultrassônicos e 1 h para o método convencional. Em outro estudo realizado por Brito *et al.* (2012) utilizaram reatores ultrassônicos para produção de biodiesel de soja via catálise homogênea fazendo uso do etanol. Um planejamento fatorial completo foi empregado para a otimização das variáveis, sendo obtidos rendimentos das reações acima de 90% para tempos de reação de 6 min e, posteriormente, foi comparado ao método convencional.

Nos estudos acima citados, os autores concluíram que os rendimentos das reações e os parâmetros físico-químicos foram comparáveis para os dois métodos. Dessa forma, pode-se inferir que o processo que envolve o uso do ultrassom pode ser uma alternativa para produção de biodiesel, em vista da economia de tempo. No entanto, como inconveniente na utilização de reatores ultrassônicos durante a produção de biodiesel, tem-se a possível ocorrência de oxidação da amostra, isso ocorre quando as moléculas de ésteres migram para as bolhas de cavitação e, devido à alta energia gerada no colapso, ocasiona uma clivagem hemolítica das duplas ligações, o que leva à formação dos radicais peróxidos devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do éster (LI, PORDESIMO & WEISS, 2004). Os radicais livres que são espontaneamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são transformados em outros radicais (hidroperóxidos) resultantes dos produtos primários de oxidação.

Li, Pordesimo e Weiss (2004) desenvolveram um estudo com o objetivo de avaliar o efeito do ultrassom na oxidação do óleo de soja. A análise dos resultados para o óleo de soja não tratado e o óleo de soja sonicado mostraram uma pequena diminuição na porcentagem relativa de ácidos graxos insaturados e um aumento no percentual de ácidos graxos saturados, quando submetidos a uma extração assistida por ultrassom. Para o óleo controle, a proporção C18:1/C16:0 foi de 1,54, enquanto que o óleo que foi submetido a extração assistida por ultrassom a proporção diminuiu para 1,49, com uma porcentagem de oxidação de 3,4%. A relação entre C18:2/C16:0 foi de 5,08 e 5,05 para o óleo controle e o óleo submetido a extração assistida por ultrassom, respectivamente. Os resultados indicaram uma pequena oxidação do óleo de soja mediante a aplicação de ultrassom, quando comparado ao óleo controle.

Singh, Fernando e Hernandez (2007) desenvolveram um estudo no intuito de aumentar o rendimento da reação, bem como diminuir o tempo de reação utilizando ultrassom. Amplitudes elevadas resultaram em baixos rendimentos, devido à quebra de ligação e oxidação dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Segundo os autores, o emprego da radiação ultrassônica no processo de transesterificação de óleos e gorduras pode levar a formação de um biodiesel com baixa estabilidade oxidativa.

Desta forma, o uso de ondas ultrassônicas com amplitudes elevadas no processo de produção de biodiesel pode acarretar em degradação de ésteres. Em contrapartida, o uso de uma menor energia incidente pode contribuir para pequenos percentuais de conversão na transesterificação. Nesse contexto, nesta parte do trabalho foi avaliada a influência do tempo sonicação e da amplitude ultrassônica na produção do biodiesel de soja.

4.2.3 EFEITO DA TEMPERATURA, AR, PRESENÇA DE LUZ E CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO NA ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade ao armazenamento de um combustível líquido pode ser definida pela sua capacidade de resistir às mudanças físicas e químicas provocadas por interações com o ambiente. Durante o armazenamento, os mecanismos que degradam o combustível incluem oxidação ou auto-oxidação, que é proveniente do contato com o ar, enquanto que a degradação hidrolítica ocorre pelo contato do combustível com água ou umidade nos tanques de armazenamento, ou até mesmo contaminação microbiana a partir da migração de fungos e bactérias presentes nas partículas de poeiras ou na água. A composição química da matéria-prima também pode apresentar uma influência considerável na oxidação dessas amostras, podendo afetar os resultados finais (DUNN, 2008).

As condições de armazenamento podem levar à formação de espécies pouco solúveis no combustível, que podem obstruir linhas e bombas do motor. Ainda no armazenamento, pode ocorrer à formação de espécies de massa molecular mais elevada, que possuem uma alta viscosidade, e assim, afetar a qualidade do biodiesel armazenado, e dessa forma, o combustível não será aprovado no controle de qualidade (KNOTHE, 2007; TYAGI *et al.*, 2010).

Mittelbach e Gangl (2001) investigaram a estabilidade oxidativa de biodiesel destilado e não destilado feito a partir de óleo de fritura e realizaram uma comparação com biodiesel de óleo de canola sob diferentes condições de armazenamento. As amostras de biodiesel foram armazenadas no intervalo de 170 a 200 dias, entre temperatura de 20 a 22 °C em diferentes condições de armazenamento: em recipientes de polietileno abertos ou fechados e expostos ou não à luz solar, e armazenadas em latas metálicas com ou sem a exposição ao ar. E, em seguida, as amostras foram retiradas em intervalos de tempo específicos e analisadas no Rancimat. O período de indução para as amostras de biodiesel de canola e de óleo de fritura decresceu rapidamente, especialmente quando armazenados em recipientes abertos e sob ação da luz. Nestas condições, o período de indução para ambas as amostras chegou à zero após 150 dias de armazenamento. Para as amostras de biodiesel de canola que ficaram em recipientes fechados, o período de indução das amostras destiladas e não destiladas diminuiu significativamente, atingindo valores entre 1 e 2 h. Já para o biodiesel destilado e não destilado feito a partir de óleo de fritura, o período de indução foi de 2 e 3 h, respectivamente. Essas análises foram realizadas após 200 dias de armazenamento.

Lin e Chiu (2009) realizaram um estudo do efeito da temperatura durante o armazenamento, do tempo de armazenamento e da adição de antioxidantes como possíveis fatores que influenciam a instabilidade oxidativa. O efeito da oxidação foi avaliado através do índice de peróxido, um indicador de degradação oxidativa. Os valores de índice de peróxido das amostras testadas aumentaram com o tempo de armazenamento, o que implica que o peróxido foi o principal produto da degradação oxidativa durante o período de armazenamento. O aumento da temperatura de armazenagem também aumentou a reação de peroxidação, elevando o índice de peróxido. Em contrapartida, a introdução do antioxidante BHT inibiu o processo de reação de peroxidação e retardou a formação de hidroperóxidos, reduzindo assim o índice de peróxido. As amostras que foram armazenadas a uma temperatura mais baixa e adicionadas o antioxidante BHT, apresentaram a menor taxa de crescimento do índice de peróxido. Dessa forma, essas amostras de biodiesel tiveram a menor taxa de conversão de ácidos graxos insaturados em hidroperóxidos, e assim, a maior estabilidade oxidativa.

Xin, Imahara e Saka (2009) desenvolveram um estudo com objetivo de estabelecer uma relação da reação de oxidação e o uso de antioxidante que foi utilizado para prevenir a oxidação do biodiesel. Foi avaliada a estabilidade do biodiesel de cártamo (açafraão) contendo o antioxidante propil galato, durante o período de armazenamento, através do Rancimat, utilizando diferentes temperaturas de oxidação. Com uma concentração de 1000 ppm de propil galato pôde-se garantir um armazenamento de um ano a 25 °C sem degradação perceptível, o que pode ser considerado como um tempo necessário para a vida comercial do biodiesel. Com cerca de 400 ppm de propil galato pôde-se assegurar um armazenamento de um semestre para o biodiesel sem uma degradação evidente. Aproximadamente 400 ppm foi a concentração para obtenção de um período de indução de 6 h determinada pelo método Rancimat em 110 °C que satisfaz a exigência da norma EN14112. O período de indução de 8 h representa um ano de armazenamento testado pelo método Rancimat a 110 °C. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o biodiesel armazenado a temperatura mais baixa favorece um armazenamento por longos períodos sem degradação.

Um estudo de acompanhamento da oxidação do biodiesel metílico do óleo de soja foi realizado por Knothe (2006), em que as amostras de biodiesel foram colocadas em béqueres de diferentes tamanhos, variando a área de contato com o ar. As condições de oxidação estudadas foram: aquecimento a 80 °C por um período de 168 h e aquecimento a 165 °C por 3 h. A oxidação do biodiesel foi acompanhada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), que foi utilizada para determinação dos ácidos graxos de cadeias curtas e para as alterações nas duplas ligações, ambas decorrentes do processo de oxidação do biodiesel, sendo observado que a taxa de oxidação do biodiesel aumenta com o tempo e com o grau de exposição ao ar. A análise dos resultados de RMN de ¹H mostrou que o decréscimo da concentração de metil éster coincidiu com o aumento da concentração dos ácidos graxos de cadeia curta, e com o aumento no valor de índice de acidez e da viscosidade cinemática.

4.2.4 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁGUA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL

O teor de água no biodiesel é um fator importante para o controle de qualidade do mesmo. A presença de água nas amostras normalmente é proveniente do álcool ou catalisador utilizado na reação de transesterificação, ou pode ser absorvida durante o armazenamento e manuseio. A água pode estar presente como água dissolvida ou como água dispersa em gotículas. Embora pouco miscível em água, o biodiesel absorve muito mais água do que o diesel de petróleo (KNOTHE, 2005; LEUNG & GUO, 2006).

A presença de água no biodiesel representa um problema para os sistemas de injeção do combustível, porque pode contribuir para corrosão de acessórios, afetando o bom funcionamento do motor (KNOTHE, 2005), pode ainda, promover o crescimento microbiano e ocasionar a corrosão do tanque, além de causar a hidrólise do biodiesel, resultando na produção de ácidos graxos livres ou oxidação hidrolítica. O teor de água no biodiesel era limitado a 500 mg kg^{-1} de acordo com os padrões EN 14214, ASTM D 6751 e RANP 07/2008. A partir de 1º de Janeiro de 2014, a resolução ANP N° 14, de 11.5.2012, estabeleceu que o limite máximo admitido de água no biodiesel seria de 200 mg kg^{-1} . Entretanto, devido a sua higroscopicidade, o biodiesel certificado pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito não depende somente da natureza do processo produtivo e da matéria-prima, mas também das condições e do tempo de estocagem.

Para minimizar a presença de água, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, logo após a produção (VIEIRA, PORTILHO & LIMA, 2007). Entretanto, mesmo utilizando essa etapa, o biodiesel pode absorver água durante o armazenamento. Em armazenamento por longos períodos, a água condensada no tanque do combustível pode favorecer o crescimento de bactérias e fungos, que fazem uso do biodiesel como fonte de alimento. Estes micro-organismos crescem como um filme ou lodo que se acumula como sedimentos. O lodo microbiano pode, posteriormente, desprender-se das paredes do tanque, entupindo filtros de combustível. Para minimizar esse processo, alguns biocidas podem ser utilizados em baixas concentrações, funcionando como inibidores da ação metabólica ou do crescimento bacteriano (ABDULLAH *et al.*, 2007).

Uma forma para realizar a secagem do biodiesel é utilizando vácuo, o que contribui para a redução da acidez (PIGHINELLI *et al.*, 2011). O uso do vácuo evita o emprego de elevadas temperaturas que, em combinação com o oxigênio, degradaria a amostra. Uma maneira também eficiente é através do método de destilação e purificação do biodiesel com menor teor de água.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 REAGENTES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados na síntese de biodiesel apresentaram grau analítico de pureza. Os reagentes utilizados nessa parte do trabalho estão descritos na seção 3.3.1.

As amostras de biodiesel utilizadas nesse estudo foram produzidas a partir do óleo de soja (Tipo I) que foi adquirido em um mercado local. O óleo adquirido não continha antioxidante.

O gás nitrogênio de pureza 99,997 % da empresa Linde foi introduzido durante a produção do biodiesel de soja.

A solução de Karl Fischer tinha em sua composição uma base orgânica, o imidazol, substituto da piridina devido às suas propriedades tóxicas, dióxido de enxofre, um álcool orgânico (metanol) e uma solução de iodeto na forma de KI.

4.3.2 EQUIPAMENTOS

A descrição do processador ultrassônico UP 400S (Hielscher, Alemanha) e o do Rancimat 873 (Metrohm AG CH-9101 Herisau Switzerland) encontram-se na seção 3.3.2.

A análise do teor de água foi realizada em Coulômetro 831 KF, que consiste em um sistema de titulação Karl Fischer. Esse equipamento é constituído de um eletrodo indicador de fio duplo de platina e eletrodo gerador, além de um recipiente para colocar a solução de Karl Fischer completamente fechado, evitando o mínimo contato com o ar, e um agitador magnético. O equipamento é conectado a duas interfaces RS 232 para conexão de balança, impressora ou computador.

4.3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.3.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NITROGÊNIO, DO TEMPO DE SONICAÇÃO E DA AMPLITUDE ULTRASSÔNICA DURANTE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

As condições experimentais utilizadas para produção do biodiesel de soja encontra-se descrito na seção 3.3.3. Nessa etapa foram testadas as seguintes condições: (I) ausência e presença de injeção de nitrogênio na reação, (II) tempo de sonicação e (III) amplitude ultrassônica. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para permitir a decantação e separação das fases. O procedimento de lavagem foi efetuado com 50 mL da solução aquosa de cloreto de amônio a 5% (m/v), seguido por três lavagens com 50 mL de água desionizada. Posteriormente, o mesmo foi levado para uma placa de aquecimento a 70°C por 30 min. Logo após a sua produção, o biodiesel de soja foi analisado no Rancimat visando à avaliação do período de indução.

4.3.3.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE AR NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Após a produção do biodiesel de soja, esse foi armazenado em recipientes de vidro âmbar, variando a área de contato com o ar. No primeiro recipiente, o biodiesel foi armazenado sem contato com o ar, ou seja, o recipiente preenchido até o limite máximo. Os demais recipientes foram preenchidos com o volume de biodiesel de 80, 20 e 4% da capacidade total do recipiente, e esses ficaram armazenados durante um período de quatro semanas a temperatura ambiente. Após esse período de armazenamento, as análises foram feitas no Rancimat de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.5.

4.3.3.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Após o procedimento de produção do biodiesel, as amostras foram submetidas ao sistema de oxidação acelerada do Rancimat, como já apresentado na seção

3.3.5, utilizando diferentes temperaturas para oxidação da amostra, que variaram de 80, 90, 100, 110, 120 e 130°C.

4.3.3.4 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO E DO TEOR DE ÁGUA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

O procedimento para produção da amostra de biodiesel de soja, utilizado nessa etapa, já foi apresentado na seção 3.3.3.

Para avaliação do período de indução e teor de água, as amostras de biodiesel foram analisadas em diferentes intervalos de tempo, no mesmo dia que foi produzido, esse foi o tempo zero, e após três, seis e nove meses de armazenamento. Após a análise no tempo zero as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente em recipientes de diferentes materiais: polietileno, polipropileno transparente, polipropileno âmbar e vidro âmbar por um período de nove meses. Para realização da análise de período de indução seguiu-se a descrição descrita na seção 3.3.5.

Além do período de indução, foi determinado nas mesmas amostras o teor de água pelo uso do método Karl Fischer.

A determinação coulométrica do teor de água foi realizada de acordo com a norma ASTM D-6304.

Para início da análise no Karl Fischer, efetuou-se uma lavagem da seringa com metanol, seguida da ambientação da mesma com a amostra de biodiesel a ser analisado, posteriormente, uma quantidade de biodiesel foi aspirada com a seringa e pesada na balança analítica. Em seguida, foi dispensada três a quatro gotas no recipiente contendo a solução Karl Fischer descrita na seção 4.3.1. Após esse procedimento, pesou-se novamente a seringa e calculou a massa que foi dispensada no recipiente contendo a solução Karl Fischer. Essa massa foi informada no equipamento para que a titulação coulométrica fosse iniciada e o próprio equipamento convertesse a quantidade de carga necessária para processar a reação, em uma resposta de teor de água. Esse procedimento foi realizado para as amostras de biodiesel contidas nos recipientes de diferentes materiais em que as mesmas foram armazenadas.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 EFEITO DO ULTRASSOM NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Sabendo-se que o próprio processo de sonicação pode induzir a oxidação do biodiesel, foram avaliados parâmetros como a amplitude e o tempo de sonicação no processo de produção para verificar a extensão do efeito do ultrassom sobre a estabilidade do biodiesel. Nesse sentido, determinou-se o período de indução das amostras de biodiesel obtidas empregando-se diferentes amplitudes de sonicação e diferentes tempos de reação.

Na Tabela 4.1 são mostradas as variações efetuadas nos parâmetros amplitude e tempo de sonicação para a avaliação do período de indução. A condição estabelecida para ensaios posteriores foi 80% de amplitude e 5 min de indução ultrassônica. Condições superiores a 80% de amplitude e 5 min de exposição ao ultrassom não foram escolhidas por superaquecer o sistema. Além disso, o uso de amplitudes elevadas pode diminuir a vida útil do ultrassom. Tempos e amplitudes menores que as condições estabelecidas não foram selecionadas por apresentar rendimentos baixos.

Tabela 4.1 - Influência da amplitude e tempo de reação no período de indução na produção de biodiesel de soja (n=3).

Amplitude, %	Tempo de sonicação, min	Período de Indução, h
40	2	5,49 ± 0,03
40	8	5,02 ± 0,01
50	5	5,32 ± 0,08
80	2	5,54 ± 0,04
80	5	5,20 ± 0,06
80	8	5,02 ± 0,01
90	2	5,39 ± 0,29
90	8	5,13 ± 0,02
100	5	4,72 ± 0,07

Uma amostra de biodiesel de soja foi produzida nas estabelecidas no estudo anterior (80% de amplitude e 5 min de reação). A amostra assim obtida foi dividida em três partes iguais e submetida a diferentes amplitudes ultrassônica (50, 80 e 100%) e diferentes tempos de sonicação. Esse estudo foi realizado, com o objetivo de verificar se o processo de sonicação pode favorecer a oxidação do biodiesel produzido. A Figura 4.1 mostra o resultado desta avaliação.

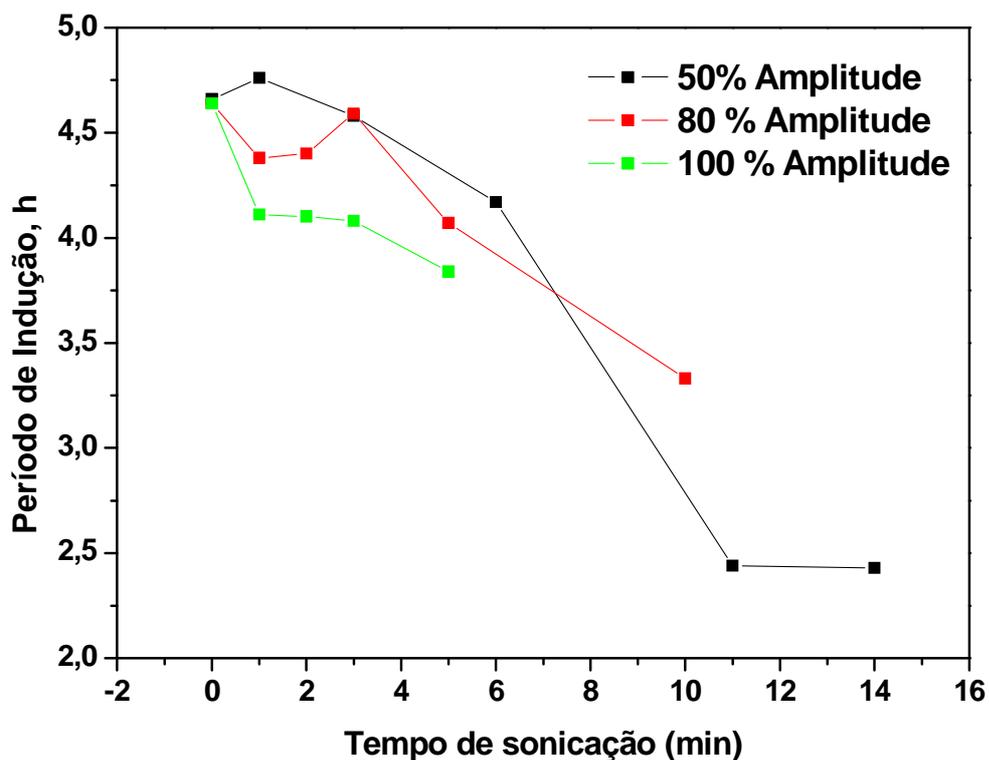
Na Figura 4.1 é mostrado que para tempos de sonicação muitos longos, acima de 6 min, ocorrem uma diminuição gradativa no período de indução, fato ocorrido para as diferentes amplitudes. Observa-se também que a diminuição no IP foi mais acentuada para amplitudes maiores. Isso é um indicativo da oxidação das amostras, uma vez que, com a indução ultrassônica é originada uma alta energia durante o colapso resultando na clivagem das duplas ligações das moléculas de ésteres presentes no biodiesel de soja.

Com as amplitudes de 50, 80 e 100% não foi possível sonicar acima de 14, 10 e 5 min, respectivamente, uma vez que, foi verificado um superaquecimento do sistema. Nesses tempos de sonicação e amplitudes, foi possível verificar que as amostras ficaram bastante escuras e com cheiro rançoso. Além disso, verificou-se

uma diminuição gradativa do período de indução, indicando, assim, uma oxidação das amostras, com o uso do ultrassom.

Os resultados obtidos nesse trabalho são concordantes com os estudos apresentados na literatura. Nos estudos realizados por Li, Pordesimo & Weiss, (2004), ficou evidenciada a influência do efeito do ultrassom na oxidação do óleo de soja. Já Singh, Fernando & Hernandez (2007) verificaram que amplitudes elevadas resultaram em baixos rendimentos da reação, devido à quebra de ligação e oxidação dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Figura 4.1 - Estudo do tempo de sonicação no período de indução de amostra de biodiesel de soja.



4.4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NITROGÊNIO NO BIODIESEL DE SOJA PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

O fenômeno da cavitação acústica, intrínseco das ondas ultrassônicas, pode ser evidenciado quando líquidos, contendo ou não gases dissolvidos, são submetidos às ondas ultrassônicas e intensificado quando há sólidos no meio

irradiado. Com o colapso das bolhas de cavitação ocorre liberação de grande quantidade de energia para o meio, proporcionando um aumento da temperatura da ordem de alguns milhares de graus centígrados e da pressão para centenas de atmosfera (KORN; ANDRADE & BORGES, 2003). A energia e pressão gerada no colapso são suficientes para gerar radicais oxidantes, que promove clivagem homolítica de compostos presentes na, ou próximos à fase de vapor dentro da bolha. Esses radicais causam processos químicos nas proximidades das bolhas presentes na solução (GARPELLINI, SALAZAR-BANDA & AVACA, 2008).

Desta forma, a adição de um gás inerte, o nitrogênio, por exemplo, pode favorecer na redução da formação de radicais oxidantes, quando esse migra para as bolhas de cavitação, preferencialmente ao oxigênio, evitando assim a formação de radicais oxidantes. Sendo assim, no intuito de investigar a possibilidade de redução da oxidação do biodiesel de soja proporcionada pelo processo de sonicação, um fluxo de gás nitrogênio foi constantemente borbulhado no seio da solução durante todo o tempo de reação.

Na Tabela 4.2 são mostrados os períodos de indução das duas amostras de biodiesel de soja, produzidos sob as mesmas condições químicas, no entanto, durante a produção, o biodiesel foi submetido à presença e ausência de um fluxo de gás nitrogênio. Foi possível perceber uma diferença de 80,5% no período de indução entre os dois ensaios, mostrando uma redução da oxidação da amostra de biodiesel na presença de gás nitrogênio.

Esse estudo corrobora com o trabalho desenvolvido por Giovacchino *et al.* (2002) que teve como objetivo melhorar a estabilidade do azeite extra-virgem utilizando gás nitrogênio durante o armazenamento das amostras. Com adição de nitrogênio eles observaram que o mesmo reduziu a cinética de peroxidação do azeite, mesmo quando os recipientes que foram utilizados para armazenar as amostras não estavam completamente preenchidos. Isso confirmou que a utilização do nitrogênio como gás condicionador durante o armazenamento nos recipientes protegeu o azeite extra-virgem do processo de oxidação, independente do volume de azeite no recipiente.

Desta forma, esse estudo mostrou que a adição de gás nitrogênio durante a produção de biodiesel, pode reduzir a oxidação da mesma, fato verificado na Tabela 4.2. Essa alternativa demonstra grande potencial para o controle na oxidação de

óleos vegetais e de biodieseis, uma vez que, o tempo de reação utilizando o ultrassom foi 5 min.

Tabela 4.2 - Influência da presença de nitrogênio durante a produção no período de indução do biodiesel de soja (n=3).

Amostra	Período de Indução, h
Biodiesel de Soja - Sem Nitrogênio	3,69 ± 0,09
Biodiesel de Soja - Com Nitrogênio	6,66 ± 0,04

4.4.3 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE AR NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Uma vez que a presença de ar é um iniciador da oxidação de moléculas, um estudo de acompanhamento do período de indução do biodiesel metílico de soja foi realizado em condições em que os recipientes estavam completamente preenchidos com a amostra e também quando os recipientes não estavam totalmente preenchidos, permitindo a presença de um lastro de ar.

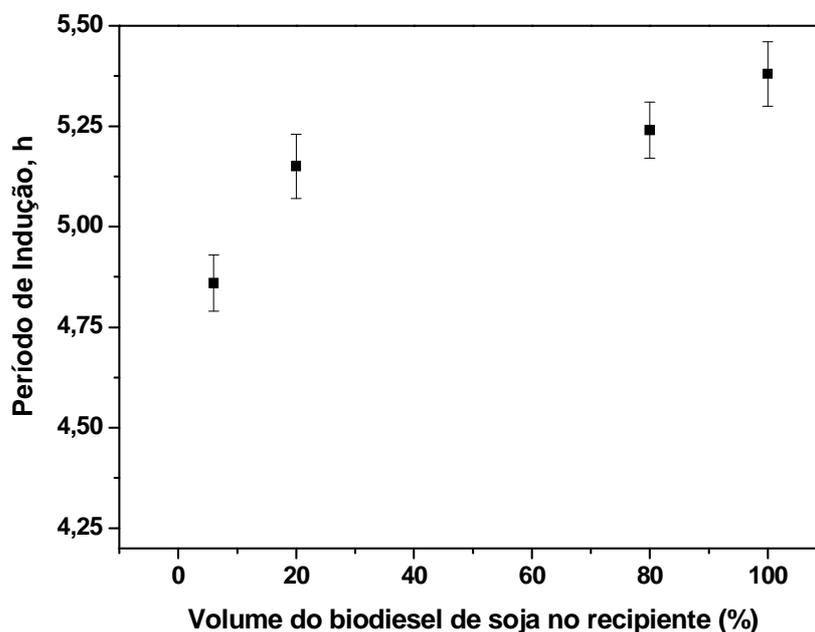
O biodiesel logo após ter sido produzido foi armazenado em recipientes de vidro âmbar. Para isso, dividiu-se a amostra em quatro recipientes diferentes, variando apenas a quantidade de biodiesel presente em cada recipiente, como descrito no procedimento na seção 4.3.3.2. Essas amostras foram armazenadas durante um período de quatro semanas.

Na Figura 4.2 é mostrada a variação do período de indução frente à quantidade de biodiesel presente no recipiente durante o armazenamento. Observa-se através da mesma, um aumento do período de indução de 4,8 h, quando o biodiesel foi armazenado ocupando um volume de 6% da capacidade total do recipiente, para 5,3 h quando o volume de amostra foi de 100%.

Pode-se inferir que existe uma tendência de diminuição do período de indução para a amostra de biodiesel, que não teve toda a capacidade do recipiente ocupada, e esse foi um fator que contribui para a oxidação da amostra, já que, manteve a mesma em contato com certa quantidade de ar, durante o armazenamento.

Cabe ressaltar que, os resultados obtidos estão em concordância com os resultados apresentados por outros autores. No estudo feito por Bouaid, Martinez & Aracil (2007), por exemplo, foi observado um aumento no índice de peróxido para as amostras que ficaram em contato com o ar atmosférico, ou seja, uma oxidação mais acelerada da amostra, diminuindo assim a estabilidade oxidativa.

Figura 4.2 - Estudo do período de indução frente à quantidade de biodiesel de soja presente no recipiente.



4.4.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE SOJA

O método Rancimat faz uso de um aquecimento a 110^o C para promover uma oxidação acelerada de amostras de óleos e biodiesel. Nesse estudo foi feita uma avaliação da relação entre temperatura e período de indução da amostra de biodiesel de soja, além de estimar o período de indução a 25^oC para a amostra.

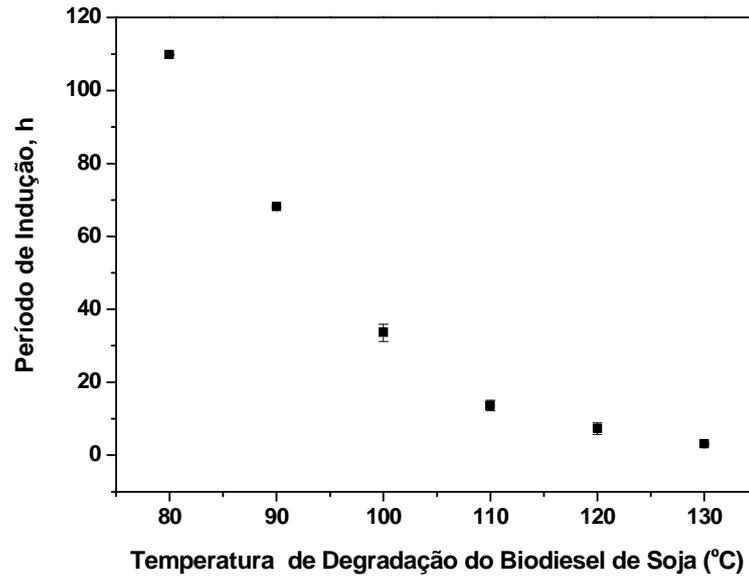
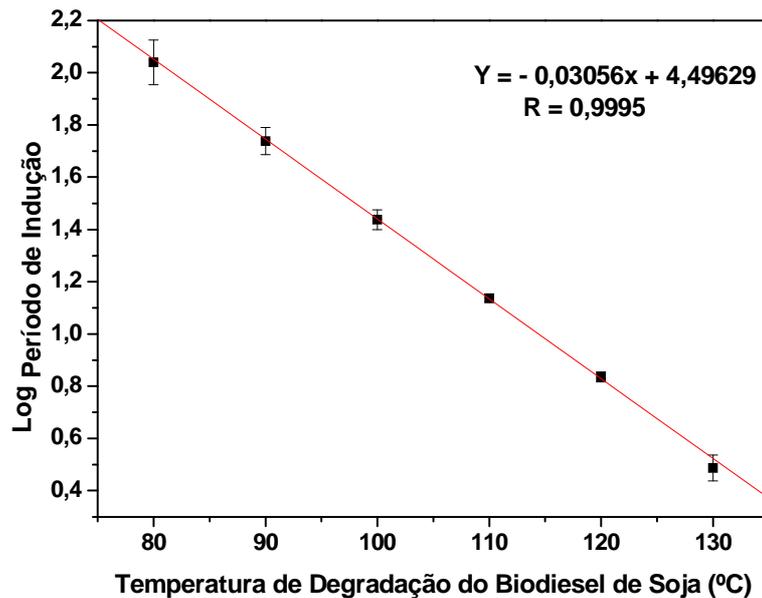
Na Figura 4.3 é mostrado o perfil de decaimento do período de indução do biodiesel de soja em valores crescentes de temperatura. O aumento da temperatura aumenta a reação peroxidação e, dessa forma, diminui o período de indução. Avaliando a relação entre temperatura e período de indução, verifica-se que à medida que aumenta a temperatura em 10^oC, o período de indução praticamente diminui pela metade. Para as temperaturas de 80 e 90^oC, por exemplo, os períodos

de indução foram 110 e 55 h, respectivamente. Isso pode ser verificado para todas as temperaturas e períodos de indução.

Uma estratégia matemática permite a linearização das variáveis investigadas. Aplicando log y (log do período de indução) *versus* temperatura de análise foi possível obter um gráfico linear das grandezas avaliadas no estudo (Figura 4.4). Desta forma, a partir da equação de regressão linear foi possível extrapolar a relação entre período de indução com qualquer temperatura acompanhada no estudo. Da mesma maneira, foi possível realizar a extrapolação da reta para estimar o período de indução a 25° C. Essa extrapolação pode ser utilizada para obter o período de indução quando for utilizada a temperatura ambiente, ou quaisquer outras temperaturas utilizadas nas condições de armazenamento. Substituindo os valores na equação de regressão, mostrada na Figura 4.4, foi possível inferir que a 25°C é provável obter um período de indução de sete meses de armazenamento sem degradação perceptível, considerado como um tempo necessário para a vida comercial do biodiesel. É importante salientar que o período de indução encontrado neste trabalho relaciona apenas o efeito período de indução *versus* temperatura de oxidação, sem a interferência de qualquer outro fator contaminante.

Pode-se inferir com os resultados obtidos que a manutenção do biodiesel em temperaturas mais baixas é favorável para o armazenamento por longos períodos sem degradação.

Os resultados obtidos nessa parte do trabalho estão em concordância com os resultados apresentados por outros autores. No trabalho desenvolvido por Hasenhuettl & Wan (1992), foi encontrado uma relação linear entre o período de indução e temperatura de triglicéridos sem usar antioxidante sintético. Xin, Imahara & Saka (2009) encontraram uma relação linear entre o logaritmo do período de indução e temperatura utilizando diferentes concentrações de antioxidantes.

Figura 4.3 - Influência da temperatura no período de indução do biodiesel de soja.**Figura 4.4** - Relação das temperaturas de degradação do biodiesel de soja no período de indução.

4.4.5 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO E TEOR DE ÁGUA NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, que diminui o período de indução da amostra de biodiesel, também está associada à proliferação de microorganismos, e até mesmo a corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LÔBO; FERREIRA & CRUZ, 2009).

No Brasil, o conteúdo de água era limitado a 500 mg kg^{-1} de acordo com a RANP 07/2008. A partir de 1º de Janeiro de 2014 uma nova resolução foi estabelecida pela ANP (Resolução Nº 14, de 11.5.2012) e o limite máximo admitido de água no biodiesel passou a ser de 200 mg kg^{-1} .

Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água foi monitorado durante o seu armazenamento, e esse parâmetro foi relacionado com o período de indução. As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram os resultados do teor de água e período de indução das amostras de biodiesel de soja, armazenadas em diferentes recipientes, com seus respectivos desvios padrão.

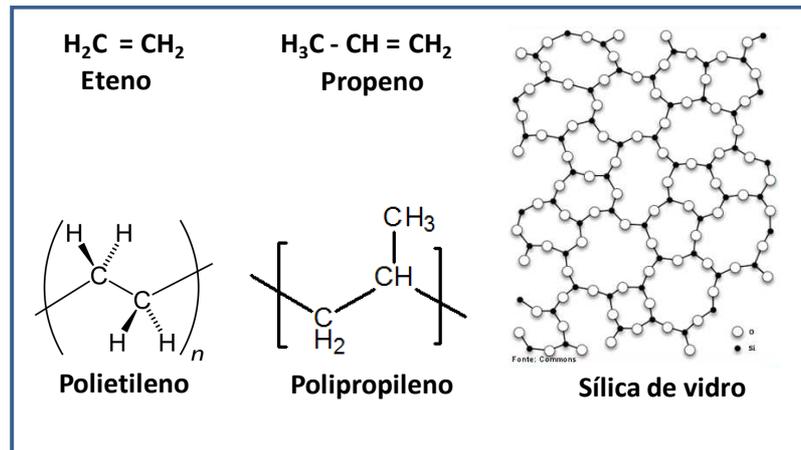
Os resultados mostram que no início do armazenamento, as amostras de biodiesel de soja que foi produzido a partir do óleo de soja que continha antioxidante ácido cítrico (Tabela 4.3) e antioxidante ácido cítrico e TBHQ (Tabela 4.4) apresentaram teor de água dentro dos limites estabelecidos pela ANP vigentes na época da realização do estudo: (400 ± 12) e (500 ± 5) ppm, respectivamente, para o tempo zero de armazenamento. Percebeu-se diminuição do período de indução ao longo de nove meses de armazenamento, sendo que as duas amostras no tempo zero apresentaram períodos de indução aceitáveis, pois estão acima de 6 h.

Outro fator que influenciou no teor de água e, conseqüentemente, no período de indução, foi o tipo de recipiente utilizado para o armazenamento. O período de indução para as duas amostras de biodiesel decresceu rapidamente, principalmente, quando armazenados em recipientes de polietileno. O período de indução chegou a quase zero após nove meses de armazenamento, exceto para as amostras armazenadas em recipientes de vidro âmbar. Assim, uma análise conjunta dos dois parâmetros analisados permitiu-nos inferir que o aumento do teor de água é acompanhada pela diminuição do período de indução. Esses resultados são concordantes com a literatura, já que, a presença de água causa oxidação hidrolítica na amostra devido à presença de ácidos carboxílicos livres, que influenciam diminuindo o período de indução das amostras como podem ser vistos nos resultados.

Como os tipos de recipientes em que as amostras foram armazenadas influenciaram no teor de água, foi importante conhecer a composição química de cada um. As estruturas dos monômeros e polímeros presentes na composição dos

recipientes utilizados para o armazenamento das amostras de biodiesel de soja são apresentadas na Figura 4.5:

Figura 4.5 - Fórmulas estruturais dos monômeros e polímeros presentes na composição dos recipientes utilizados para armazenar as amostras de biodiesel de soja.



Através da Figura 4.5, verifica-se um grau de complexidade estrutural muito maior na sílica do que no polipropileno, o qual, por sua vez, possui uma estrutura um pouco mais complexa que o polietileno. O polietileno é um polímero de alta resistência e apresenta excelente barreira à umidade (KOLB & KOLB, 1986).

O polipropileno é mais rígido, resistente e mais leve que o polietileno e sua barreira à umidade e ao oxigênio são duas vezes superiores ao polietileno. As ramificações presentes em sua estrutura (grupos metilas), que conferem maior resistência e barreira, quando comparado ao polietileno (KOLB & KOLB, 1986; CHALLA, 1993; HERNANDÉZ, 1994).

O vidro cuja composição é de sílica, apresenta elevadíssima resistência, se comparado aos dois polímeros citados, possui um fechamento hermético, o qual é conseguido com o auxílio de arruelas de borracha, cortiça, gomas, etc., além de apresentar perfeita impermeabilidade.

Essas características ratificam os resultados obtidos. O recipiente no qual o biodiesel armazenado apresentou menor teor de umidade com o passar do tempo foi o vidro, seguido pelo polipropileno âmbar, depois o recipiente de polipropileno transparente e, por fim, o recipiente de polietileno. A impermeabilidade desse

material à umidade e aos gases é uma das condições de defesa contra influências ambientais, capazes de gerar processos de deterioração, o que é indesejável no biodiesel.

Comparando os demais recipientes, verificou-se que no recipiente polipropileno transparente obteve-se teor de água nas amostras de biodiesel menor do que no recipiente de polietileno, o que era de se esperar levando-se em conta o fato de que esse polímero apresenta maior resistência e impermeabilidade do que o polietileno.

Analisando os resultados das amostras de biodiesel armazenadas em recipientes de polipropileno âmbar e transparente, esperava-se que os biodieseis armazenados nestes recipientes apresentassem um teor de água igual ou muito próximo, uma vez que, os recipientes possuem a mesma constituição química. Nesse caso, outro fator que influenciou foi à luminosidade, já que, o biodiesel pode absorver a energia luminosa e a transfere para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singleto ($^1\text{O}_2$), esse reage diretamente com as duplas ligações presentes no éster, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados, que posteriormente com oxidação continuada origina os produtos secundários da oxidação como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos. Com a oxidação da amostra influenciada pela luz, o período de indução, conseqüentemente diminuiu e o teor de água aumentou como foi mostrado nos resultados.

Observa-se que os valores de teores de água obtidos para o biodiesel de soja nas diferentes condições de armazenamento disponíveis são consideravelmente superiores ao previsto em lei, após três meses de armazenamento. Enquanto que os períodos de indução dessas mesmas amostras foram inferiores ao previsto em lei (6h), mesmo após três meses de armazenamento.

Tabela 4.3 - Valores do teor de água e estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja produzido com o óleo de soja que continha 1000 ppm de ácido cítrico sob condições variadas de armazenamentos (n=3).

Parâmetro	Recipientes de Armazenamento												
	Amostra inicial	Vidro âmbar			Polipropileno transparente			Polipropileno âmbar			Polietileno		
	Mês 0	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9
Teor de água (ppm)	400 ± 12	679±5	716±20	848±54	786±1	1120±1	1379±10	879±12	1201±10	1368±41	1162±35	1368±41	1772±46
IP, h	8,5± 0,3	6,2±0,1	3,8±0,1	2,7±0,1	4,6±0,1	0,05±0,01	0,05±0,01	4,20±0,04	2,60±0,03	1,9±0,01	4,3±0,1	0,05±0,01	0,05±0,01

Tabela 4.4 - Valores do teor de água e estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja produzido com o óleo de soja que continha 1000 ppm de ácido cítrico e TBHQ sob condições variadas de armazenamentos (n=3).

Parâmetro	Recipientes de Armazenamento												
	Amostra inicial	Vidro âmbar			Polipropileno transparente			Polipropileno âmbar			Polietileno		
	Mês 0	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9	Mês 3	Mês 6	Mês 9
Teor de água (ppm)	500±5	690±17	847±5	1120±26	861±5	1222±15	1368±41	996±8	1262±12	1379±10	1088±10	1339±6	1570±3
IP, h	8,8±0,1	4,5±0,1	3,00±0,02	0,07±0,01	2,67±0,03	0,06±0,01	0,06±0,01	2,70±0,01	1,83±0,02	0,05±0,01	2,60±0,05	0,05±0,01	0,04±0,01

4.5 CONCLUSÕES

Através dos resultados apresentados nesse capítulo, foi verificado que o uso do ultrassom para produção de biodiesel pode conduzir a uma degradação da amostra. Foi verificado que a adição de gás nitrogênio, durante a etapa de produção, evitou a oxidação da amostra de biodiesel de soja garantindo um maior período de indução na avaliação da estabilidade oxidativa.

Pode-se concluir que em tempos de sonicação muitos longos, acima de 6 min e em amplitudes muito elevadas, 100% por exemplo, ocorreram uma diminuição gradativa do período de indução, devido à quebra das duplas ligações presentes nas moléculas de ésteres que constituem o biodiesel de soja, além disso, a presença de ar dentro do biodiesel contribui para a oxidação da amostra de biodiesel.

Outro fator que influenciou bastante a oxidação do biodiesel foi o aumento da temperatura que favoreceu a diminuição do período de indução. Através da extrapolação da reta pôde-se obter o período de indução para a temperatura ambiente, ou quaisquer outras temperaturas utilizadas nas condições de armazenamento. Através da extrapolação da reta verificou-se que a temperatura de 25°C permitiria um armazenamento em torno de sete meses sem degradação perceptível, que pode ser considerado como um tempo necessário para a vida comercial do biodiesel.

Verificou-se que o teor de água aumentou ao longo de nove meses de armazenamento enquanto o período de indução diminuiu nesse tempo e estes parâmetros ficaram fora das especificações. O período de indução para as amostras de biodiesel produzidas a partir do óleo contendo ácido cítrico e ácido cítrico mais TBHQ decresceu, principalmente quando armazenadas em recipientes de material de polietileno, no entanto o teor de água aumentou. O recipiente mais adequado para armazenar o biodiesel foi o vidro âmbar.

Capítulo 5**Determinação dos produtos
originados da oxidação do óleo e
biodiesel de soja**

5.1 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ORIGINADOS DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Nesta etapa do trabalho aborda-se o emprego da cromatografia iônica (IC) para identificação dos ácidos carboxílicos. Primeiramente, são abordados alguns aspectos gerais sobre as técnicas IC, bem como suas aplicações para a determinação dos produtos de oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja.

Em seguida, foi apresentada uma proposta de estratégia de coleta para espécies orgânicas (formiato, acetato, propionato, lactato e succinato), produzidos a partir da degradação do óleo e biodiesel de soja e espécies inorgânicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-}) contidas nessas amostras e que são arrastadas juntamente com os produtos da degradação. As amostras foram submetidas à oxidação acelerada utilizando o método Rancimat.

Foi estimado através da cromatografia iônica o período de indução de uma amostra de biodiesel que foi submetida a uma degradação em diferentes tempos. Foram avaliadas também as concentrações dos íons produzidos com a degradação do biodiesel de soja, e essas concentrações foram relacionadas com o número de lavagens do biodiesel.

As condutividades das espécies identificadas como produto de oxidação das amostras de biodiesel de soja foram comparadas através de dados obtidos pela IC e pelo método Rancimat. Foi realizada também uma comparação da contribuição das condutividades dos íons orgânicos e inorgânicos com relação à condutividade total do sistema para o óleo e biodiesel de soja.

5.2 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos de óleos e biodiesel podem levar a formação de compostos orgânicos voláteis como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de cadeia curta. Com a oxidação continuada pode originar produtos que promovem um aumento da viscosidade pela ocorrência de reações de polimerização que podem levar à formação de materiais pouco solúveis, tais como gomas que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção,

além do aumento da acidez que pode ocasionar corrosão dos componentes do sistema combustível (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; FERRARI; OLIVEIRA & SCABIO, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2009). Neste contexto, a identificação e quantificação dos produtos originados da degradação do biodiesel de soja são de fundamental importância.

Demian, J., Tie & Demian, L. (1987) realizaram um estudo para identificação de ácidos carboxílicos após oxidação de diferentes tipos de óleos de girassol, canola, oliva, milho, amendoim e soja e banha de porco. Neste método, 5 g de óleo foi aquecido a 100 °C e os compostos voláteis foram coletados em 100 ml de água destilada. Esses compostos foram identificados em cromatógrafo a gás com detector com ionização em chama. Os autores afirmaram que a temperatura da água nos recipientes que recebiam os produtos de oxidação, no caso os ácidos carboxílicos, foi um fator importante para retenção do ácido fórmico, uma vez que, em temperaturas acima de 20°C, ocorreram perdas significativas dos compostos. Os ácidos voláteis produzidos a partir da oxidação dos óleos foram principalmente o ácido fórmico e ácido acético. Ácidos com três ou mais átomos de carbono, incluindo, propiônico, butírico e capríco, também foram detectados.

Nogueira & do Lago (2011) desenvolveram um estudo que apresentou a formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular durante a etapa de oxidação de biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas (algodão, soja, palma e sebo bovino). Para oxidação dessas amostras um sistema similar ao Rancimat foi montado e as espécies formadas foram coletadas em diferentes intervalos de oxidação. As análises foram realizadas através da eletroforese capilar. As principais espécies ácidas encontradas foram os ácidos acético e fórmico, contudo, outras espécies foram formadas durante a etapa de oxidação, como os ácidos acrílico, glicólico, glioxílico, láctico e propiônico.

Em estudo desenvolvido por Silveira, Caland & Tubino (2014), foi empregado a extração líquido-líquido assistida por ultrassom para extração dos produtos da oxidação de amostras de biodiesel de soja, girassol, canola sebo bovino. As amostras foram submetidas a uma agitação mecânica com água,

em um banho termostático a 85 °C por 30 min, seguidos de 15 min em ultrassom. Após filtração, o filtrado foi analisado por cromatografia de íons. Entre os ânions orgânicos, o íon formiato apresentou-se em maior concentração em todas as amostras. Os autores concluíram que embora os íons acetato e formiato não sejam regulamentados para biodiesel, o estudo sobre a presença destes íons pode fornecer informações relevantes sobre o grau de oxidação.

Além das espécies orgânicas, tem-se um interesse em estudar as espécies inorgânicas em amostras de óleo e biodiesel de soja. Enquanto as espécies orgânicas são provenientes da degradação do biodiesel, as espécies inorgânicas estão presentes em toda a sua cadeia produtiva, desde extração do óleo até o armazenamento do biodiesel (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; ANP, 2008).

A Resolução nº 14 de 11/05/2012 da ANP, assim como órgãos internacionais (EN 14214, ASTM D 6751), estabelecem que a concentração máxima dos metais em biodiesel (sódio + potássio) e (cálcio + magnésio) não deve exceder 5 ppm (mg kg^{-1}). Estas normas, limitam também as concentrações para os elementos P em 10 mg kg^{-1} e S em 50 mg kg^{-1} (ANP, 2008).

As presenças de Na e K resultam de resíduos de catalisadores alcalinos empregados na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel. Estas espécies, estando em concentrações acima da estabelecida, podem propiciar a formação de sabões pouco solúveis e, conseqüentemente, a formação de depósitos nos filtros dos veículos automotivos (JESUS, SILVA & VALE, 2008).

Cálcio e magnésio, normalmente, são oriundos da matéria-prima ou da água empregada no processo de lavagem do biodiesel. Já outras espécies como fósforo e enxofre (geralmente, encontrados na forma de fosfatos e sulfatos) podem estar presentes no biodiesel porque são extraídos, juntamente com os óleos vegetais ou gordura animal na forma de fosfolipídios. Por isso, antes do processo de produção do biodiesel, o óleo ou gordura normalmente deve passar por um pré-tratamento denominado degomagem, para remoção de grande parte dos fosfolipídios (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009).

A cromatografia de íons tem sido frequentemente utilizada para a análise de íons inorgânicos presentes como contaminantes em óleos e amostras de biodiesel e orgânicos como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, provenientes da degradação destas matrizes orgânicas (BULDINI & SHARMA, 2003). A separação eficiente das espécies, muitas vezes, se torna difícil devido ao problema da coeluição. Diante disso, torna-se necessário a otimização das condições cromatográficas.

No procedimento sugerido por Domingos *et al.* (2012), fizeram a otimização das condições cromatográficas e, dessa forma foi possível a quantificação simultânea de diversos ânions inorgânicos (cloreto, sulfato, nitrato e fosfato) e orgânicos (oxalato, acetato, formiato, propionato e butirato) e de diversos cátions como sódio, amônio e potássio, em meio aquoso. Esse mesmo procedimento pode ser utilizado para análise de produtos de oxidação as amostras de óleo e biodiesel.

A separação eficiente dos componentes, baixos limites de detecção e quantificação, uma ampla faixa linear de trabalho e, além disso, a possibilidade de determinar espécies orgânicas e inorgânicas são algumas vantagens da cromatografia iônica. Esta técnica foi utilizada nesse trabalho para a identificação e quantificação de espécies inorgânicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-}) que foram volatilizadas, e espécies orgânicas (formiato, acetato, propionato, lactato, oxalato e succinato) formadas no processo de degradação de amostras de biodiesel de soja.

5.3 PARTE EXPERIMENTAL

5.3.1 REAGENTES E AMOSTRAS

Amostras de óleo de soja refinado (Tipo I), utilizadas para reações de transesterificação, foram adquiridas em um mercado na região de Salvador-BA.

Para avaliação do índice de acidez e teor de água foram utilizados os métodos preconizados pela Resolução ANP 07/2008 (ASTM D6304, ASTM D664, respectivamente). Como antes de 1º de janeiro de 2014, o teor máximo

de água em biodiesel era de 500 mg kg^{-1} todas as amostras analisadas foram enquadradas dentro desta especificação. A acidez máxima encontrada se manteve dentro do valor limite de $0,50 \text{ mg KOH/g}$ de amostra.

Os reagentes utilizados para produção de biodiesel já foram descritos na seção 3.3.1.

5.3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos de ultrassom e Rancimat são os mesmos descritos na seção 3.3.2.

As determinações cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade DIONEX (São Paulo, Brasil) modelo ICS-1100 e ICS-2100 para cátions e ânions, respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração de eluente. As colunas cromatográficas utilizadas foram da marca DIONEX modelo IonPac AS11HC Analytical column, $2 \times 250 \text{ mm}$ e IonPac AG11-HC Guard column: $2 \times 50 \text{ mm}$ para ânions e IonPac CG16 e guard column $3 \times 50 \text{ mm}$ para cátions. Este equipamento dispõe de mecanismo de supressão que é feita pela célula supressora SRS (*Self Regenerating Suppressor*) modelo CSRS-300 2 mm para cátions e ASRS-300 2 mm para ânions. A supressão é feita através da passagem do eluente através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que realizam a eletrólise transformando espécies que mais conduzem corrente elétrica, OH^- ou H^+ , em espécies que conduzem menos (H_2O e H_2) (DA ROCHA, 2003).

5.3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.3.1 SÍNTESE DE BIODIESEL

O procedimento de transesterificação do óleo de soja foi realizado seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.3.

5.3.3.2 PROCEDIMENTO DE OXIDAÇÃO E COLETA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E EMISSÃO DE ÍONS INORGÂNICOS DO BIODIESEL DE SOJA

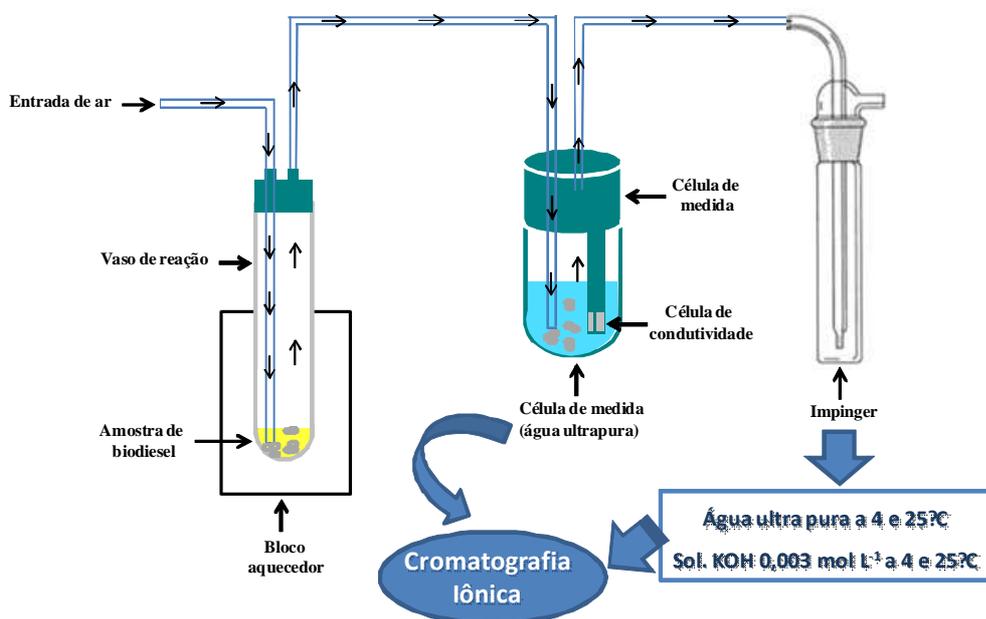
O procedimento de oxidação acelerada utilizando o Rancimat do biodiesel de soja foi realizado seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.5.

Um sistema de coleta dos produtos de degradação foi montado conectando-se a cada vaso reator do Rancimat uma célula de medida (contendo água ultrapura). Nesta adaptação, nos primeiros canais, foram conectados a célula de medidas, *impingers* contendo água ultrapura a 4° C e a 25° C. Nos outros canais, foram conectados *impingers* preenchidos com soluções de KOH 0,003 mol L⁻¹ a 4 e 25°C. Os *impingers* foram semelhantemente acoplados para conter os componentes voláteis que não ficassem nas células de medida, como esquematizado na (Figura 5.1).

Nesse sistema, os produtos da degradação foram transportados pelo fluxo de ar para uma célula de medida contendo água ultrapura, onde a presença dos ácidos orgânicos foi detectada pelo aumento da condutividade no sistema. Os compostos formados pela degradação do biodiesel foram coletados na célula de medida e as espécies que não solubilizaram ou não ficaram aprisionadas na célula foram transportadas para o *impinger*. Após o processo de degradação do biodiesel, as soluções remanescentes foram coletadas nas células de medida e nos *impingers*, e os íons foram identificados e quantificados através do cromatógrafo de íons.

Posteriormente, alíquotas das amostras foram retiradas tanto da célula de medida quanto dos *impingers*, que recebiam os componentes voláteis e seguidamente identificados e quantificados através da cromatografia de íons. Estas alíquotas foram retiradas nos intervalos 2,5; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 h de degradação do biodiesel de soja. Esses tempos foram escolhidos a partir da curva de condutividade *versus* tempo de degradação, obteve-se o período de indução que foi de 5,44, então se coletou dois tempos abaixo (2,5 e 5,0 h) e dois tempos acima (7,0 e 8,0 h) do período de indução.

Figura 5.1 - Esquema de coleta dos produtos de degradação do biodiesel de soja no Rancimat 873.



5.3.3.3 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA NEUTRALIZADO E NÃO NEUTRALIZADO APÓS OXIDAÇÃO ACELERADA

Nessa etapa do trabalho, os produtos originados da oxidação do biodiesel foram avaliados a partir do biodiesel não neutralizado e neutralizado.

Para o biodiesel que não foi neutralizado, o procedimento consistiu em adicionar 50 mL de uma solução de cloreto de amônio 5% (m/v) a um funil de separação contendo o biodiesel previamente produzido. Posteriormente, a mistura foi agitada de duas a três vezes e, em seguida, colocada em repouso para separação das fases. Após esse tempo, descartou-se a fase aquosa e submeteu-se o biodiesel a uma segunda etapa de lavagem, desta vez, com água para retirada de resíduos originados da reação, como mono, di e triglicerídeos, bem como resíduos de catalisadores. A segunda etapa foi repetida por três vezes e, o pH obtido para a amostra de biodiesel com esse procedimento foi igual a 10.

Foram avaliados também, os produtos de oxidação para o biodiesel que foi neutralizado. Para neutralização do biodiesel, aumentou-se o número de

lavagens com NH_4Cl 5% (m/v). Com o biodiesel previamente produzido, fez-se quatro lavagens do mesmo com NH_4Cl 5% (m/v), seguida de quatro lavagens com água ultrapura. Realizando esse procedimento, a amostra de biodiesel foi neutralizada (pH 7,0).

As amostras de biodiesel foram submetidas à etapa de secagem em uma placa de aquecimento a temperatura controlada a 70 °C por 30 min e conduzidos ao procedimento de oxidação pelo método Rancimat.

Durante o período de oxidação, foram coletadas alíquotas da célula de medida que recebiam os componentes voláteis originados da oxidação para análises por cromatografia de íons. Para o biodiesel que foi neutralizado as alíquotas foram retiradas nos intervalos 2,5; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 já descritos na seção 5.3.3.2, enquanto que, o biodiesel que não foi neutralizado as alíquotas foram coletadas em intervalos de 5,0; 10,0; 15,0; 16,0 e 17,0 h. A escolha desses tempos levou-se em conta também o período de indução que foi de 14,47 h, então se escolheu dois tempos abaixo e dois tempos acima do período de indução.

5.3.3.4 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA

Após acompanhar o tempo necessário para o início da formação dos produtos de oxidação do biodiesel, 1000 μL da solução contida na célula de medida foram coletadas e armazenadas em tubos de polipropileno. Para as determinações, 500 μL de cada amostra foram injetados no cromatógrafo de íons após diluição adequada, conforme procedimento descrito no Anexo A.

5.3.3.5 PROCEDIMENTO DE OXIDAÇÃO E COLETA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BODIESEL DE SOJA

Com o procedimento descrito na seção 5.3.3.2, constatou-se que os compostos que foram originados com a oxidação do biodiesel de soja foram transportados para a célula de medida e uma pequena fração foi transportada da célula de medida para os *impingers*. Com intuito de se coletar espécies

iônicas, proveniente da degradação do óleo e biodiesel de soja, mediu-se 25 mL de água ultrapura e colocou-se nos *impingers*.

Uma vez que verificou-se que não ocorreu perdas significativas na célula de medida na coleta das espécies voláteis, novos experimentos foram realizados conectando *impingers* no lugar da célula de medida. Dessa maneira, seria mais viável desconectar a cada hora um *impinger* ao invés de uma célula de medida (contendo água ultrapura). Assim, um sistema de coleta dos produtos de degradação foi readaptado, conectando-se a cada canal do bloco aquecedor, *impingers* contendo água ultrapura (Figura 5.2 A).

O experimento foi realizado em três canais (triplicata) e o quarto canal foi utilizado como experimento controle com a célula de medida (contendo água ultrapura) para o controle da condutividade, conforme mostrado na Figura 5.2 B.

Experimentos prévios foram feitos para saber o período de indução do óleo e biodiesel de soja, a partir da análise das curvas de condutividades, e verificou-se que até 5 h de degradação do biodiesel e 6 h para óleo praticamente não foram originados íons, que aumentassem significativamente a condutividade do sistema. A partir desses tempos ocorreu um aumento da condutividade do sistema. Nos segundos intervalos de tempos encontravam-se os períodos de indução para as duas amostras, então decidiu-se coletar as amostras antes do período de indução, no intervalo do período de indução e após o período de indução, como mostra na Tabela 5.1.

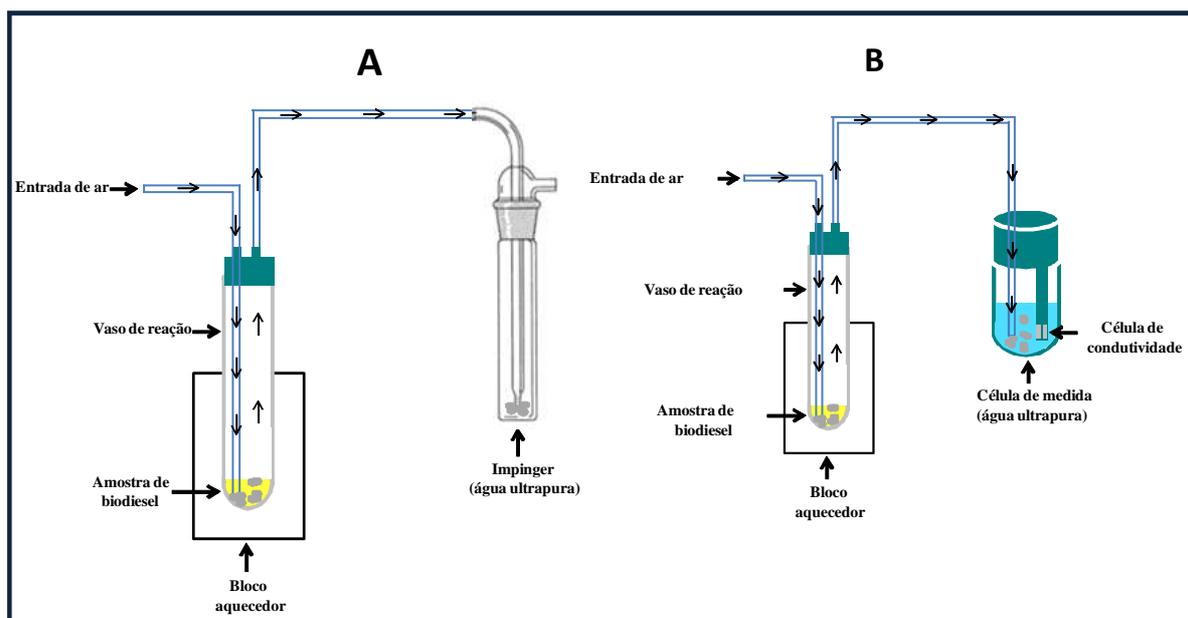
Na Tabela 5.1 são mostrados os tempos de coleta das espécies volatilizadas das amostras de óleo e biodiesel de soja. O início para coleta das espécies do óleo de soja foi entre 6 e 7 h e para o biodiesel entre 5 e 6 h. Para as demais coletas foram conectados novos *impingers*, em cada intervalo de tempo como mostra a mesma Tabela. O procedimento foi repetido em três intervalos de tempos diferentes para as duas amostras. Esses tempos foram escolhidos a partir da curva de condutividade *versus* tempo de degradação, obteve-se o período de indução. Posteriormente coletou-se no intervalo de tempo abaixo e no intervalo de tempo acima do período de indução, essas coletas foram realizadas tanto para a amostra de óleo quanto biodiesel. O

procedimento foi realizado em triplicata, e posteriormente foram realizadas as análises.

Tabela 5.1 - Tempo de coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja.

Amostra	Tempo de Coleta, h
Óleo de Soja	6,0 – 7,0
	8,5 - 9,5
	9,5 - 10,5
Biodiesel de Soja	5,0 – 6,0
	6,0 -7,0
	7,0 - 8,5

Figura 5.2 - Esquema de coleta dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja no impinger, adaptado (A) experimento controle (B).



Após acompanhar o tempo necessário para a formação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja, como mostrado na Tabela 5.1, as amostras contidas nos *impingers* foram coletadas e armazenadas em tubos de polipropileno. Para as determinações, foram realizadas diluições necessárias das amostras e injetadas 500 μ L de cada no cromatógrafo de íons.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA POR CROMATOGRÁFICA DE ÍONS

A identificação dos produtos de oxidação do biodiesel foi realizada com procedimento sugerido por Domingos et al. (2012). A técnica utilizada foi a cromatografia de íons, sendo possível a quantificação simultânea de ânions inorgânicos (cloreto, sulfato, nitrato e fosfato) e orgânicos (oxalato, acetato, formiato, propionato e butirato) e cátions como sódio, amônio e potássio, em meio aquoso. O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras de óleo e biodiesel degradado. O procedimento para a identificação dos produtos originados da oxidação do biodiesel de soja encontra-se descrito no Anexo B.

5.4.2 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA APÓS OXIDAÇÃO ACELERADA

Um estudo foi realizado por Deman, J., Tie & Deman, L. (1987) para identificação de ácidos carboxílicos em diferentes tipos de óleos. Eles verificaram que a temperatura da água nos compartimentos de coleta dos voláteis, foi um fator importante a ser controlado. Neste caso, os resultados demonstraram que, a temperaturas acima de 20 °C ocorreram perdas significativas dos ácidos carboxílicos.

Nesta parte do trabalho, foram adaptados *impingers* à célula de medida com o intuito de garantir a máxima coleta dos produtos de degradação do biodiesel, como esquematizado na Figura 5.1.

Os resultados das determinações das espécies presentes na célula de medida e nos *impingers* estão apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente. Dentre os íons identificados, apenas o lactato, acetato, propionato, formiato e cloreto foram transportados para os *impingers*, em pequenas concentrações. Pode-se perceber que, de maneira geral, maiores concentrações dessas espécies foram encontrados na célula de medida, com

exceção do íon cloreto. Uma possível explicação para tal fato pode ser devido à volatilidade das espécies.

Tabela 5.2 - Concentração e condutividade dos analitos orgânicos proveniente da oxidação e inorgânicos emitidos das amostras de biodiesel de soja neutralizado presentes na célula de medida.

Íons	Concentração, mol L ⁻¹	Condutividade, µS cm ⁻¹
Lactato	$(9,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
Acetato	$(9,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
Propionato	$(6,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
Formiato	$(5,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,1$
Cloreto	$(7,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
Nitrato	$(1,50 \pm 0,04) \times 10^{-4}$	$(1,10 \pm 0,03) \times 10^{-1}$
Succinato	$(1,00 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(6,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
Oxalato	$(2,90 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(2,20 \pm 0,02) \times 10^{-1}$
Sódio	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$1,7 \pm 0,1$
Amônio	$(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
Potássio	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$1,8 \pm 0,3$
Total	$(1,60 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$8,7 \pm 0,6$

Todas as medidas realizadas foram descontadas o branco analítico

Tabela 5.3 - Concentração e condutividade dos analitos orgânicos proveniente da oxidação e inorgânicos emitidos das amostras de biodiesel de soja neutralizado, presentes nos *impingers*, para temperatura baixa (4°C) e temperatura ambiente (25°C).

Analito	Impinger	Temperatura (°C)	Concentração (mol L ⁻¹)	Condutividade (µS cm ⁻¹)
Lactato	Água	4	$(9,6 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
		25	$(48,0 \pm 10,0) \times 10^{-7}$	$(19,0 \pm 4,0) \times 10^{-4}$
	KOH	4	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$(7,6 \pm 1,4) \times 10^{-4}$
		25	$(15,0 \pm 2,0) \times 10^{-6}$	$(59,0 \pm 8,0) \times 10^{-4}$
Acetato	Água	4	$(9,6 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
		25	$(130,0 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$(52,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
	KOH	4	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(25,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
		25	$(23,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(92,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
Propionato	Água	4	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$(2,3 \pm 0,7) \times 10^{-7}$
		25	$(82,0 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$(29,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
	KOH	25	$(83,0 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$(30,0 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
Formiato	Água	4	$(6,5 \pm 1,3) \times 10^{-6}$	$(3,6 \pm 0,7) \times 10^{-3}$
		25	$(6,3 \pm 0,9) \times 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
	KOH	4	$(7,7 \pm 1,6) \times 10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,9) \times 10^{-3}$
		25	$(10,0 \pm 1,0) \times 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
Cloreto	Água	4	$(7,8 \pm 4,3) \times 10^{-4}$	$0,6 \pm 0,3$
		25	$(24,0 \pm 3,0) \times 10^{-4}$	$1,8 \pm 0,2$
	KOH	4	$(12,0 \pm 4,0) \times 10^{-4}$	$0,9 \pm 0,3$
		25	$(18,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$1,4 \pm 0,1$

Todas as medidas realizadas foram descontadas o branco analítico.

Ao comparar a pressão de vapor dos ácidos carboxílicos (lático, acético, propiônico e fórmico) com o ácido clorídrico, o último possui uma pressão de vapor superior, sendo transportado mais facilmente para o *impinger*. Os íons que mais contribuíram no aumento da condutividade do sistema foram formiato, acetato, potássio, sódio e cloreto. Uma elevada concentração de potássio pode estar associada à etapa de produção, pois se utilizou a catálise homogênea com KOH.

Os dados experimentais mostrados na Tabela 5.3 evidenciam que não seria necessário submeter os *impingers* ao resfriamento, pois utilizando a temperatura

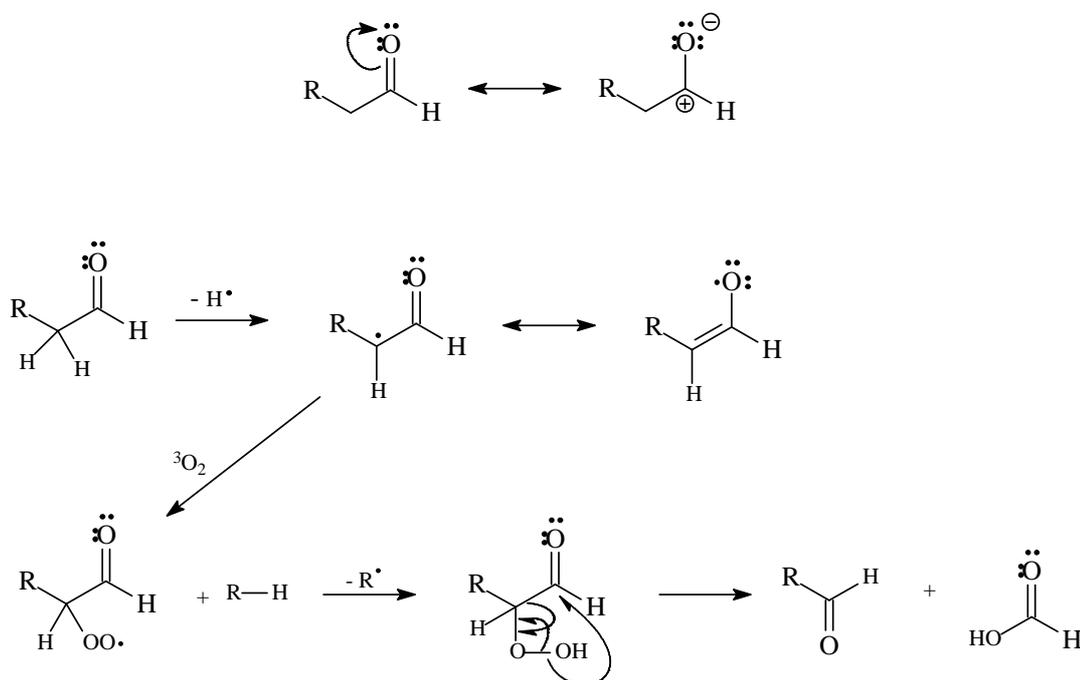
ambiente os íons foram identificados e se encontraram em concentrações maiores, mostrando assim que não teve perdas por volatilização dos íons.

Quando comparado os *impingers* contendo água ultrapura, com os *impingers* contendo uma solução de KOH, esse último se mostrou mais eficiente quanto ao aprisionamento dos íons, pois quando os ácidos carboxílicos são transportados para os *impingers*, numa solução contendo uma base, essa será neutralizada e uma quantidade maior de sal será formada. Esse sal irá se dissociar formado os íons que serão quantificados. Enquanto que, na solução aquosa, como os ácidos carboxílicos formados na oxidação do biodiesel são fracos, eles não ionizam completamente, então uma menor concentração de íons será detectada.

Observa-se através da Tabela 5.2, que as concentrações de formiato foram maiores que a do acetato na célula de medida. No entanto, para os *impingers* contendo solução de KOH, as concentrações de acetato foram maiores do que formiato, como mostrado na Tabela 5.3. A concentração elevada do formiato quando comparado com os outros ácidos carboxílicos deve-se ao fato do ácido fórmico possuir uma maior força ácida, pois o mesmo apresenta $pK_a = 3,75$ enquanto o ácido acético possui $pK_a = 4,76$.

O ácido fórmico pode ser formado pela peroxidação de aldeídos como produto da auto-oxidação de óleos vegetais como foi proposto por Louri (1972). A oxidação começa com a remoção de um hidrogênio do carbono α . A retirada do hidrogênio do carbono α é mais fácil, pois o radical formado é estabilizado por ressonância com a carbonila (Figura 5.3). Em seguida ocorre a adição do oxigênio no C- α para produzir o aldeído α -hidroperóxido. Por último, observa-se a formação do ácido fórmico e de um novo aldeído pelo rompimento da ligação O-O e C-C do aldeído α -hidroperóxido. Esse produto instável se decompõe, provavelmente, por meio de um estado de transição cíclico em que o grupo hidroxila migra da ligação peroxílica para o carbono carbonílico formando o ácido fórmico.

Figura 5.3 - Proposta de mecanismo para formação do ácido fórmico a partir de um aldeído.



Fonte: Loury (1972).

No trabalho realizado por Deman, J., Tie & Deman, L. (1987) sobre a auto-oxidação de óleos e gorduras, foi observado que os ácidos voláteis produzidos pelo processo oxidativo foram formados principalmente por ácido fórmico e quantidades significantes de ácido acético.

Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho por cromatografia de íons para as concentrações dos íons formiato mostrados na Tabela 5.2 são concordantes com o biodiesel de soja, uma vez que, essa amostra é facilmente oxidada, devido a sua composição química. A concentração do íon formiato é mais alta do que a dos íons acetato para nas amostras de biodiesel de soja, corroborando que o ácido fórmico é o principal produto da auto-oxidação do biodiesel.

Os dados da Tabela 5.2 revelam que, dentre os íons identificados o formiato e acetato apresentaram as maiores condutividades. As espécies propionato, succinato e lactato não apresentaram influência significativa na condutividade total do sistema. No entanto, não devem ser desprezadas frente à grande condutividade molar das duas espécies majoritariamente formadas na oxidação do biodiesel.

Na Tabela 5.4, são mostradas as frações dos produtos originados com a degradação do biodiesel de soja. Através dos resultados encontrados verificou-se que as maiores frações dos íons identificados estão nas células de medidas. Isso já era esperado, pois o Rancimat é utilizado para verificação do aumento da condutividade do sistema através da degradação do biodiesel. Esse fato não foi verificado para o íon cloreto, uma vez que, as maiores frações do cloreto foram encontradas nos *impingers*.

Tabela 5.4 - Fração dos produtos de degradação e emissão dos íons inorgânicos do biodiesel neutralizado encontrados na célula de medida e nos *impingers* com solução de KOH 0,003 mol L⁻¹ a 25°C.

Íons	Concentração, mol L ⁻¹		Condutividade, $\mu\text{S cm}^{-1}$	
	% Impinger	% Célula de medida	% Impinger	% Célula de medida
Lactato	0,08	0,53	0,06	0,37
Acetato	0,13	5,00	0,09	3,64
Propionato	0,05	3,70	0,03	2,32
Formiato	0,06	32,30	0,06	31,20
Cloreto	10,00	4,40	13,70	5,90
Nitrato		0,85		1,08
Succinato		0,58		0,60
Oxalato		1,64		2,16
Sódio		23,60		16,60
Amônio		3,30		4,30
Potássio		13,80		18,00
Total		100%		100%

5.4.3 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA NEUTRALIZADO E NÃO NEUTRALIZADO APÓS OXIDAÇÃO ACELERADA

Nessa etapa do trabalho, foi feito um estudo para identificação das espécies orgânicas que são obtidas com a oxidação do biodiesel, e as espécies inorgânicas que porventura possam estar associadas à matéria-prima ou adquiridas durante a etapa de produção do biodiesel e são arrastadas juntamente com as espécies

voláteis para célula de medida do Rancimat. Essas espécies foram avaliadas para o biodiesel neutralizado e não neutralizado.

Após a etapa de produção do biodiesel é necessário efetuar a purificação do mesmo que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. O procedimento de lavagem é realizado para retirada de impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoacilglicerídeos de forma a atender as especificações regulamentadas pela ANP através da Resolução 14 (ANP, 2012).

Durante o teste, alíquotas da solução contendo as espécies volatilizadas foram coletadas a diferentes intervalos de tempos da oxidação do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado. Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão apresentados os resultados de concentrações dos íons orgânicos e inorgânicos, respectivamente.

Os resultados de uma maneira geral mostram uma tendência de aumento da concentração das espécies ao longo do tempo de degradação. Na Tabela 5.5, observa-se altas concentrações dos ácidos fórmico e acético, tanto para o biodiesel não neutralizado quanto para o biodiesel neutralizado.

O ácido fórmico foi a espécie encontrada em maior concentração na célula de medida, e essa foi uma das espécies que mais contribuíram para o aumento da condutividade do sistema, como foi mostrado na Tabela 5.5.

Observa-se que o butirato surge nos primeiros tempos de oxidação, antes do período de indução, e em tempos de oxidação mais longos essa espécie não foi identificada. Uma possível explicação pode ser o fato do ácido butírico ser uma espécie que possui uma cadeia maior quando comparado com as outras espécies identificadas.

Como o biodiesel é constituído de ésteres de cadeias longas, e as duplas ligações estão presentes nos carbonos dos ácidos oleico (C:9), linoleico(C:9 e C:12) e linolênico (C:9, C:12 e C:15), durante a quebra das duplas ligações na cadeia, há uma tendência inicial de formar compostos maiores. Esse fato foi observado tanto para o biodiesel não neutralizado e neutralizado.

A quebra do butirato pode dar origem a espécies menores como ácido fórmico e acético, que pode explicar as elevadas concentrações dessas espécies. Embora a

concentração desses ânions orgânicos não seja contemplada pela legislação, esta classe de compostos pode fornecer uma série de informações relevantes sobre o grau de oxidação do biodiesel, uma vez que, estas espécies são formadas durante a auto-oxidação de compostos graxos (LOURY, 1972; FARMER *et al.*, 1942).

Ao analisar os íons inorgânicos, percebe-se na Tabela 5.8, que o fosfato aparece em tempos iniciais (2,5-5 h e 5-10 h) e, após o período de indução, não há presença de fosfato. O teor de fosfato no biodiesel vem dos fosfolipídeos provenientes da matéria-prima utilizada na produção. A presença do nitrato pode estar associada ao uso de agrotóxicos nas plantações de soja.

As concentrações de cloreto e amônio foram mais elevadas no biodiesel neutralizado. Isso já era esperado, uma vez que, foi utilizada uma solução de cloreto de amônio para neutralização, e a cada lavagem a amostra pode adquirir os íons citados. No entanto, as concentrações de potássio foram mais elevadas no biodiesel não neutralizado, devido a resíduo do catalisador.

Como observado na Tabela 5.6, inicialmente as espécies estão em concentrações mais baixas e vai aumentando até o período de indução, quando se encontram as maiores concentrações das espécies. No período de indução, pode ter ocorrido uma saturação do sistema pela presença de uma quantidade muito elevada das espécies, então as espécies foram transportadas para os *impingers*, diminuindo assim, a concentração das espécies após o período de indução.

Tabela 5.5 - Concentrações em mg L⁻¹ das espécies orgânicas provenientes da oxidação acelerada do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado.

Número de Lavagens	Tempo de Degradação, h	Lactato	Acetato	Propionato	Formiato	Butirato	Succinato	Oxalato
Neutralizado	2,5	0,038 ± 0,003	0,84 ± 0,01	0,335 ± 0,001	----	0,059 ± 0,002	0,087 ± 0,001	0,073 ± 0,001
	5	2,05 ± 0,01	3,4 ± 0,5	0,71 ± 0,04	5,9 ± 0,2	0,19 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,202 ± 0,001
	6	1,62 ± 0,01	68,8 ± 1,2	12,0 ± 0,1	226,3 ± 1,4	----	5,7 ± 0,2	2,45 ± 0,01
	7	2,91 ± 0,02	43,92 ± 0,02	6,1 ± 0,2	228,7 ± 13,9	----	12,3 ± 0,3	4,69 ± 0,04
	8	3,49 ± 0,00	30,7 ± 0,0	4,4 ± 0,0	147,1 ± 0,0	----	12,3 ± 0,0	4,3 ± 0,0
Não Neutralizado	5	---	2,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,04	0,10 ± 0,01
	10	0,08 ± 0,00	5,33 ± 0,02	4,78 ± 0,01	11,5 ± 0,1	0,26 ± 0,01	1,08 ± 0,01	0,549 ± 0,001
	15	2,3 ± 0,2	17,0 ± 1,4	5,1 ± 0,2	31,7 ± 4,4	----	10,3 ± 0,7	5,5 ± 0,1
	16	2,0 ± 0,4	34,5 ± 1,1	10,34 ± 0,03	60,4 ± 1,8	----	9,8 ± 0,8	4,72 ± 0,04
	17	2,1 ± 0,5	52,8 ± 0,6	16,7 ± 0,3	142,6 ± 3,5	----	3,4 ± 0,3	8,7 ± 0,2

--- Não encontrado

Tabela 5.6 - Concentrações em mg L⁻¹ das espécies inorgânicas emitidas após oxidação acelerada do biodiesel de soja neutralizado e não neutralizado.

Número de Lavagens	Tempo de Degradação, h	Sódio	Amônio	Potássio	Cloreto	Nitrato	Fosfato
Neutralizado	2,5	0,48 ± 0,03	0,026 ± 0,001	0,80 ± 0,01	0,136 ± 0,001	0,053 ± 0,001	0,079 ± 0,001
	5,0	2,8 ± 0,4	0,12 ± 0,04	1,6 ± 0,2	1,04 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,27 ± 0,04
	6,0	53,4 ± 4,5	1,50 ± 0,04	19,5 ± 0,1	28,8 ± 0,5	1,5 ± 0,2	----
	7,0	68,9 ± 0,0	3,4 ± 0,0	21,1 ± 2,5	17,4 ± 1,1	3,86 ± 0,02	----
	8,0	4,5 ± 0,0	9,0 ± 0,0	11,7 ± 0,0	9,8 ± 0,0	3,1 ± 0,0	----
Não Neutralizado	5	0,602 ± 0,001	0,020 ± 0,001	3,2 ± 0,1	0,045 ± 0,001	0,24 ± 0,01	0,20 ± 0,01
	10	1,6 ± 0,1	0,156 ± 0,001	4,2 ± 0,2	0,35 ± 0,01	1,58 ± 0,01	0,35 ± 0,01
	15	11,9 ± 0,6	3,73 ± 0,01	27,4 ± 0,3	1,76 ± 0,03	5,9 ± 0,4	
	16	32,7 ± 1,3	3,7 ± 0,0	46,5 ± 0,1	2,02 ± 0,05	4,5 ± 1,0	
	17	17,2 ± 0,0	7,3 ± 0,0	60,4 ± 2,5	2,2 ± 0,1	5,6 ± 0,0	

--- Não encontrado

5.4.4 AVALIAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL DE SOJA NEUTRALIZADO E NÃO NEUTRALIZADO

Nessa etapa do trabalho, foi realizada a avaliação do período de indução para o biodiesel neutralizado e não neutralizado e, assim, encontrar as similaridades e diferenças entre as duas amostras. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram os períodos de indução e primeira derivada para uma melhor visualização do IP, das amostras de biodiesel não neutralizado e neutralizado, respectivamente.

A amostra de biodiesel de soja que não foi neutralizada, mostrada na Figura 5.6, apresentou um maior período de indução. Isso ocorreu devido ao fato da amostra não ter sido neutralizada, e por isso, possui uma quantidade de íons OH^- mais elevada, quando comparado ao biodiesel neutralizado. Como a concentração de OH^- foi elevada, levou-se mais tempo para que o meio fosse neutralizado com a formação dos ácidos carboxílicos originados durante a oxidação.

O período de indução foi alcançado quando ocorreu um aumento da condutividade da solução em consequência da quantidade excedente de ácido carboxílico formado. A quantidade excedente formada foi conduzida para célula de medida.

Através da análise da Figura 5.5, observa-se um menor período de indução do biodiesel de soja neutralizado. Isso se deve ao fato dos ácidos carboxílicos originados com a oxidação serem formados em quantidade suficiente para neutralizar em um menor tempo os íons OH^- presentes na amostra. Como a oxidação continuou, a quantidade de ácidos carboxílicos originada no vaso de reação aumentou e não tinha mais OH^- no meio. Assim, esses ácidos foram conduzidos para a célula de medida contendo água ultrapura, e o período de indução foi alcançado.

Para a amostra não neutralizada, foi necessária uma quantidade de ácidos carboxílicos muito maior para que fosse conduzida até a célula de medida. No entanto, a oxidação no vaso de reação estava ocorrendo. A espécie formada, os ácidos carboxílicos, com neutralização pela OH^- , originava o sal que é menos volátil do que o ácido carboxílico, por isso, ele não foi conduzido para célula de medida. Isso pode ser verificado pelas maiores concentrações encontradas para o biodiesel neutralizado quando comparado com o não neutralizado.

Avaliando os períodos de indução observa-se que o biodiesel que teve uma lavagem ineficiente, mesmo apresentando o maior período de indução, não poderia ser escolhido para ser comercializado, uma vez que, como foi visto no estudo anterior não atenderia as especificações regulamentadas pela ANP. O mesmo não estaria neutralizado devido os resíduos de catalisadores. Por isso, uma neutralização e lavagem eficiente conseguem obter um produto final que atenda todas as especificações.

Figura 5.4 – Período de indução do biodiesel de soja não neutralizado.

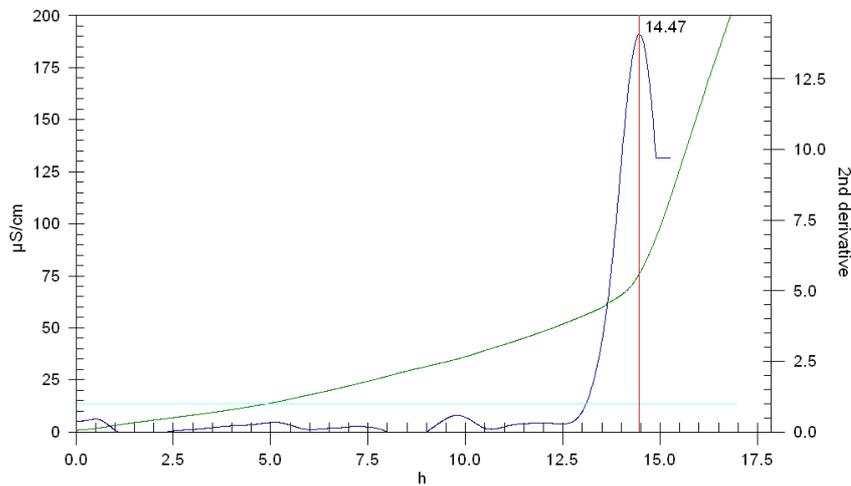
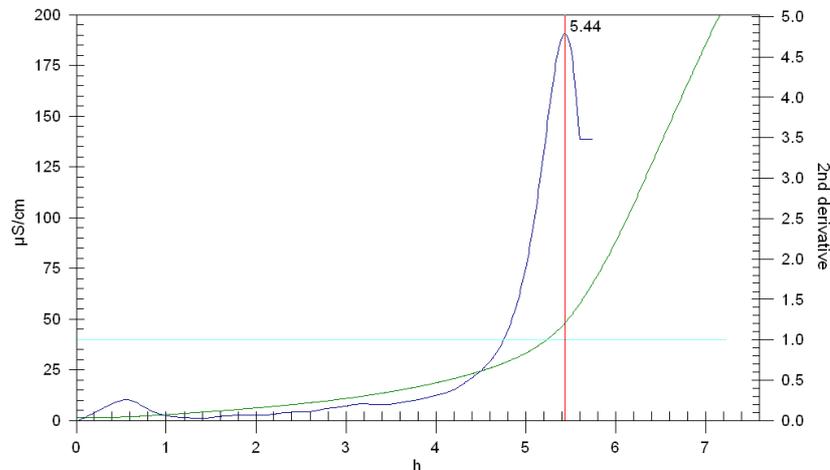


Figura 5.5 – Período de indução do biodiesel de soja neutralizado.



5.4.5 PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA: RELAÇÃO ENTRE CONDUTIVIDADE E CONCENTRAÇÃO

Para encontrar uma comparação entre o método Rancimat e a IC construiu um gráfico de condutividade *versus* tempo de degradação obtido pelo método Rancimat e concentração *versus* tempo de degradação pela cromatografia de íons.

Sabendo-se, que o ponto final para a determinação do período de indução do biodiesel, pelo método Rancimat, está relacionado com a produção rápida de ácidos voláteis e, conseqüentemente, com a medida da condutividade da solução aquosa que recebe estes ácidos voláteis durante a oxidação.

Na Figura 5.6 A, é mostrada uma elevação brusca na condutividade da solução, característica de um aumento na concentração de formiato e acetato durante a oxidação do biodiesel de soja mostrado na Figura 5.6 B. Dentre as espécies identificadas ao longo da oxidação, os íons formiato e o acetato apresentaram-se como as espécies que mais contribuem para o aumento da condutividade do meio.

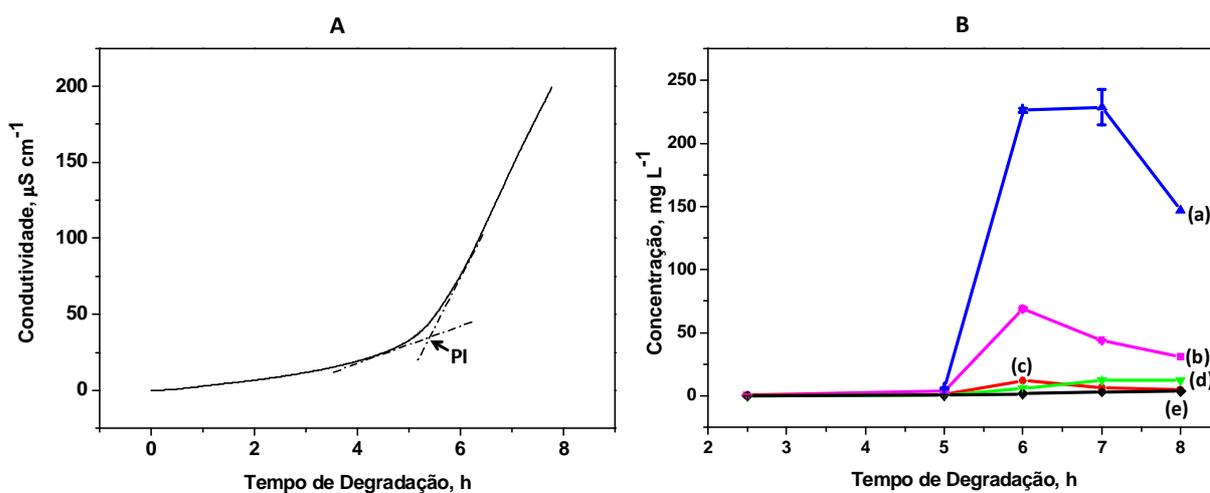
Observa-se através da Figura 5.6 B que essas espécies surgem como principais produtos de oxidação, devido as suas altas concentrações encontradas e conseqüentemente como sendo os responsáveis pelo aumento da condutividade (Figura 5.6 A). No estudo, também foram identificadas, em concentrações menores que formiato e acetato, espécies com mais de dois carbonos na cadeia como o propionato, succinato e lactato.

Alguns mecanismos de oxidação de óleos e gorduras têm sido propostos e alguns trabalhos apontam que a reação de oxidação desses óleos envolve uma formação transitória de um diperóxido que posteriormente se decompõe em dois aldeídos e ácido fórmico (LOURY, 1972; DEMAN, J.; TIE, DEMAN, L., 1987). Com a oxidação continuada de biodiesel são formados majoritariamente compostos carbonílicos de cadeia curta, onde preferencialmente ocorre a formação de ácido fórmico e quantidades significativas de ácido acético. Além disso, ácidos com três ou mais átomos de carbono, incluindo, propiônico, succínico e ácido láctico, podem ser identificados como subprodutos de degradação.

Como o período de indução está relacionado com o aumento da condutividade do meio, referente à taxa de formação das espécies formadas durante a degradação

do biodiesel, percebe-se que este período de indução pode ser relacionado com o monitoramento da concentração das principais espécies formadas e correlacionadas com sua condutividade.

Figura 5.6 - Variação da condutividade em função do tempo de degradação (A) e perfil de formação dos principais produtos de oxidação do biodiesel de soja neutralizado (B): (a) formiato, (b) acetato, (c) propionato, (d) succinato e em (e) lactato.

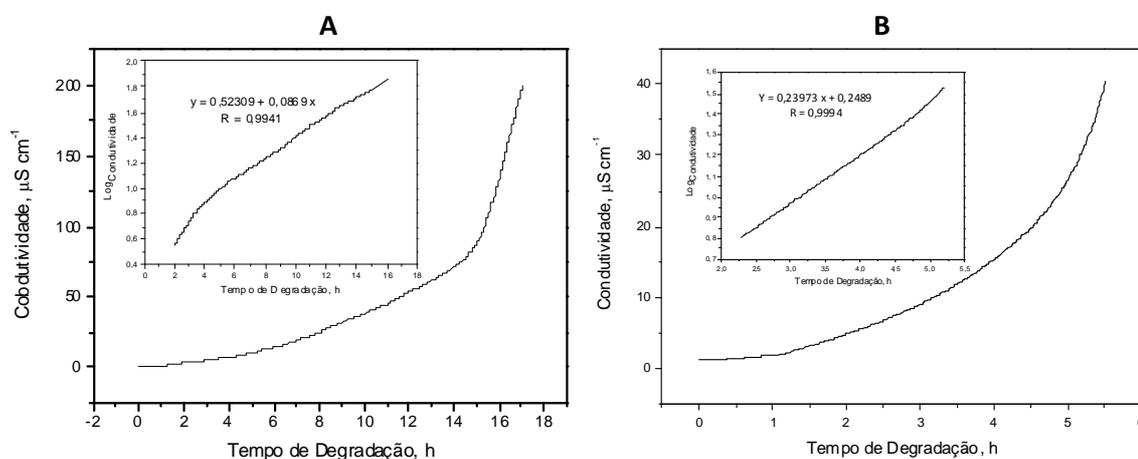


As curvas de condutividades obtidas através do experimento realizado no Rancimat são mostradas nas Figuras 5.7 A e B. As Figuras mostram o perfil da condutividade para as amostras de biodiesel não neutralizada (A) e neutralizada (B). Observa-se, um comportamento típico de uma equação exponencial para a variação da condutividade *versus* o tempo de oxidação.

A linearização da curva pode ser obtida aplicando-se o log da condutividade *versus* tempo de degradação (na mesma figura). Tal estratégia permitiu obter uma reta com os coeficientes de correlação de 0,9941 e 0,9994, para as Figuras 5.7 A e B, respectivamente.

Observa-se através do gráfico que os resultados do experimento possuem uma relação linear entre logaritmo da condutividade e tempo de degradação, pois apresentou um coeficiente de correlação R próximo da unidade. Desta forma, a linearização dos dados permite uma melhor comparação entre os métodos para uma possível correlação entre as técnicas avaliadas.

Figura 5.7 - Curva de condutividade em função do tempo de degradação de amostras de biodiesel de soja. A área em destaque mostra o log da relação condutividade versus tempos de oxidação para os biodieseis de soja que não foi neutralizado (A) e o biodiesel neutralizado (B).



Na Tabela 5.7, são mostradas às condutividades das espécies encontradas por cromatografia de íons, em $\mu\text{S cm}^{-1}$, que foram calculadas a partir de operações matemáticas, realizadas envolvendo as condutividades molares e concentrações molares.

Tabela 5.7 - Resultados das operações matemáticas para condutividades em $\mu\text{S cm}^{-1}$ das médias das concentrações dos canais B2, B3 e B4 para 6 h de degradação do biodiesel de soja neutralizado.

Íons	Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração, mol L^{-1}	Condutividade Molar, $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	Condutividade, $\mu\text{S cm}^{-1}$
Acetato	68791 \pm 824	(12,0 \pm 0,1) $\times 10^{-4}$	40,9	(48,0 \pm 0,6) $\times 10^{-2}$
Butirato	----	----	32,6	----
Formiato	226310 \pm 957	(50,3 \pm 0,2) $\times 10^{-4}$	54,6	(28,0 \pm 0,1) $\times 10^{-1}$
Lactato	1623 \pm 10	(18,2 \pm 0,1) $\times 10^{-6}$	38,8	(71,0 \pm 0,4) $\times 10^{-4}$
Oxalato	2446 \pm 3	(278,0 \pm 0,3) $\times 10^{-7}$	74,1	(206,0 \pm 0,2) $\times 10^{-4}$
Propionato	11998 \pm 64	(162,0 \pm 0,9) $\times 10^{-6}$	35,8	(59,0 \pm 0,3) $\times 10^{-3}$
Succinato	5741 \pm 137	(4,9 \pm 0,1) $\times 10^{-5}$	58,8	(29,0 \pm 0,7) $\times 10^{-3}$
Amônio	1495 \pm 26	(8,3 \pm 0,2) $\times 10^{-5}$	73,4	(6,1 \pm 0,1) $\times 10^{-2}$
Cloreto	28797 \pm 368	(8,1 \pm 0,1) $\times 10^{-4}$	76,3	(62,0 \pm 0,8) $\times 10^{-2}$
Nitrato	1479 \pm 170	(2,4 \pm 0,3) $\times 10^{-5}$	71,4	(1,7 \pm 0,2) $\times 10^{-2}$
Potássio	19524 \pm 99	(50,0 \pm 0,3) $\times 10^{-5}$	73,5	(37,0 \pm 0,2) $\times 10^{-2}$
Sódio	53403 \pm 3211	(2,3 \pm 0,1) $\times 10^{-3}$	39,8	(9,2 \pm 0,6) $\times 10^{-1}$

Através da curva de condutividade *versus* tempo de degradação encontrou-se a equação exponencial que representa a função matemática, mostrada na Equação 8:

$$C = C_0 + a^{bt} \quad (8)$$

Na Tabela 5.8 são mostrados os parâmetros da equação exponencial, onde os coeficientes a, b e C_0 são conhecidos, C representa a condutividade total do sistema e t representa o tempo de degradação.

Como a análise foi realizada em triplicata obteve-se uma equação para cada canal do Rancimat (B2, B3 e B4), e dessa forma, foi possível calcular as condutividades em $\mu\text{S cm}^{-1}$ para os diferentes tempos de degradação.

Tabela 5.8 - Parâmetros da equação exponencial obtidos a partir da curva de condutividade versus tempo de degradação.

Canal do Rancimat	A	b	C ₀	R ²
1	1,595 ± 0,049	0,564 ± 0,006	0,992 ± 0,290	0,99242
2	1,599 ± 0,049	0,602 ± 0,008	-0,023 ± 0,110	0,99368
3	1,653 ± 0,039	0,571 ± 0,007	-0,456 ± 0,086	0,99595

C₀=condutividade inicial; A= base conhecido, b= expoente conhecido e R² = coeficiente de determinação.

Para comparar os valores de condutividades do método Rancimat e cromatografia de íons foi realizado um teste *t* de Student. A comparação foi feita entre os valores de *t*_{calculado} com os valores de *t*_{tabelado}, para o nível de confiança de 95 %. Se o *t*_{calculado} for menor que o *t*_{tabelado}, indica que não há diferença significativa entre os resultados.

A Tabela 5.9 mostra que os resultados encontrados, para seis horas de degradação, não teve diferença significativa, uma vez que, o *t*_{cal} = 0,93 foi menor que o *t*_{tab} = 4,30. Isso mostra uma possibilidade de comparação entre as técnicas estudadas em tempos próximos ao período de indução.

Aplicando a mesma ferramenta estatística para tempos maiores que seis horas, não se observa concordâncias entre as condutividades. Uma possível explicação pode estar relacionada com a possibilidade de formação de produtos de alta massa molecular, que ficaram retidos no vaso de reação, e que conseqüentemente, não foram volatilizados para célula de condutividade, para serem identificados na IC. Já em tempos menores, como ocorre a formação de peróxidos e hidroperóxidos e, por esses compostos apresentarem baixa condutividade há um desvio entre os valores de condutividades das técnicas estudadas.

Esse estudo revelou como as técnicas IC e Rancimat podem comparadas, através de suas condutividades no período de indução. Nesse tempo de oxidação não foi verificado diferença significativa entre as condutividades das amostras analisadas. Através das concentrações dos íons identificados na IC, de uma amostra oxidada em diferentes tempos, pode-se estimar o período de indução da mesma.

Tabela 5.9 - Comparação entre as condutividades dos métodos Rancimat e Cromatografia de íons para as amostras de biodiesel de soja, nos diferentes de degradação do biodiesel de soja neutralizado (n=3).

Tempo de Degradação, h	Canal do Rancimat	Condutividade, $\mu\text{S cm}^{-1}$	
		Rancimat	Cromatografia de Íons
2,5	1	$2,92 \pm 0,07$	0,04
	2	$2,01 \pm 0,06$	0,04
	3	$1,59 \pm 0,05$	0,04
5	1	$4,72 \pm 0,07$	0,22
	2	$4,09 \pm 0,06$	0,20
	3	$3,75 \pm 0,05$	0,21
6	1	$5,84 \pm 0,07$	5,26
	2	$5,44 \pm 0,06$	5,38
	3	$5,14 \pm 0,05$	5,32
7	1	$7,31 \pm 0,07$	5,54
	2	$7,23 \pm 0,06$	5,20
	3	$7,00 \pm 0,05$	5,35
8	1	$9,22 \pm 0,07$	2,98
	2	$9,60 \pm 0,06$	2,98
	3	$9,47 \pm 0,05$	2,98

5.4.6 IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CROMATOGRÁFICA DE ÍONS

A proposta dessa etapa do trabalho foi identificar e avaliar os produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja, e, além disso, identificar os íons inorgânicos que são provenientes da matéria-prima ou foram adquiridos durante o procedimento de produção do biodiesel.

O mesmo procedimento sugerido por Domingos *et al.* (2012) foi aplicado para determinação dos produtos de oxidação do óleo e do biodiesel quando submetidos à oxidação acelerada pelo Rancimat.

Os cromatogramas de padrões de cátions e ânions bem como os cromatogramas das amostras encontram-se descrito no anexo C.

A Tabela 5.10 mostra as concentrações molares e as condutividades em $\mu\text{S cm}^{-1}$ de todas as espécies identificadas tanto para a amostra de óleo quanto de biodiesel de soja.

Avaliando a degradação das diferentes amostras, o lactato foi encontrado como produto de degradação somente para a amostra de óleo de soja. Em contrapartida, os íons formiato, acetato e propionato foram identificados como produto de oxidação tanto na amostra óleo quanto na de biodiesel, sendo o formiato o produto de degradação encontrado em maior concentração nas duas amostras. Os resultados apresentados nesse estudo estão concordantes com os dados mostrados e discutidos anteriormente.

Quanto aos íons inorgânicos esses foram emitidos das amostras, não como produto de oxidação, mas como espécies que estavam presentes na própria matéria-prima ou adquiridas durante o procedimento de transesterificação do óleo. As maiores concentrações e suas respectivas condutividades encontradas estão associadas aos íons sódio, cloreto e amônio. A presença do íon cloreto pode ser proveniente da etapa de neutralização, uma vez que, utilizou o cloreto de amônio, pois o mesmo foi encontrado em concentração mais elevada no biodiesel do que na amostra de óleo.

A presença do íon amônio tanto na amostra de óleo quanto na amostra de biodiesel pode está associado à absorção de nitrogênio pela planta na forma de

amônio e nitrato (CORDEIRO *et al.*, 1979; Embrapa, 2008.; CRITTENDEM & SVEC, 1974; SFREDO, 2008), uma vez que, essa espécie foi encontrada nas duas amostras. Convém ressaltar que, a neutralização é realizada com cloreto de amônio, desta forma, a presença de amônio em biodieseis pode estar associada à procedimentos de lavagem.

Outro íon encontrado nas duas amostras foi SO_4^{2-} . A presença de sulfato na amostra pode estar associada à cultura de soja que absorve o enxofre na forma de SO_4^{2-} , podendo, também, ser absorvido como enxofre orgânico. As baixas concentrações de sulfato encontradas nas duas amostras estão associadas ao fato de que aproximadamente, 90% do total do S encontrado na planta estão na forma orgânica (cistina, cisteína, metionina, proteínas, glicosídeos e vitaminas) (CHADEL, RAO & SAXENA, 1989; SFREDO, 2008).

No estudo, também foram identificadas, em concentrações menores que formiato e acetato, espécies com mais de dois carbonos na cadeia, como o propionato e lactato. Como já foi mostrado em outros estudos que a oxidação de óleos envolve a formação majoritariamente de ácidos fórmico e acético, além de outros ácidos como propiônico, succínico e ácido lático, podem ser identificados como subprodutos de degradação (LOURY, 1972; DEMAN, J; TIE, DEMAN, L., 1987; SILVEIRA, CALAND & TUBINO, 2014).

Na mesma Tabela é mostrado que as espécies formiato e acetato apresentaram as maiores condutividades, tanto para as amostras de óleo quanto nas amostras de biodiesel. Já as espécies propionato e lactato não contribuíram significativamente na condutividade total do sistema.

Tabela 5.10 - Concentração e condutividade dos íons inorgânicos obtidos com a emissão e orgânicos obtidos com a oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja coletados em diferentes tempos de degradação.

Íons	Óleo de Soja						Biodiesel de Soja					
	Concentração mol L ⁻¹ x (10 ⁻⁵)			Condutividade μS cm ⁻¹ x (10 ⁻³)			Concentração mol L ⁻¹ x (10 ⁻⁵)			Condutividade μS cm ⁻¹ x (10 ⁻³)		
Tempo de Degradação, h	7,0	8,5	10,5	7,0	8,5	10,5	6,0	7,0	8,5	6,0	7,0	8,5
Lactato	0,62 ± 0,05	0,032 ± 0,002	-----	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Acetato	0,84 ± 0,05	0,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,4 ± 0,2	3,1 ± 0,3	8,0 ± 0,6	4,9 ± 0,9	2,7 ± 0,7	2,1 ± 0,3	20 ± 4	11 ± 3	8,4 ± 1,4
Propionato	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,36 ± 0,05	0,33 ± 0,03	0,54 ± 0,02	2,0 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	7,3 ± 0,9	2,7 ± 0,6	2,2 ± 0,3
Formiato	4,1 ± 0,3	6,9 ± 0,8	180 ± 7	23 ± 1	38 ± 4	100 ± 4	9,7 ± 1,8	11,7 ± 0,4	14,9 ± 0,3	53 ± 10	64 ± 2	81,8 ± 0,6
Cloreto	0,45 ± 0,03	0,42 ± 0,03	1,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,42 ± 0,03	7,2 ± 0,9	10 ± 1	10,8 ± 0,2
Sulfato	0,18 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-----	-----	-----	0,06 ± 0,01	0,33 ± 0,03	0,09 ± 0,01	-----	-----	-----
Fosfato	1,59 ± 0,01	-----	-----	-----	-----	-----	0,93 ± 0,13	-----	-----	-----	-----	-----
Sódio	5,3 ± 0,7	0,32 ± 0,05	0,5 ± 0,1	21 ± 3	1,3 ± 0,2	1,9 ± 0,4	3,7 ± 0,4	0,18 ± 0,08	0,16 ± 0,03	15 ± 2	0,73 ± 0,32	0,6 ± 0,1
Amônio	0,23 ± 0,07	0,07 ± 0,01	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,5	0,53 ± 0,06	0,73 ± 0,04	0,31 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,07 ± 0,02	2,3 ± 0,1	1,10 ± 0,04	0,5 ± 0,1

* O branco foi descontado de todas as medidas realizadas

5.4.7 AVALIAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS ÍONS ORGÂNICOS PROVENIENTES DA OXIDAÇÃO E EMISSÃO DOS ÍONS INORGÂNICOS DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA NA CONDUTIVIDADE TOTAL DO SISTEMA

Nessa etapa do trabalho, foi feito um estudo para avaliação da contribuição de cada espécie identificada, na condutividade total do sistema, nos diferentes tempos de oxidação para o óleo (7,0, 9,5 e 10,5 h) e para o biodiesel de soja (6,0, 8,5 e 9,5 h), como apresentado nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente. A escolha desses tempos já foi mostrada nas seções 5.3.3.2 e 5.3.3.3.

Fazendo uma análise nas Figuras 5.8 e 5.9, os íons formiato e acetato apresentaram-se como as espécies que mais contribuíram para o aumento da condutividade do sistema, uma vez que, as mesmas contribuem com as frações de 41,1 e 6,2% para 7,0 h de oxidação do óleo de soja e com frações de 50,6 e 19,1% para 6,0 h de oxidação do biodiesel de soja, respectivamente.

Estas espécies surgem como principais produtos de oxidação, e conseqüentemente como sendo as responsáveis pelo aumento da condutividade (DEMAN, J.;TIE & DEMAN, L.,1987). Observa-se que as frações do formiato aumentaram ao longo da oxidação nas duas amostras analisadas. Sendo que o formiato contribui com uma fração superior a 70% da condutividade total do sistema, nos tempos de oxidação superior a 7,0 e 6,0 h para óleo e biodiesel de soja, respectivamente.

Observando as espécies inorgânicas apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9, verifica-se que, dentre as espécies identificadas, o íon sódio foi a espécie que mais contribuiu para o aumento da condutividade do sistema, uma vez que, a mesma contribui com uma fração de 38,3 e 14,2% para 7 e 6 h de oxidação do óleo e biodiesel de soja, respectivamente. Através dos resultados apresentados, a fração dessa espécie foi mais elevada para o óleo quando comparado com o biodiesel de soja, esse resultado pode estar associado ao fato de que a presença do mesmo é proveniente da própria matéria-prima.

Figura 5.8 - Contribuição de cada espécie na condutividade total do sistema em diferentes tempos de oxidação óleo de soja.

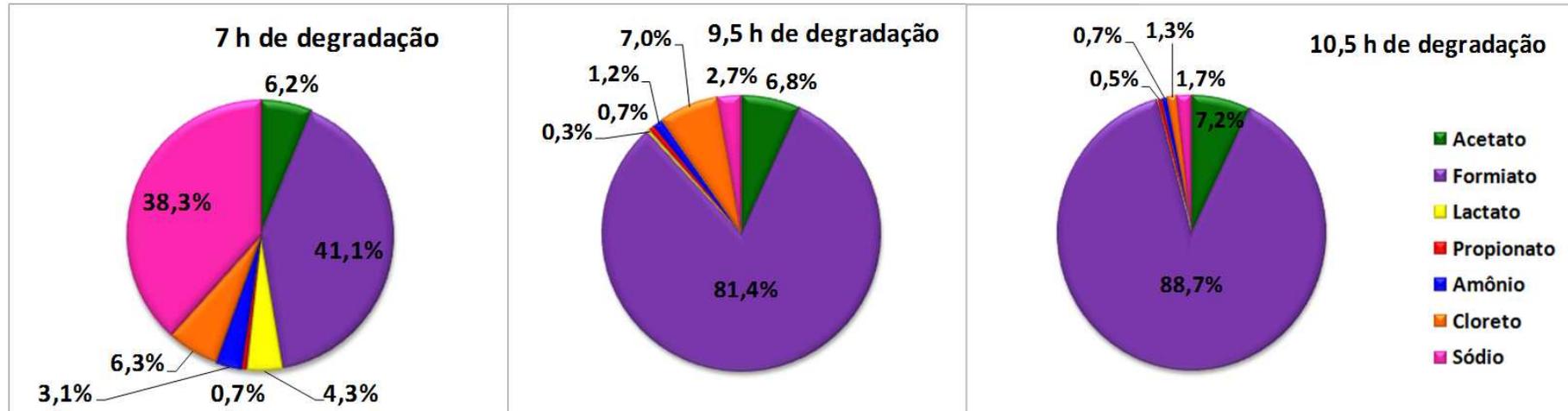
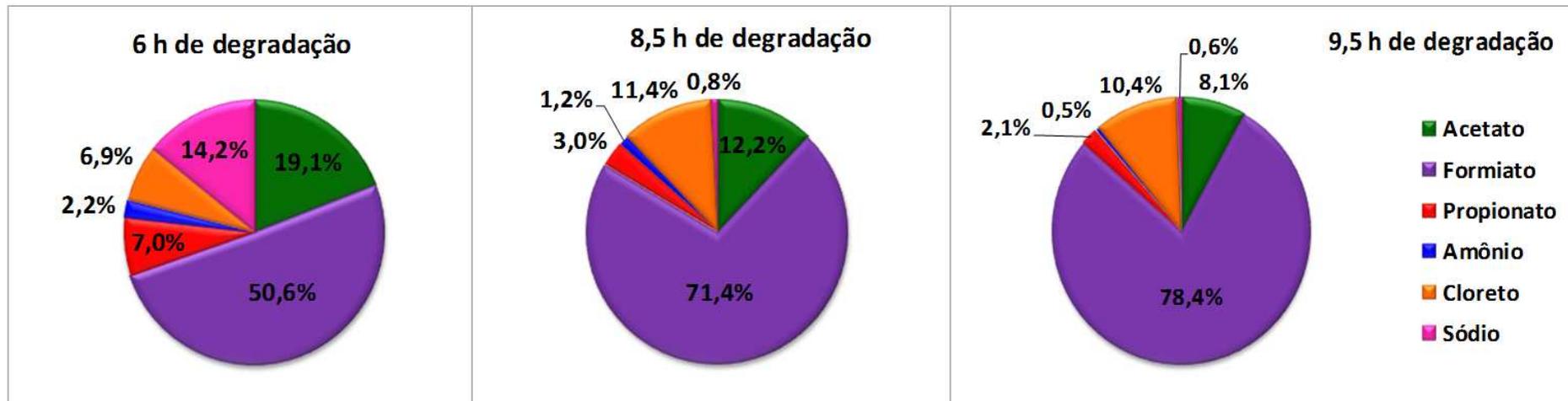


Figura 5.9 - Contribuição de cada espécie na condutividade total do sistema em diferentes tempos de oxidação do biodiesel de soja.



5.5 CONCLUSÕES

O emprego da cromatografia iônica com detector de condutividade se mostrou eficiente, para a quantificação das espécies inorgânicas que foram emitidas (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-}) e espécies orgânicas (formiato, acetato, propionato, lactato e succinato) originadas da oxidação de amostras de biodiesel de soja que foram submetidas à oxidação acelerada utilizando o Rancimat.

O método desenvolvido no Rancimat para coleta dos íons orgânicos produzidos a partir da oxidação do biodiesel de soja e emissão dos íons inorgânicos se mostrou adequado, uma vez que, a maior fração obtida dos componentes foi coletada na célula de medida. Dentre os íons identificados como produtos de oxidação da amostra de biodiesel de soja, formiato e acetato foram os que mais contribuíram para o aumento da condutividade do sistema.

Pode-se inferir que a partir das concentrações das espécies por cromatografia de íons foi possível correlacionar as respectivas condutividades com a condutividade monitorada pelo método Rancimat, e verificou-se que os valores encontrados não apresentaram diferença significativa para um nível de confiança de 95,0% quando comparado ambos os métodos, para seis horas de degradação. No entanto, para os outros tempos de degradação os dois métodos não apresentaram concordância.

Deduz-se, também, que através dos estudos realizados de oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja, os mesmos produtos foram obtidos nas duas amostras, sendo o íon formiato foi o principal produto de oxidação das duas amostras, contribuindo, assim, para o aumento da condutividade do sistema.

E ainda, dos íons inorgânicos emitidos das duas amostras, o íon sódio teve a maior contribuição na condutividade total do sistema. A contribuição do sódio foi mais elevada para o óleo do que para o biodiesel, pode ser devido à presença do mesmo na matéria-prima. A contribuição do cloreto foi mais elevada para o biodiesel, possivelmente proveniente da etapa de neutralização.

5.6 DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS UTILIZANDO CLAE-DAD APÓS OXIDAÇÃO ACELERADA PELO MÉTODO RANCIMAT DE AMOSTRAS DE ÓLEO E DE BIODIESEL DE SOJA

Nesta etapa do trabalho foram determinados, por CLAE-DAD, os produtos de oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja, ou seja, os aldeídos e cetonas. Primeiramente, aborda-se os aspectos gerais sobre CLAE-DAD bem como, sobre a sua utilização para identificar aldeídos e cetonas em produtos de oxidação das amostras de óleos vegetais e biodiesel. Em seguida, apresenta-se o procedimento desenvolvido para capturar os compostos carbonílicos, através da reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina, durante a oxidação do óleo e biodiesel de soja no Rancimat. Os compostos carbonílicos originados com a oxidação do óleo e biodiesel de soja foram identificados utilizando o CLAE-DAD e avaliou-se as suas taxas de formação

5.7 INTRODUÇÃO

As fontes veiculares têm uma participação acentuada na degradação da qualidade do ar atmosférico, principalmente em grandes centros urbanos. As emissões causadas por veículos apresentam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos na saúde. A quantidade de poluentes emitidos por um motor de automóvel depende de vários fatores, tais como: o tipo de motor, sua regulação, manutenção e modo de dirigir (TEIXEIRA FELTES & SANTANA, 2008; SHAH, YUN-SHAN & HONG, 2010). Além disso, os veículos podem poluir mesmo sem estar em funcionamento, pois com o motor desligado ocorre evaporação de combustível pelo suspiro do tanque e no sistema de carburação do motor, sendo grande parte desses vapores lançada para a atmosfera (TEIXEIRA FELTES & SANTANA, 2008). Dessa forma, os motores a combustão interna continuam sendo um dos principais geradores das emissões (SHAH, YUN-SHAN & HONG, 2010).

Das várias classes de compostos orgânicos envolvidos na poluição fotoquímica do ar, os aldeídos são de fundamental importância (GROSJEAN, E.; WILLIAMS & GROSJEAN, D. 1993). Os aldeídos estão presentes no ar urbano, onde são emitidos por inúmeras fontes móveis e fixas. Os dois aldeídos mais abundantes no ar ambiente são formaldeído e acetaldeído (GROSJEAN, 1991).

O formaldeído tem recebido atenção por ser um possível composto carcinogênico (GROSJEAN, E.; WILLIAMS, & GROSJEAN, D., 1993). Acetaldeído e seus produtos de oxidação têm sido estudados pelas suas propriedades mutagênicas (SHEPSON *et al.*, 1986). Assim, formaldeído e acetaldeído podem contribuir significativamente ao risco global associado com a exposição da população ao ar tóxico no qual esses poluentes estejam presentes (GROSJEAN, 1991; DE ORIVEIRA *et al.*, 2007; LOVREGLIO *et al.*, 2009; TUNSARINGKARN *et al.*, 2012).

Os trabalhos encontrados na literatura mostram o grande impacto causado por aldeídos lançados na atmosfera (GROSJEAN, 1991; GROSJEAN *et al.*, 1996; GROSJEAN, WILLIAMS & GROSJEAN, 1993; ANDRADE, ANDRADE & PINHEIRO, 1998). Estes estudos indicam que na emissão de aldeídos, as espécies dominantes são o formaldeído e o acetaldeído, embora existam outros trabalhos que apresentem a acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, benzaldeído, entre outros, como compostos carbonílicos que contribuem de forma significativa para o total de emissões de aldeídos (LOVREGLIO *et al.*, 2009; PENG *et al.*, 2008; CAHILL & OKAMOTO, 2012).

A oxidação de óleos e do biodiesel pode gerar aldeídos que, segundo a literatura podem apresentar efeito carcinogênico (VELOSO *et al.*, 2001; CAHILL & OKAMOTO, 2012). Portanto, a emissão desses compostos na atmosfera durante o processo de queima do combustível pode trazer consequências danosas aos seres humanos e ao ambiente (CAHILL & OKAMOTO, 2012).

O interesse no uso de biodiesel derivado de óleos vegetais ou gorduras animais se deve ao fato deste ser um combustível renovável, além de emitir CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos) e material particulado em menores níveis que os combustíveis de origem fóssil. No entanto, o biodiesel pode emitir compostos carbonílicos que não são regulamentados e os dados disponíveis ainda são limitados (PENG *et al.*, 2008).

Os dados disponíveis sobre os impactos do biodiesel nas emissões de acroleína são muito escassos e incertos, uma vez que a acroleína é difícil de quantificar devido à sua natureza reativa, além disso, alguns métodos analíticos que são utilizados para medir uma variedade de compostos carbonílicos individuais não

pode ser utilizado para quantificar de forma confiável a acroleína (PENG *et al.*, 2008; CAHILL & OKAMOTO, 2012).

Aldeídos voláteis (incluindo os saturados, α , β - monoinsaturados, e poli-insaturados) são formados como produtos secundários da oxidação de ácidos graxos poli-insaturados tais como óleos e biodiesel de soja (VELOSO *et al.*, 2001). Diante do exposto, há uma grande preocupação na identificação compostos carbonílicos originados da oxidação do biodiesel.

Os métodos tradicionais para a avaliação da deterioração oxidativa de amostras de biodiesel envolvem a estimativa quantitativa de um ou mais produtos de oxidação tais como, peróxidos, cetonas ou aldeídos. Diversos métodos são apresentados na literatura para determinação desses compostos, onde a grande maioria destes métodos explora o uso de diferentes técnicas como espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (DUBOIS *et al.*, 1996) e técnicas cromatográficas para caracterizar aldeídos ácidos (KAMAL-ELDIN *et al.*, 1997).

Na literatura há vários métodos de derivatização para os compostos carbonílicos, sendo que o método no qual se utiliza a 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) como reagente de derivatização tem sido bastante utilizado devido algumas vantagens. Com a derivatização é possível aumentar a resposta do detector e a seletividade dos compostos carbonílicos, além de tornar mais segura a análise dos aldeídos de baixa massa molar como formaldeído, acetaldeído e propanal, que são altamente voláteis e reativos (VELOSO SANTOS & de ANDRADE, 2001).

O derivatizante 2,4-DNPH reage seletivamente com aldeídos e cetonas em meio aquoso (VOGEL, BULDT & KARST, 2000). A reação específica de compostos carbonílicos (CC) com DNPH, ocorre facilmente à temperatura ambiente e é usada para quantificar aldeídos por CLAE-DAD (UCHIYAMA, ANDO & AOYAGI, 2003; UCHIYAMA, INABA & KUNUGITA, 2011).

A DNPH, também conhecida como reagente de Brady, é comumente usada como derivatizante por ser um reagente de baixo custo, fácil aquisição, e possui uma vasta aplicação, além de formar produtos bastante estáveis (GONÇALVES *et al.*, 2010). Sendo assim, os diversos métodos de derivatização com DNPH apresentam-se como uma das melhores alternativas para a determinação de aldeídos e cetonas tanto em amostras líquidas como gasosas.

Os grupos carbonílicos presentes nos aldeídos e cetonas reagem com o grupo amino do DNPH em condições ácidas para formar as respectivas 2,4-dinitrofenilhidrazonas (LIN *et al.*, 2009). As hidrazonas assim formadas são então separadas por cromatografia em fase gasosa (CG) ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Devido às dificuldades associadas com a análise de DNPH em CG, o uso da CLAE tem sido mais recomendada (PAPA & TURNER, 1972; ANDRADE, J., ANDRADE, M. & PINHEIRO, 1998). Uma das grandes vantagens de utilizar a derivatização com DNPH associado à separação por cromatografia líquida é a capacidade de analisar vários aldeídos e até cetonas simultaneamente numa matriz complexa (UCHIYAMA, INABA & KUNUGITA, 2011).

O método usando a reação de derivatização com o DNPH e separação por cromatografia líquida de alta eficiência com detector com arranjo de diodo (CLAE-DAD) com detecção em 365 nm é seletivo para compostos carbonílicos (BASTOS & PEREIRA, 2010). De acordo com Veloso, Santos & Andrade (2001), a formação das hidrazonas devem ocorrer em meio ácido, pois a catálise ácida ativa o carbono carbonílico por meio da protonação do oxigênio, tornando-o mais eletrofílico e passível de ser atacado por um nucleófilo fraco como a 2,4-DNPH. O pH é um fator importante nesta reação devido à competição entre a nucleofilicidade e a basicidade da 2,4-DNPH e o caráter eletrofílico do carbono do grupo carbonila. Em pH baixo o derivatizante 2,4-DNPH atua como base e é protonado, diminuindo sua ação como nucleófilo. O pH alto diminui a reatividade do carbono do grupo carbonila.

Para ajuste de pH faz-se uso dos ácidos clorídrico, perclórico ou fosfórico para a acidificação da solução derivatizante de 2,4-DNPH, sendo que a utilização dos dois últimos permite a injeção direta da solução e, no caso do ácido fosfórico permite ainda o aumento da velocidade de derivatização (UCHIYAMA, INABA & KUNUGITA, 2011). Segundo Uchiyama *et al.* (2004), a derivatização com ácido fosfórico leva a formação equilibrada de estereoisômeros (E e Z) das hidrazonas impedindo a ocorrência de erros analíticos relacionados com a detecção de apenas um isômero.

Diante do exposto, neste trabalho, foi desenvolvido um método para capturar os compostos carbonílicos que são formados durante a degradação do óleo e biodiesel de soja. O método utilizado para acompanhar os produtos de oxidação do biodiesel foi o Rancimat e, os produtos obtidos, foram submetidos à reação com 2,4 DNPH, para posterior detecção por CLAE-DAD.

5.8 PARTE EXPERIMENTAL

5.8.1 REAGENTES E PADRÕES

Acetonitrila (grau HPLC), 2,4 dinitrofenilhidrazina, ácido fosfórico foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) e diclorometano foi adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha).

A água ultrapura (18,2 mΩ 25°C) obtida por sistema de purificação Milli-Q (Millipore Corporation, U.S. A) foi utilizada como fase móvel para análise no CLAE-DAD.

Para construção da curva analítica, foram empregados padrões líquidos contendo os compostos carbonílicos desejados da marca Supelco Analytical denominados multielementar (47650-U), e diluídos em acetonitrila atendendo a faixa de concentração de 10 µg L⁻¹ a 900 µg L⁻¹. Os padrões foram diluídos em dez concentrações, e as análises realizadas em triplicata.

5.8.2 AMOSTRAS

Óleos de soja foram adquiridos nos supermercados na cidade de Salvador-BA e o biodiesel metílico foi produzido a partir destes óleos, usando procedimento descrito na seção 3.3.3.

5.8.3 EQUIPAMENTOS

As determinações cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido de alto desempenho acoplado a um sistema de detector DAD (CLAE-DAD BRUKEN-1100), com detecção em 365 nm. A coluna cromatográfica utilizada para a separação foi C-18 (25 cm x 4,6mm SUPELCOSIL™ LC18, 5µm).

As amostras de óleo e biodiesel de soja foram oxidadas utilizando o equipamento Rancimat 873 (Metrohm AG CH-9101 Herisau Switzerland) conectado em interface RS-232 com um microcomputador para aquisição dos dados. O programa 873 Biodiesel Rancimat foi utilizado para a aquisição destes dados analíticos.

5.8.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As condições cromatográficas utilizadas estão descritas no Anexo D.

5.8.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.8.5.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNPH A 0,5% E 1,0% (m/v).

O procedimento de preparo da solução de 2,4-DNPH encontra-se descrito no Anexo E.

5.8.5.2 PREPARO DA CURVA ANALÍTICA DOS PADRÕES DERIVATIZADOS EM 2,4-DNPH

O procedimento de preparo da curva analítica encontra-se descrito no Anexo F.

5.8.5.3 PROCEDIMENTO DE OXIDAÇÃO E COLETA DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

O procedimento de oxidação acelerada utilizando o Rancimat do óleo e biodiesel de soja foi realizado seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.5.

O sistema de coleta dos produtos originados da degradação do óleo e biodiesel de soja foi montado, conectando-se a cada bloco aquecedor do equipamento, *impingers* contendo solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina a 0,5 % (m/v) e 1,0 % (m/v), (Figura 5.10A). Os experimentos foram realizados em triplicata. Em um quarto canal foi adaptado um experimento de controle para monitorar o aumento da condutividade e conseqüentemente observar o período final de oxidação (Figura 5.10B).

Para determinação dos compostos carbonílicos oriundos da degradação das amostras de óleo e biodiesel de soja, a solução de 2,4-DNPH (1,0% m/v) foi utilizada em excesso nos *impingers* para coleta dos produtos de degradação. Para isso, mediu-se 15 e 16 mL desta solução para coletar os produtos da degradação do óleo e biodiesel, respectivamente. O sistema foi mantido sob refrigeração em banho de

gelo, durante todo o tempo de coleta para evitar possíveis perdas dos analitos voláteis, bem como evitar a volatilização da acetronitrila. Experimentos prévios foram realizados para observar o período de indução do óleo e do biodiesel de soja. Esses testes mostraram que o período de indução para o biodiesel e o óleo de soja foi de 5 e 6 h, respectivamente.

Os produtos originados pela oxidação do óleo e do biodiesel foram coletados nos *impingers* em três tempos distintos: (I) antes do período de indução; (II) no período de indução e (III) após o período de indução das amostras analisadas. Antes do período de indução as coletas foram realizadas em intervalos de uma hora, sendo que a cada intervalo, novos *impingers* foram conectados com novas soluções. Para os tempos do período de indução e após o período de indução, esse intervalo de tempo foi reduzido para trinta minutos, uma vez que, em testes anteriores e com solução de 2,4-DNPH a 0,5 % (m/v), verificou-se que uma quantidade muito alta de compostos carbonílicos foram formados. Então para garantir uma quantificação correta diminui-se o tempo de coleta e aumentou-se a concentração de solução de 2,4-DNPH para 1,0 % (m/v).

Figura 5.10 - Esquema de coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja no impinger (A) experimento controle (B).

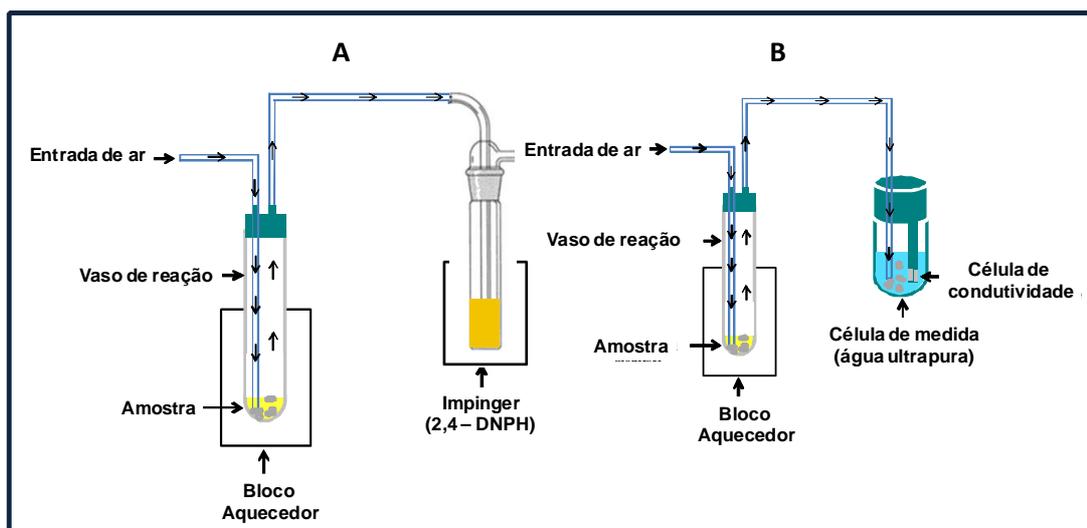


Figura 5.11 - Coleta dos produtos de degradação do óleo e biodiesel de soja nos *impingers*.



5.8.5.4 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Após acompanhar o tempo necessário para o início da formação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja, 750 μL da solução foram retirados dos *impingers* e armazenados em vials para posterior análise. Para as determinações, 20 μL de cada amostra foram injetados no cromatógrafo líquido.

A curva analítica foi feita empregando padronização externa. As soluções padrões dos analitos foram preparadas em uma faixa de concentração entre 10 e 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as determinações dos analitos nas amostras foram realizadas atendendo as características analíticas apresentadas na Tabela no Anexo G.

Para quantificações dos compostos carbonílicos provenientes da oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja, foram consideradas as áreas dos picos formadas pelos analitos, que tiveram um tempo de retenção e espectro no UV-Vis idênticos aos obtidos pelo padrão.

5.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.9.1 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CLAE-DAD

A síntese de hidrazonas foi realizada com a finalidade de obter derivados puros dos CC, e dessa forma, tornar possível a identificação e quantificação dos mesmos em amostras de óleo e biodiesel de soja. Treze compostos carbonilados foram identificados e suas concentrações medidas: oito aldeídos alifáticos (formaldeído, acetaldeído, propanal, butanal, pentanal, hexanal, heptanal e octanal), duas cetonas (propanona, 2- butanona), três compostos carbonilados insaturados (acroleína, crotonaldeído e metacroleína).

Para identificação dos compostos carbonílicos presentes nas amostras, foi utilizada a comparação dos tempos de retenção dos padrões (Anexo G) com os tempos de retenção das amostras (Figuras 5.12 e 5.13), através dos cromatogramas. Outra comparação feita para confirmação das espécies nas amostras de óleo e biodiesel de soja foi através das similaridades entre os cromatogramas de padrões e amostras. Essa análise foi realizada pela sobreposição dos cromatogramas registrados nas regiões ascendente e descendente dos picos, sendo considerados puros quando apresentaram exata sobreposição. Através das áreas relativas dos picos obtidos no cromatograma foi possível verificar as espécies formadas com a oxidação do óleo e biodiesel de soja.

Os CC identificados como sendo os produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja foram formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona, propanal crotonaldeído, metracroleína, 2-butanona e butiraldeído, pentanal hexanal, heptanal, octanal. A maioria dessas espécies foi identificada nos três tempos de oxidação: antes do período de indução, no período de indução e após o período de indução.

Através de estudos prévios sobre coleta dos compostos carbonílicos originados através da oxidação da amostra de biodiesel de soja, foi observado que, ao utilizar uma solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina a 0,5% (m/v), uma grande parte da mesma era consumida, uma vez que, ocorria uma diminuição do pico da 2,4-DNPH. Isso ocorre devido à formação de uma elevada concentração de compostos carbonílicos, o que tornava a quantidade do reagente insuficiente para capturá-la. Para contornar

esse problema, utilizou-se uma solução de 2,4-DNPH mais concentrada (1,0 %, m/v) para garantir a quantificação de todos compostos carbonílicos que foram originados da oxidação do óleo e biodiesel de soja. Nas Figuras 5.12 e 5.13 são mostrados os cromatogramas dos compostos coletados nos diferentes tempos de oxidação do biodiesel e óleo de soja, respectivamente. Observa-se através dos cromatogramas que não ocorreu consumo de toda a solução de 2,4-DNPH, pois se verifica um pico intenso e bem definido em 12,5 min, característico deste composto. Nessas Figuras são mostradas uma boa separação cromatográfica das espécies identificadas como produtos de oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja. Algumas espécies circulas em vermelho nos cromatogramas não foram identificadas, uma vez que, não havia no padrão esses compostos.

Figura 5.12 – Cromatogramas das hidrazonas de CC obtidas com a oxidação da amostra de biodiesel de soja em diferentes tempos de oxidação: antes do período de indução (A), no período de indução (B) e após o período de indução (C). Os principais compostos carbonílicos encontrados na amostra de biodiesel. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53 min, 4- Propanal 21,51min, 5- Crotonaldeído 22,86, 6- Metracroleína 23,32min 7- 2-Butanona e Butiraldeído 23,65min, 8- Pentanal 26,82 min, 9- Hexanal 27,80min, 10- Heptanal 29,20min, 11- Octanal.

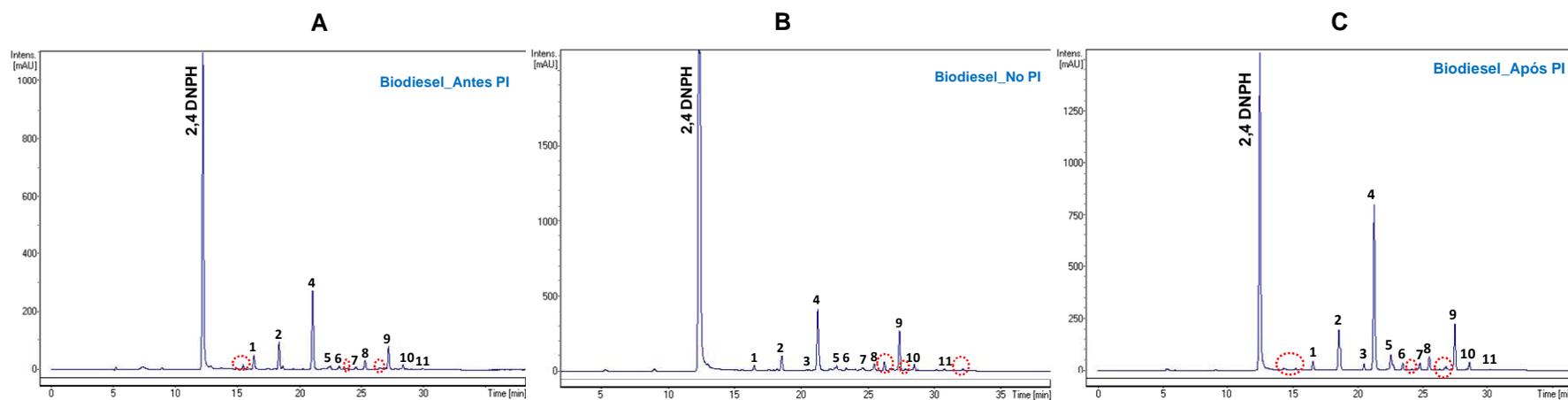
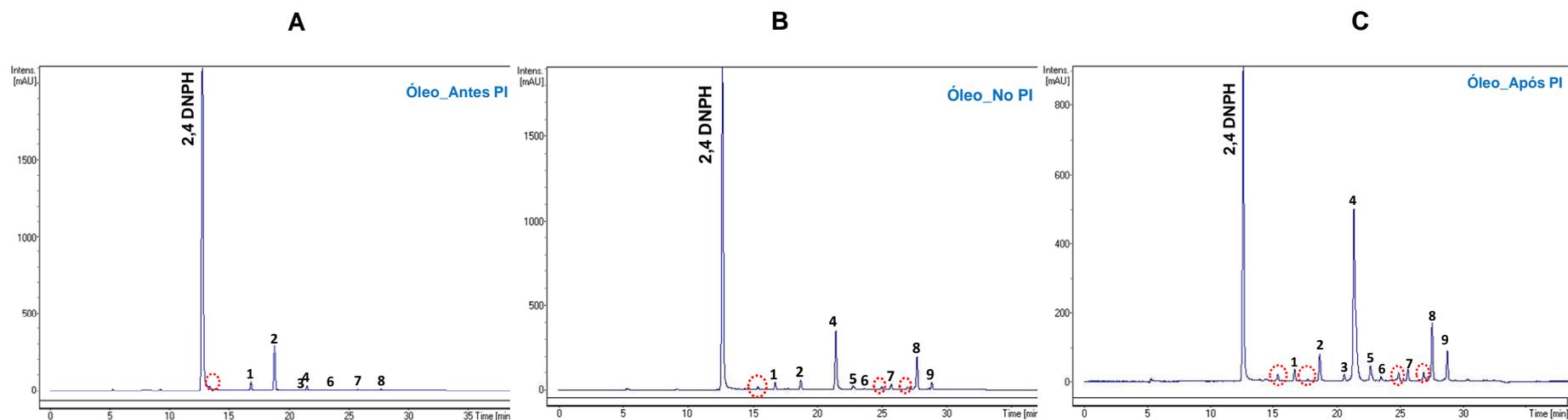


Figura 5.13 - Cromatogramas das hidrazonas de CC obtidas com a oxidação de óleo de soja em diferentes tempos de oxidação: antes do período de indução (A), no período de indução (B) e após o período de indução (C). Os principais compostos carbonílicos identificados na amostra de óleo de soja para o tempo de coleta antes do período de indução. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53min, 4- Propanal 21,51min, 5- Crotonaldeído 22,86, 6- Metracroleína 23,32min 7- Pentanal 26,82 min, 8- Hexanal 27,80min, 9- Heptanal 29,20min, 10- Octanal 30,87min.



5.9.2 AVALIAÇÃO COMPOSTOS CARBONÍLICOS A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CLAE-DAD

Nas Tabelas 5.11 e 5.12 são mostradas as concentrações dos compostos carbonílicos encontrados para amostras de óleo e biodiesel de soja, respectivamente.

Os compostos identificados nas duas amostras são similares, sendo o acetaldeído, propanal e hexanal os compostos encontrados em maiores concentrações. Os principais produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja foi o propanal, seguido do hexanal. Com relação às concentrações de acroleína, podemos inferir que as concentrações encontradas não são muito confiáveis, uma vez que, a análise direta desse analito é extremamente difícil devido a sua instabilidade e também com o método utilizado na identificação dessas espécies, não teve separação entre acroleína e acetona (BREWER VEJA & PERKINS, 1999).

Fujisaki *et. al.*, (2002) constataram que hexanal e nonanal foram os aldeídos predominantes encontrados durante o aquecimento do óleo de cártamo a 180 °C em atmosfera de 10 a 20 % de oxigênio enquanto que o acetaldeído predominou em atmosferas de 2 e 4 % de oxigênio. Esse óleo possui um elevado teor de ácido oleico. Em outro trabalho, desenvolvido por Fullana *et. al.*, (2004), também foi constatado que, em geral, hexanal e nonanal foram os compostos predominantemente encontrados na fumaça do azeite de oliva durante o cozimento a 180 °C. No entanto, em 240 °C o heptanal se tornou mais abundante na amostra.

Da SILVA & PEREIRA (2008), também desenvolveram um trabalho para identificar as espécies que são formadas pelas amostras de óleos de palma e de soja, quando aquecido a 180 °C na presença de ar, por meio de diferentes intervalos de tempo e em diferentes proporções superfície-volume (S / V), em processos contínuos e intermitentes. Entre os CC quantificados, isto é, o acetaldeído, acroleína, propanal, butanal, hexanal, 2-heptenal, e 2-octenal, acroleína foi a principal espécie formada pela emissão de ambos os óleos, seguido de hexanal e 2-heptenal.

Portanto, os resultados obtidos com a oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja, aqui apresentados, são concordantes com estudos disponíveis na

literatura, apresentando o hexanal como uma das espécies predominante com a oxidação das amostras.

De uma maneira geral, as maiores concentrações foram encontradas como produto de oxidação do biodiesel de soja, quando comparado ao óleo de soja. Uma possível razão para este resultado é que o óleo de soja refinado apresenta antioxidantes sintéticos, como terc-butil hidroquinona (TBHQ) e ácido cítrico, que podem contribuir com o maior período de indução deste óleo. No entanto, durante o procedimento de transesterificação do óleo para produção do biodiesel, utilizando reatores ultrassônicos (mostrado na seção 3.3.3), pode induzir a oxidação da amostra como verificado pelo período de indução do biodiesel menor do que do óleo. Dessa forma, maiores concentrações serão identificadas como produtos de oxidação do biodiesel.

Tabela 5.11 - Determinação de compostos carbonílicos como produtos de oxidação do óleo de soja após derivatização com DNPH (n=3).

Analitos	Concentração dos analitos, $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Antes do PI	No PI	Após o PI
Formaldeído	486 \pm 7	198 \pm 4	191 \pm 5
Acetaldeído	2083 \pm 25	1813 \pm 74	569 \pm 29
Acroleína e Acetona	19 \pm 4	16 \pm 2	74,1 \pm 0,4
Propanal	515,8 \pm 0,05	2952 \pm 204	6792 \pm 132
Crotonaldeído	----	308 \pm 1	487 \pm 36
Metacroleína	27 \pm 1	95 \pm 4	133 \pm 2
2-Butanona e Butanal	----	----	----
Pentanal	79 \pm 2	381 \pm 23	432 \pm 24
Hexanal	58 \pm 2	2890 \pm 45	3221 \pm 338
Heptanal	----	543 \pm 15	889 \pm 2
Octanal	----	----	----

Tabela 5.12 - Determinação de compostos carbonílicos como produtos de oxidação do biodiesel de soja após derivatização com DNPH (n=3).

Analitos	Concentração dos analitos, $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Antes do PI	No PI	Após o PI
Formaldeído	207 \pm 42	148 \pm 1	204 \pm 2
Acetaldeído	529 \pm 91	613 \pm 5	781 \pm 54
Acroleína e Acetona	----	----	90 \pm 9
Propanal	1844 \pm 81	5746 \pm 5	4151 \pm 26
Crotonaldeído	141 \pm 31	301 \pm 38	783 \pm 15
Metacroleína	132 \pm 2	145 \pm 0	252 \pm 18
2-Butanona e Butanal	76 \pm 4	189 \pm 16	239 \pm 14
Pentanal	366 \pm 4	584 \pm 95	767 \pm 30
Hexanal	735 \pm 29	1784 \pm 29	4324 \pm 66
Heptanal	165 \pm 8	486 \pm 0	467 \pm 29
Octanal	----	99 \pm 2	----

5.9.3 AVALIAÇÃO DA TAXA DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram as taxas de formação ($\mu\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$) dos compostos carbonílicos que foram obtidos com a oxidação acelerada das amostras de óleo e biodiesel de soja, respectivamente, durante os intervalos de tempo antes do período de indução, no período de indução e após o período de indução. Os valores referem-se à média de três determinações. A taxa de formação é a quantidade em que um determinado CC é formado por unidade de volume (L) em uma temperatura específica e por unidade de tempo de oxidação.

As Figuras mostram que tanto para a oxidação do óleo quanto a oxidação do biodiesel, os compostos carbonílicos que apresentaram maiores taxas de formação foram acetaldeído, propanal e hexanal. Esse resultado foi observado nos três períodos de oxidação.

Figura 5.14 - Taxa de formação dos aldeídos e cetonas obtidos com a oxidação do óleo de soja.

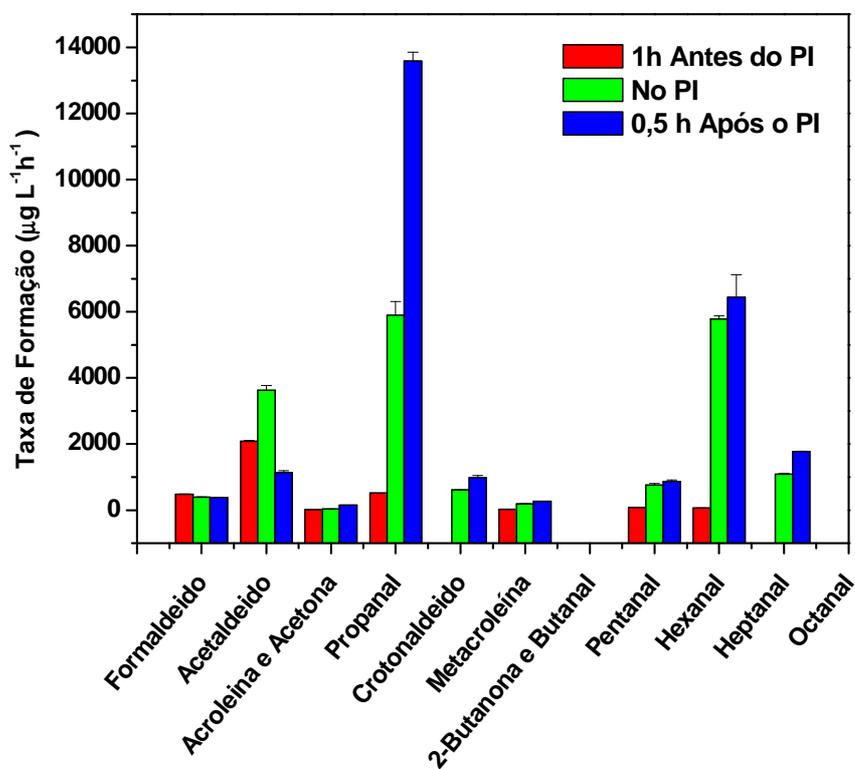
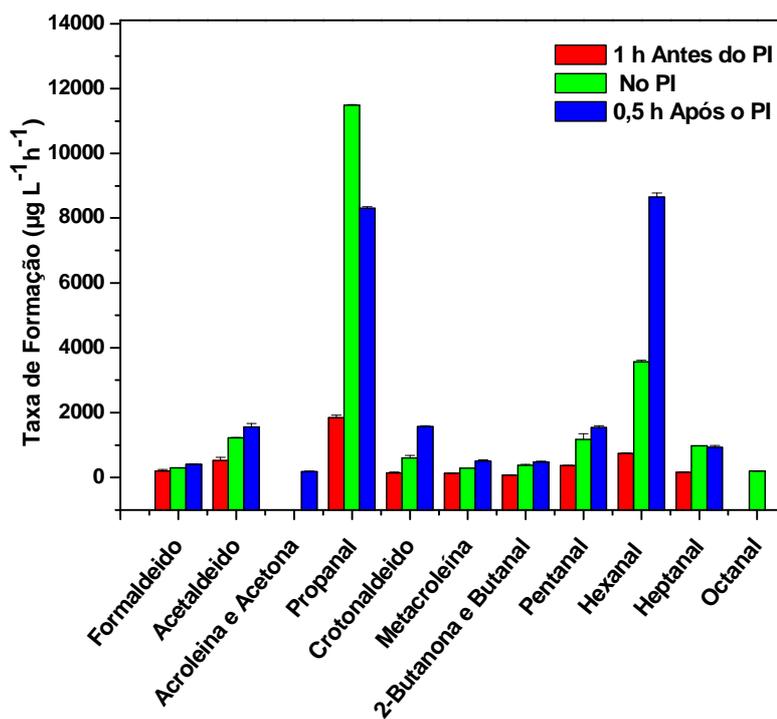


Figura 5.15 - Taxa de formação dos aldeídos e cetonas obtidos com a oxidação do biodiesel de soja.



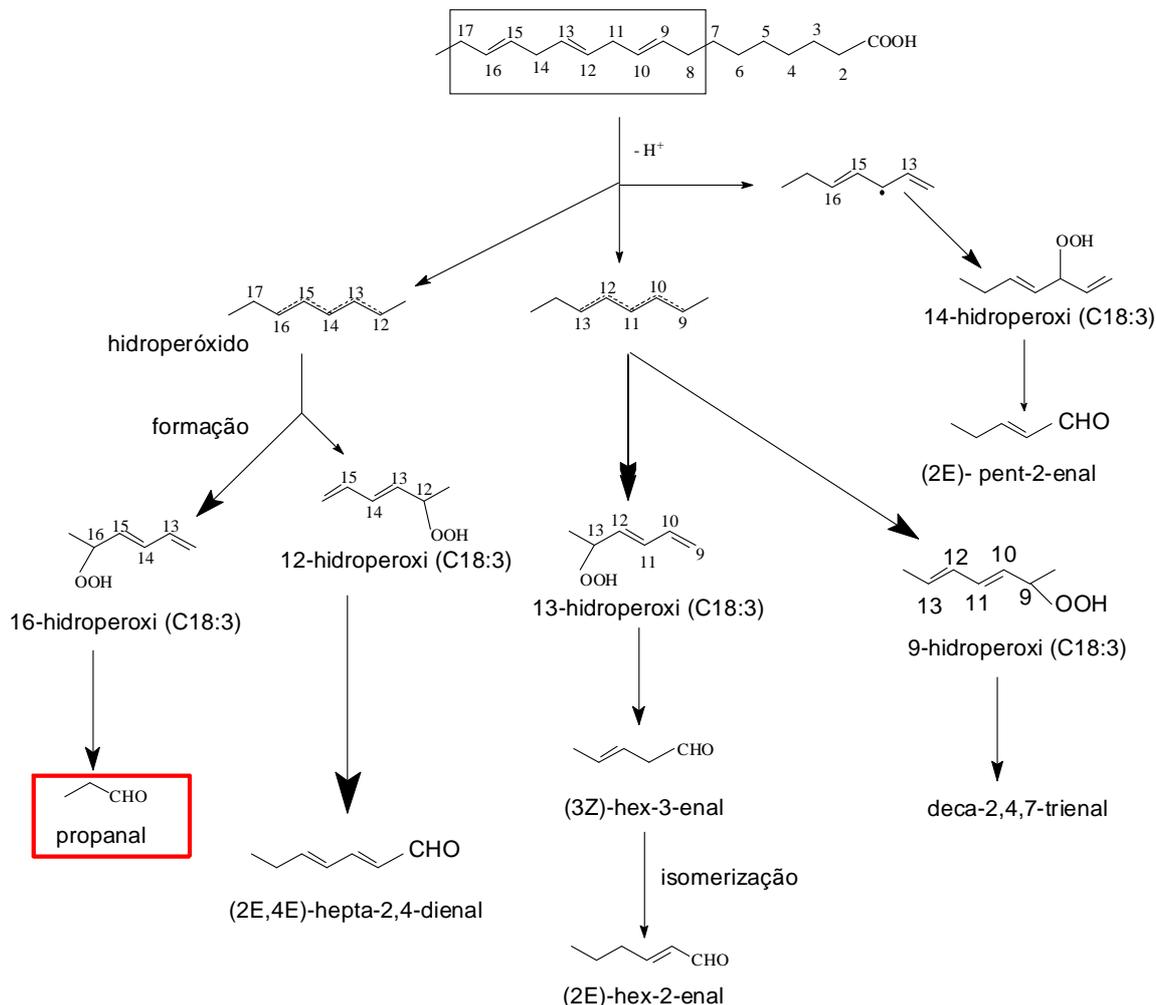
5.9.4 PROPOSTAS DE MECANISMOS PARA A FORMAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS CARBONÍLICOS ENCONTRADOS.

Dentre os compostos carbonílicos encontrados a partir da oxidação de óleo e biodiesel de soja, o acetaldeído, propanal e hexanal foram as espécies que apresentaram as maiores taxas de formação. Dessa forma, serão apresentados aqui algumas propostas de mecanismos para essas espécies.

O propanal foi o aldeído mais encontrado como produto de oxidação tanto do óleo quanto do biodiesel. Uma possível explicação para as altas taxas de formação do propanal é através da oxidação do ácido linolênico, ácido graxo presente na composição do óleo de soja. Esse ácido possui na sua estrutura química três ligações duplas em C-9, C-12 e C-15, essas ligações originam duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14, que são ainda mais susceptíveis a autooxidação, pois a presença de grupos metilênicos (-CH₂-) próximos as insaturações, aumenta a velocidade de decomposição dos hidroperóxidos.

Dessa forma, os peróxidos oriundos do ácido linolênico, decompõem-se mais facilmente do que aqueles provenientes dos ácidos oleico e linoleico. A Figura 5.16 mostra o mecanismo de reação de formação do propanal e outros compostos carbonílicos.

Figura 5.16 - Mecanismo de formação do propanal, (2E,4E)-hepta-2,4-dienal, (2E)-hex-2-enal, (2E)-pent-2-enal e o deca-2,4,7-trienal a partir da oxidação do ácido linolênico (C18:3)

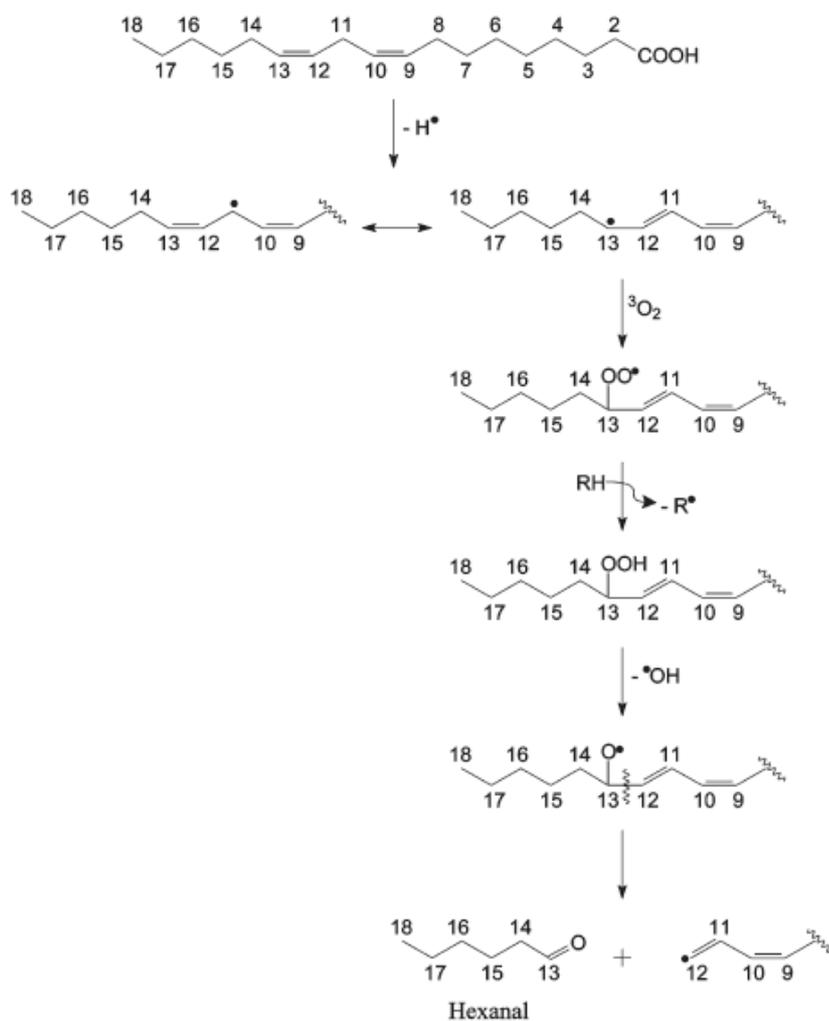


Fonte: de SILVA & PEREIRA (2008).

Uma possível explicação para as altas taxas de formação do hexanal, segundo aldeído mais encontrado nos experimentos, é através da oxidação do ácido linoleico, principal ácido graxo do óleo de soja (40 a 62%). Essa oxidação começa com a retirada de um hidrogênio no C₁₁ e é seguido pela adição de um átomo de oxigênio no C₁₃, como ilustrado na Figura 5.17. A retirada do hidrogênio do C₁₁ é mais fácil, uma vez que, o radical formado em um sistema bis-aliílico é estabilizado por ressonância.

Os mecanismos de oxidação das amostras para os outros compostos possuem uma explicação similar a mostrada para hexanal.

Figura 5.17 - Esquema de formação para o hexanal a partir da oxidação do ácido linoléico.



Fonte: BASTOS (2010).

5.10 CONCLUSÕES

Com o emprego da CLAE-DAD foi possível identificar e quantificar formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona, propanal, crotonaldeído, metracroleína, 2-butanona e butiraldeído, pentanal, hexanal, heptanal e octanal, em amostras de óleo e biodiesel de soja que foram submetidas à oxidação acelerada utilizando o Rancimat.

O método desenvolvido no Rancimat para coleta dos aldeídos e cetonas originados a partir da oxidação do óleo e biodiesel de soja se mostrou adequado, uma vez que, foi possível identificar as espécies descritas anteriormente, com precisão nos três tempos de coleta.

Pode-se inferir através dos estudos realizados, que os compostos carbonílicos que apresentam os maiores aumentos relativos na taxa de formação foram acetaldeído, hexanal e propanal, provenientes da oxidação das amostras de óleo e biodiesel de soja, sendo o propanal o principal produto de oxidação em ambos os casos.

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas

6.1 CONCLUSÕES GERAIS

O uso do planejamento de misturas possibilitou encontrar a mistura ótima para *blends* de biodiesel de soja, sebo e mamona, através do período de indução, o que levou a um aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel menos estável, quando misturado a um biodiesel mais estável.

Foi possível avaliar os fatores que influenciaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Longos tempos de sonicação, elevadas amplitudes e aumento da temperatura diminuíram o período de indução. O armazenamento do biodiesel em recipiente de vidro âmbar foi o mais adequado, dentre os vários tipos estudados, uma vez que, o biodiesel armazenado nesse recipiente, apresentou o maior período de indução e menor teor de água. A imersão de um fluxo de gás nitrogênio, durante a produção do biodiesel de soja, diminuiu a oxidação, fato verificado pelo maior período indução encontrado.

O método proposto para capturar os ácidos carboxílicos, originados da oxidação, e espécies inorgânicas volatilizados das amostras de óleo e biodiesel, se mostrou eficiente. Através desse estudo, verificou-se que, o íon formiato foi o principal produto de oxidação nas duas amostras, contribuindo, assim, para o aumento da condutividade do sistema.

O método proposto para capturar os compostos carbonílicos, originados com a oxidação acelerada das amostras de óleo e biodiesel de soja, se mostrou uma estratégia eficiente. As análises desses compostos capturados foram realizadas na CLAE-DAD. Dentre os compostos identificados, acetaldeído, hexanal e propanal, apresentam os maiores aumentos relativos na taxa de formação, para as duas amostras estudadas.

6.2 PERSPECTIVAS

Os estudos realizados, sobre a oxidação de óleo e biodiesel de soja, abrem possibilidades para que novas pesquisas sejam desenvolvidas, visando à determinação de espécies orgânicas provenientes da oxidação de outras matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Como só foram identificadas as espécies volatilizadas e coletadas na célula de medida, novas pesquisas podem ser desenvolvidas no sentido de propor um método para identificar as espécies que não foram volatilizadas, após o procedimento de oxidação acelerada do biodiesel de soja.

A mistura ótima obtida pelos *blends* de soja, sebo e mamona, desenvolvida nesse trabalho, direciona para se avaliar além dos parâmetros físico-químicos, os produtos de oxidação dessa mistura.

Os estudos realizados propõem que novas pesquisas sejam desenvolvidas para avaliar as espécies orgânicas proveniente da oxidação da mistura de biodiesel/diesel.

REFERÊNCIAS

- ABDERRAHIM, B.; MERCEDES, M. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**. v. 86, p. 2596–2602, 2007.
- ABDULLAH, A. Z.; RAZALI, N.; MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B. Critical technical areas for future improvement in biodiesel Technologies. **Environmental Research Letters**. v. 2, p. 1-6, 2007.
- ALBERICI, R. M.; SIMAS, R. C.; ABDELNUR, P. V.; EBERLIN, M. N.; SOUZA, V. de; SÁ, G. F. de; DARODA, R. J.; A Highly Effective Antioxidant and Artificial Marker for Biodiesel. **Energy Fuels**. v.24, p.6522-6526, 2010.
- ALBUQUERQUE, A. dos R. **Autoxidação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos: Estudo Teórico-Experimental**. 2010. 120 f. Dissertação de Mestrado (Livre-Docência em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2010.
- ALUYOR, E. O.; ORI-JESU, M. The use of antioxidants in vegetable oils – A review. **African Journal of Biotechnology**. v. 7, p. 4836-4842, 2008.
- American Society for Testing and Materials, ASTM D6751 - 11b – Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, 2011.
- ANDRADE, J. B. de; ANDRADE, M. V. de; PINHEIRO, H. L. C. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.9, p. 219-223, 1998.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução 42/04. Brasil, 2004.
- ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução Nº 7 de 19 de Março de 2008. Regulamento técnico, Nº 207/2008. Brasília: Diário Oficial da União.
- ANP e o biodiesel. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: Dezembro de 2013.
- ANP: **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução Nº 14, de 11 de Maio de 2012. Regulamento Técnico ANP Nº 4/2012.
- ANP: **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 01 dez. 2011.

AOCS - American Oil Chemists Society, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 5a ed. AOCS, Champaign, 1998. Método EN 14104–Derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) – Determinação do valor de acidez.

ARAÚJO, F. D. da S.; MOURA, C. V. R. de; CHAVES, M. H. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Química Nova**. v. 33, p. 1671-1676, 2010.

ARAÚJO, S. V.; LUNA, F. M. T.; ROLA, E. M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p.1272-1277, 2009.

ASTM D6304 - Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration – ASTM.

ASTM D6751 - Especificação Padronizada do Biodiesel (B100) para Uso em Misturas com Combustíveis Destilados, Sociedade Americana de Testes de Materiais – ASTM.

ASTM D664 - Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration – ASTM.

BADDAY S. A., ABDULLAH Z. A., LEE T. K., KHAYOON S. M. Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4574-4587, 2012.

BANNISTER, C. D; CHUCK, C. J.; BOUNDS, M.; HAWLEY, J. G. Oxidative Stability of Biodiesel Fuel. **Journal of Automobile Engineering**. v. 225, p. 99-114, 2011.

BARBOZA, J. C. de S.; SERRA, A. A.; Ultra-som (I): Influência do Ultra-Som na Química. **Química Nova**, v. 15, p. 302-316, 1992.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. 4th ed.; Bookman: São Paulo, 2010.

BASTOS, L. C. S.; PEREIRA, P. A. de P. Influence of Heating Time and Metal Ions on the Amount of Free Fatty Acids and Formation Rates of Selected Carbonyl Compounds during the Thermal Oxidation of Canola Oil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 58, p. 12777-12783, 2010.

- BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass Bioenerg.** V. 35, p. 2861-2866, 2011.
- BEVILAQUA, G. A. P.; BROCH, D. L.; POSSENTI, J. C. Efeito da dose e da posição do fertilizante na absorção de nutrientes e no estabelecimento de plântulas de soja. **Revista Brasileira de Sementes**, v.18, p.45-49, 1996.
- BEZERRA, M. A.; CASTRO, J. T.; MACEDO, R. C.; SILVA, D. G. Use of constrained mixture design for optimization of method for determination of zinc and manganese in tea leaves employing slurry sampling. **Analytica Chimica Acta.** v. 670, p. 33-38, 2010.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Review: Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.
- BIODIESEL – Disponível em: [http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf). Acesso em: 20 de Outubro de 2011.
- BIODIESEL BRASIL – Disponível em: www.biodieselbr.com.br. Acesso em: 08 de fevereiro de 2012.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGHLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science and Technology.** v.105, 735-741, 2003.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M. Storage stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** v. 72, p. 699-702, 1995.
- BORGES, S. S.; KORN, M. Geração fotoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. **Química Nova**, v. 25, p. 558-562, 2002.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R. de; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova.** v. 33, p.1726-1731, 2010.
- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel.** v. 86, p. 2596-2602, 2007.

BRASIL, Brazilian Regulatory Agency for Oil, Gas and Biofuels (ANP), Resolução n. 14 de 15/05/2012. Establishes the minimum specifications to be observed for commercialization of biodiesel in whole Brazilian territory.

BRASIL. **Compêndio Brasileiro De Nutrição Animal**. Ministério da Agricultura: Brasília. v. 1, 1998.

BREWER, M. S.; VEGA, J. D.; PERKINS, E. G. Volatile compounds and sensory characteristics of frying fats. **Journal Food Lipids**. v. 6, p. 47-61, 1999.

BRITO, J. Q. A.; SILVA, C. S.; ALMEIDA, J. S.; KORN, M. G. A.; KORN, M.; TEIXEIRA, L. S. G.. Ultrasound-assisted synthesis of ethyl esters from soybean oil via homogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**. v. 95, p. 33-36, 2012.

BRUCE, P. Y. Química Orgânica. v. 2, 4ª ed. Editora: Pearson Education–Br, 2006.

BULDINI, P. L.; SHARMA, J. L. Determination of inorganic ions in carboxylic acids by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 654 p. 123-128, 1993.

BULDINI, P.L.; FERRI, D.; SHARMA, J. L. Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 89, p. 549–555, 1997.

CAHILL, T. M.; OKAMOTO, R. A. Emissions of Acrolein and Other Aldehydes from Biodiesel-Fueled Heavy-Duty Vehicles. **Environmental Science & Technology**. v. 46, p. 8382-8388, 2012.

CALADO, V; MONTGOMERY C. D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2003.

CALAND, L. B.; SILVEIRA, E. L. C.; TUBINO, M. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium cations in biodiesel by ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**. v.718, p.116-120, 2012.

CALAND, L. B.; SILVEIRA, E. V. C.; TUBINO, M. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium cations in biodiesel by ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**. v. 718, p.116-120, 2012.

CARDOSO, E. A. da S. **Estudo por cromatografia da composição molecular e da oxidação de biodieseis**. 2013. 118 f. Dissertação de Mestrado (Livre-Docência em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador- Bahia, 2013.

CARVALHO, A. L.; SANTANA, S. M. F.; SILVA, C. S.; PEPE, I. M.; BEZERRA, M. A.; ARAGÃO, L. M.; QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G. Evaluation of the Oxidative

- Stability of Biodiesel Blends from Soybean, Tallow and Castor Bean using Experimental Mixture Design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 24, p. 1373-1379, 2013.
- CASSLDY, R. M.; ELCHUK, S. Dynamically Coated Columns for the Separation of Metal Ions and Anions by Ion Chromatography. **Analytical Chemistry**. v. 54, p. 1558-1563, 1982.
- CENTENO, I. M.; CASTILLO, S.; FUENTES, G. A. Enhanced emissions of NH₃, N₂O and H₂ from a Pd-only TWC and supported Pd model catalysts: Light-off and sulfur level studies. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 119-120, p. 234-240, 2012.
- CHADEL, A. S.; RAO, G. P.; SAXENA, S. C. Effect of sulfur nutrition on soybean (*Glycine max* L. Merrill). In: CONFERENCIA MUNDIAL DE INVESTIGACION EN SOJA, 4. Buenos Aires, 1989. **Actas**. Buenos Aires, AAS, p.363-368, 1989.
- CENTENO, I. M.; HERNÁNDEZ, A. M.; FUENTES, G. A. Effect of low-sulfur fuels upon NH₃ and N₂O emission during operation of commercial three-way catalytic converters. **Topics in Catalysis**. v. 42-43, p.381-385, 2007.
- CHALLA, G. Polymer Chemistry – An Introduction. Ellis Horwood, London, p. 192, 1993.
- CHAVES, E. S.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A. J.; VANHAECKE F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 66, p.733-739, 2011.
- CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**. v. 96, p. 71-76, 2010.
- CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 5, p.169-186, 2006.
- CONCEIÇÃO, M. M. Thermo analytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11, p. 964–975, 2007.
- COPELAND, B. R.; TAYLOR, M. S. Free trade and global warming: a trade theory view of the Kyoto Protocol. **Journal of Environmental Economics and Management**. v. 49, p. 205-234, 2005.

CORDEIRO, D. S.; SFREDO, G. J.; BORKERT, C. M.; SARRUGE, J. R.; PALHANO, J. B.; CAMPO, R. J. Calagem, adubação e nutrição mineral. In: EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. **Ecologia, manejo e adubação da soja**. Londrina, (EMBRAPA-CNPSO. Circular Técnica, 2), p.19-49, 1979.

CORR, J. J.; ANACLETO, J. F. Analysis of Inorganic Species by Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry and Ion Exchange Chromatography-Mass Spectrometry Using an Ion Spray Source. **Analytical Chemistry**. v. 68, p. 2155-2163, 1996.

CRITTENDEM, H.; SVEC, L. V. Effect of potassium on the incidence of Diaphorte sojae in soybean. **Agronomy Journal**, v.66, p. 696-697, 1974.

CRITTENDEM, H.; SVEC, L. V. Effect of potassium on the incidence of Diaphorte sojae in soybean. **Agronomy Journal**, v.66, p.696-697, 1974.

da ROCHA, G. O. **Avaliação de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP**. 2003. 138 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2003.

da SILVA, T.O.; PEREIRA, P. A. Influence of time, surface-to-volume ratio, and heating process (continuous or intermittent) on the emission rates of selected carbonyl compounds during thermal oxidation of palm and soybean oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 56, p. 3129-3135, 2008.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. 2010. 118 f. Tese de Doutorado (Livre-Docência em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2010.

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**. v. 90, p. 773-778, 2011.

DAS L. M.; KUMAR, B. D.; SUBHALAXMI, P.; NAIK, M. K.; NAIK, S. N. Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. **Fuel**. v. 88, p. 2315-2318, 2009.

- DE ORIVEIRA, K. M. P. G.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; GATTI, L. V. "Exposed to volatile organic compounds in ethanol and gasoline service station," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. v.79, p. 237-241, 2007.
- DE QUADROS, D. P, C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**. v. 3, p. 376-384, 2011.
- DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Automated AOM test for fat stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.61, p.534-536, 1984.
- DEMAN, J. M.; TIE, F.; DEMAN, L. Formation of Short Chain Volatile Organic Acids in the Automated AOM Method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 64, p. 993-996, 1987.
- DICKINSON, A. W. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data**. v. 24, p.161-162, 1982.
- DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: A comparative study. **Analytica Chimica Acta**. v. 592, p. 82-90, 2007.
- DOMINGOS A.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 18, p. 416-423, 2007.
- DOMINGOS, J. S. S.; REGIS, A. C. D.; SANTOS, J. V. S.; ANDRADE, J. B. de ROCHA, G. O. da. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. **Journal of Chromatography A**. v. 1266, p. 17-23, 2012.
- DUBOIS, J.; VOORT, F. R. Van de; SEDMAN, J.; ISMAIL, A. A.; RAMASWAMY, H. R. Quantitative Fourier transform infrared analysis for anisidine value and aldehydes in thermally stressed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.73, p.787-794, 1996.
- DUNN R. O. Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate (Biodiesel). **Fuel Processing Technology**. v. 86, p.1071-1085, 2005.
- DUNN, R. O. and KNOTHE, G. Oxidative stability of biodiesel in blends with jet fuel by analysis of oil stability index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 80, p. 1047-1048, 2003.

- DUNN, R. O. Effect of Temperature on the Oil Stability Index (OSI) of Biodiesel. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 657-662, 2008.
- DUNN, R. O.; KNOTHE, G. Oxidative stability of biodiesel in blends with jet fuel by analysis of oil stability index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 80, p. 1047-1048, 2003.
- EMBRAPA. Correção e manutenção da fertilidade do solo. In: TECNOLOGIAS de produção de soja – região central do Brasil - 2008. Londrina: Embrapa Soja: Embrapa Cerrados: Embrapa Agropecuária Oeste, (Embrapa Soja. Sistemas de Produção,12), p.85-109, 2008.
- EMBRAPA. Sistema de produção 11: **Tecnologias de produção de soja – região central do Brasil 2007**. Londrina: EMBRAPA SOJA, 2006, 225p.
- EMBRAPA. **Tecnologias de produção de soja - Paraná** - 2003/04. Londrina: Embrapa Soja, 2003, 218p. (Sistemas de Produção, 3).
- EMMENEGGER, C.; WILLE, A.; STEINBACH, A. Sulfur and halide determination by combustion ion chromatography. **The application notebook (Metrohm)**. p. 40-43, 2010.
- ENTEZARI, M. H.; NAZARY, S. H.; KHODAPARAST, M. H. H. The direct effect of ultrasound on the extraction of date syrup and its micro-organisms. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 379-384, 2004.
- EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, Berlin; 2003.
- EYIDOGAN, M.; OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M.; TURKACAN, A. Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine. **Fuel**. v. 89, p. 2713-2720, 2010.
- FARIA, R. C. M., REZENDE, M. J. C., REZENDE, C. M.; PINTO, A. C. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel: Diesel Utilizando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. **Química. Nova**. v. 30, p. 1900-1905, 2007.
- FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. F.; SUNDARALINGAM, A.; SUTTON, D. A. The course and mechanism of autoxidation reaction in olefinic and polyfinic substances, including rubber. **Transactions of the Faraday Society**. v. 38, p. 348-356, 1942.
- FDA - U. S. Food and Drug Administration. Center for Food Safety and Applied Nutrition. Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing

technologies: ultrasound. Jun. 2000. disponível em <<http://www.unusualresearch.com/GovLab/FDA/ift/ift-us.html>>. Acesso em: 07 fev. 2005.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. NO_x Reduction from Biodiesel Fuels. **Energy Fuels**, v. 20, p. 376–382, 2006.

FERRARI, A. R. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, p. 106-111, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola Journal**. v. 62, p. 291-295, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. de. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. v. 32, p. 106-111, 2009.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; de ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; BARROS NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**. v. 1158, p. 2-14, 2007.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, dos A. M.; SOUZA, de G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por Cromatografia Gasosa de BTEX nas Emissões de Motor de Combustão Interna Alimentado com Diesel e Mistura Diesel - Biodiesel (B10). **Química Nova**. v. 31, p. 539-545, 2008.

FISSEHA, R.; DOMMEN, J.; SAX, M.; PAULSEN, D.; KALBERER, M.; MAURER, R.; HÖFLER, F.; WEINGARTNER, E.; BALTENSPERGER, U. Identification of Organic Acids in Secondary Organic Aerosol and the Corresponding Gas Phase from Chamber Experiments. **Analytical Chemistry**. v. 76, p. 6535-6540, 2004.

FLOSOS, J. D.; LIANG, H. Acoustically assisted diffusion through membranes and biomaterials. **Food Technology**. v. 48, p. 79-84, 1994.

FRANÇA NETO, J. de B.; SFREDO, G. J.; KRZYZANOWSKI, F. C. Qualidade da semente de soja em função da relação Ca e Mg. In: EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. **Resultados de pesquisa de soja 1989/90**. Londrina, (EMBRAPA-CNPSo. Documentos, 58), p.114-122, 1993. FRANÇA NETO, J. de B.; SFREDO, G. J.; KRZYZANOWSKI, F. C. Qualidade da semente de soja em função da relação Ca,

Mg e K. In: Embrapa Soja. **Resultados de pesquisa de soja 1991/92**. Londrina, p. 365-381, 1999.

FRANKEL, E. N. Secondary products of lipid oxidation. **Chemistry and Physics of Lipids**. v. 44, p.73-85, 1987.

FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 66, p.1601-1605, 1989.

FUJISAKI, M.; ENDO, Y.; FUJIMOTO, K. Retardation of volatile aldehyde formation in the exhaust of frying oil by heating under low oxygen atmospheres. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 79, p. 909-914, 2002.

FULLANA, A.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A.; SIDHU, S. Volatile aldehyde emissions from heated cooking oils. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 84, p. 2015-2021, 2004.

GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. **Química Nova**. v. 31, p. 123-133, 2008.

GARCIA, L. M. Z.; OLIVEIRA, T. F.; SOARES, P. K.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S Statistical mixture design - Principal component determination of synergic solvent interactions for natural product extractions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 103, p. 1-7, 2010.

GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; SCARMINIO, I. S.; BARBOSA, A. M.; SILVA, R. Comparison of β -1,3-glucanase production by *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 and *Trichoderma harzianum* Rifai and its optimization using a statistical mixture-design. **Biochemical Engineering Journal**. v. 53, p. 239-243, 2011.

GIOVACCHINO, L. Di; MUCCIARELLA, M. R.; COSTANTINI, N.; FERRANTE, M. L.; SURRICCHIO, G. Use of Nitrogen to Improve Stability of Virgin Olive Oil During Storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 79, p. 339-344, 2002.

GOLDSCHMIDT, B. M. Role of aldehydes in carcinogenesis. **Journal of Environmental Science and Health**. v.2, p.231-249, 1984.

GONÇALVES, L. M.; MAGALHÃES, P. J.; VALENTE, I. M.; PACHECO, J. G.; DOSTÁLEK, P.; SÝKORA, D.; RODRIGUES, J. A.; BARROS, A. A. Analysis of aldehydes in beer by gas-diffusion microextraction: Characterization by high-performance liquid chromatography-diode-array detection-atmospheric pressure

chemical ionization-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v.1217, p. 3717-3722, 2010.

GONDIM, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão e do Efeito da Adição de Antioxidantes (α - tocoferol e BHT)** 2009. 249 f. Tese de Doutorado (Livre-Docência em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2009.

GONDIM, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão e do Efeito da Adição de Antioxidantes (α - tocoferol e BHT)** 2009. 249 f. Tese de Doutorado (Livre-Docência em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2009.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological Characterization of Animal Fats and their Mixtures with 2 Fuel Oil. **Biomass Bioenerg**. v. 24, p. 249-256, 2003.

GRAY, J. I. Measurement of Lipid Oxidation" A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 55, p. 539-546, 1978.

GROSJEAN, D. Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde and formic acid in southern California: results of a one-year baseline study. **Environmental Science & Technology**. v. 25, p. 710-715, 1991.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; FRASER, M. P.; CASS, G. R. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C1-C14 Carbonyls in Los Angeles Air. **Environmental Science & Technology**. v. 30, p. 2687-2703, 1996.

GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E. L.; GROSJEAN, D. Ambient Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde in Atlanta, Georgia. **Air and Waste Management Association**. v. 43, p.469-474, 1993.

GUEDES, C. L. B. Foto-oxigenação sensibilizada de ricinoleato de metila: estudo visando aproveitamento de óleo de mamona.1989. 188 f. Dissertação de Mestrado (Livre-Docência em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro, 1989.

HANH, H.D.; DONG, N.T. STARVARACHE, C.; OKITSU, K.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, R. Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p. 276-280, 2008.

HARDCASTLE, J. L.; BALL, J. C.; HONG, Q.; MARKEN, F.; COMPTON, R. G.; BULL, S. D.; DAVIES, S. G. Sonoelectrochemical and sonochemical effects of

cavitation: correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 7, p.7-14, 2000.

HASENHUTEEL, G. L.; WAN, P. J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 69, p. 525-527, 1992.

HERNANDÉZ, R. J. Effect of Water Vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials. **Journal of Food Engineering**. v. 22, p. 495-507, 1994.

HOEKMAN, K. S.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações. **Série Cadernos de Altos Estudos**. n.1, p.13-60, 2004.

HYMOWITZ, T., SHURTLEFF, W.R. Debunking soybean myths and legends in the historical and popular literature. **Crop Science**. v.45, p. 473-476, 2005.

HYMOWITZ, T. On the domestication of the soybean. **Economic Botany**. v. 24 p. 408-421, 1970.

JACKSON P. E. Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 20, p. 320-329. 2001.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Optimization of long-term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel using antioxidants by means of response surface methodology. **Biomass Bioenerg**. v. 35, p. 4008-4014, 2011.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14, p.667-678, 2010.

JESUS, A. de; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v.74, p.1378-1384, 2008.

JESUS, A. de; ZMOZINSKI, A. V.; BARBARA, J. A.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation. **Energy Fuels**. v. 24, p. 2109-2112, 2010.

- JOSHI, H.; MOSER, B. R.; TOLER, J.; WALKER, T. Preparation and fuel properties of biodiesel prepared from soybean oil using mixtures of methanol and ethanol. **Biomass Bioenerg.** v. 34, p. 14-20, 2010.
- KÄKÖLÄ, J. M.; ALÉN, R. J.; ISOAHO, J. P.; MATILAINEN, R. B. Determination of low-molecular-mass aliphatic carboxylic acids and inorganic anions from kraft black liquors by ion chromatography. **Journal of Chromatography A.** v. 1190, p. 150-156, 2008.
- KALAM, M. A.; HUSNAWAN, M.; MASJUKI, H. H. Exhaust emission and combustion evaluation of coconut oil-powered indirect injection diesel engine. **Renewable Energy.** v. 28, p. 2405-2415, 2003.
- KAMAL-ELDIN, A., MÁRQUEZ-RUIZ, G., DOBARGANES, C., APPELQVIST, L.A. Characterisation of aldehydic acids in used and unused frying oils. **Journal Chromatography-A.** v.776, p.245-254, 1997.
- KARBASI, A.; MORADIAN, S.; TAHMASSEBI, N.; GHODSI, P. Achievement of optimal aluminum flake orientation by the use of special cubic experimental design. **Progress in Organic Coatings.** v. 57, p. 175-182, 2006.
- KIVEVELE, T. T.; KRISTÓF, L.; BERECZKY, A.; MBARAWA, M. M. Engine performance, exhaust emissions and combustion characteristics of a CI engine fuelled with croton megalocarpus methyl ester with antioxidant. **Fuel.** v. 90, p. 2782-2789, 2011.
- KNOTHE, G. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy Fuels.** v. 22, p.1358-1364, 2008.
- KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. **European journal of lipid science and technology.** v. 108, p. 493-500, 2006.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology.** v. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A & G.** v. 47, p. 89-111, 2001.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology.** v. 88, p. 669-677, 2007.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** Editora Edgard Blucher LTDA, 1ª edição, São Paulo, 2006.

- KNOTHE, G.; **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, p. 823-833, 2006.
- KOÇ, M.; SEKMEN, Y.; TOPGUL, T.; YUCESU, H. S. The effects of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine. **Renewable Energy**. v. 34, p. 2101-2106, 2009.
- KOLB, K. E.; KOLB, D. K. A Quick Simple Demonstration to Distinguish between HD and LD Polyethylene. **Journal of Chemical Education**. v. 63, p. 417-426, 1986.
- KORN, M. D. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R. TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels-A review. *Talanta*. v. 73, p. 1-11, 2007.
- KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C. M. B. GUIDA, M. A. B. BARBOSA, I. S.; PASSOS, M. L. C.; SARAIVA, M. L. M. F. S.; LIMA, J. L. F. C. Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K and Na in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of the Brazilian chemical society*. v. 21, p. 2278-2284, 2010.
- Korn, M.; Andrade, M. V. A. S.; Borges, S. Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultra-Som. **Revista Analytica**. v. 3, p. 34-39, 2003
- KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Estimativa dos Poluentes Emitidos pelos Ônibus e Microônibus de Campo Grande/ MS, Empregando como Combustível Diesel, Biodiesel ou Gás Natural. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. v.11, p. 113-117, 2006.
- KUMAR, S. D.; NARAYAN, G.; HASSARAJANI, S. Determination of anionic minerals in black and kombucha tea using ion chromatography. **Food Chemistry**. v. 111, p. 784–788, 2008.
- LAWRENCE, J. E.; KOUTRAKLS, P. Measurement of Atmospheric Formic and Acetic Acids: Methods Evaluation and Results from Field Studies. **Environmental Science & Technology**. v. 28, p. 957-964, 1994.
- LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**. v. 652 p. 161-172, 2009.
- LEITE, F. **Validação em Análise Química**. Campinas: Ed. Átomo, 4ª Ed., 278 p., 2002.

- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. v. 87, p. 883-890, 2006.
- LI, H.; PORDESIMO, L.; WEISS, J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. **Food Research International**, v. 37, p. 731-738, 2004.
- LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, Ma Ah; HOCK, C. C.; BASIRO, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**. v. 85, p. 867-870, 2006.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 89 th ed., CRC Press, Boca Baton, 2008.
- LIMA, C. C.; MENDONÇA, E. S.; SILVA, I. R.; SILVA, L. H. M.; ROIG, A. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 13, p. 334-340, 2009.
- LIMA, J. R. de O.; SILVA, R. B. da; SILVA, C. C.M. da; SANTOS, L. S. S. dos; SANTOS JUNIOR, J. R. dos; MOURA, E. M. e MOURA, C. V. R. de. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v. 30, p. 600-603, 2007.
- LIN, Cherng-Yuan and CHIU, Chu-Chiang. Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel. **Energy & Fuels**. v. 23 p. 3285-3289, 2009.
- LIN, Y.-L.; WANG, P.-Y.; HSIEH, L.-L.; KU, K.-H.; YEH, Y.-T.; WU, C.-H. Determination of linear aliphatic aldehydes in heavy metal containing waters by high-performance liquid chromatography using 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization. **Journal of Chromatography A**. v.1216, p. 6377-6381, 2009.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; e CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**. v. 32, p.1596-1608, 2009.
- LOURY, M. Possible mechanisms of autoxidative rancidity. **Lipids**. v. 7, p. 671-675, 1972.
- LOVREGGIO, P.; CARRUS, A.; IAVICOLI, S.; DRAGO, I.; PERSECHINO, B.; SOLEO, L. "Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk". *Journal of Environmental Monitoring*. v.11, p.955-961, 2009.

- LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.; PERTTENSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**. v. 42, p. 3-40, 1998.
- LUO, M.; ZHANG, R. Y.; ZHENG, Z.; WANG, J.; JI, J. B.; Impact of Some Natural Derivatives on the Oxidative Stability of Soybean Oil Based Biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 23, p. 241-246, 2012.
- MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. de S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**. v. 33, p. 978-980, 2010.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, p. 251-256, 2000.
- MCCLEMENTS, D. J. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. **Trends in Food, Science & Technology, Oxford**, v. 6, p. 293-299, 1995.
- McCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. **Energy Fuels**. v. 24, p. 690–698, 2010.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 10, p. 248-268, 2006.
- MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. TANAJURA, A. dos S.; SILVA, H. R. G. da; FERNANDO, J. D'Erasmus S.; COSTA NETO, P. R. da, Pepe, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**. v. 85, p. 430-434, 2011.
- MENDONÇA, D. R.; ANDRADE, H. M. C.; GUIMARÃES, P. R. B.; VIANNA, R. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 342-348, 2011.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy Fuels**. v. 21, p. 3746-3747, 2007.

- MICHALSKI R. Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v.36, p.107-127, 2006.
- MIN, D. B.; BOFF, J. M. Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 1, p. 58-72, 2002.
- MISRA, R. D.; MURTHY, M. S. Blending of additives with biodiesels to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.15, p. 2413-2422, 2011.
- MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource technology**. v. 56, p. 7-11, 1996.
- MITTELBAACH, M.; GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 78, 573-577, 2001.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**. v. 77, p. 593-605, 2008.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**, 4th ed. New York: Wiley, 1996.
- MORAES, A. S. M. Tallow Biodiesel: Properties Evaluation and Consumption Tests in a Diesel Engine. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 1949–1954, 2008.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **The Society for In Vitro Biology**. v. 45, p. 229-266, 2009.
- MOSER, B. R. Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 4301-4306, 2008.
- NOGUEIRA, T.; do LAGO, C. L. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Microchemical Journal**. v. 99, p.267-272, 2011.
- OLIVEIRA, A. P.; VILLA, R. D.; ANTUNES, K. C. P.; MAGALHÃES, A.; CASTRO e SILVA E. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission

spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. **Fuel**. v.88, p.764-766, 2009.

PADULA D. A.; SANTOS S. M.; FERREIRA L.; BORENSTEIN D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v.44, p. 395-405, 2012.

PAPA, L. J.; TURNER, L. P. Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones I. Gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**. v.10, p.744-47, 1972.

PARK, Ji-Yeon; KIM, Deog-Keun; LEE, Joon-Pyo; PARK, Soon-Chul; KIM, Young-Joo; LEE, Jin-Suk. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 1196-1203, 2008.

PARK, Y.; KIM, Y.; LEE, D. W.; LEE, S.; LEE, K. Ion chromatographic determination method for the determination of inorganic anions in environmental samples of Korea. **Analytical Sciences**. v.18, p.343-346, 2002.

PENG, Chiung-Yu; YANG, Hsi-Hsien; LAN, Cheng-Hang; CHIEN, Shu-Mei. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 906-915, 2008.

PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F.; GUIMARÃES, R. C.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**. v.1213, p. 249–252, 2008.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; FERRARI, R. A.; MIGUEL, A. M. R. O. and PARK, K. J. High oleic sunflower biodiesel: quality control and different purification methods. **Grasas y Aceites**. v. 62, p. 171-180, 2011.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B. J.; Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PIRES, M. A. F. **Aplicação da cromatografia de íons no controle de materiais de interesse nuclear**. 1989. 282 f. Tese de Doutorado (Livre-Docência em Química) – Instituto da Química, Universidade da São Paulo, São Paulo - São Paulo, 1989.

QIU, J.; WU, C.; FANG, Y.; YANG, C.; LI, X.; PIAO, X.; LI, D. Derivatization and liquid chromatography-UV-tandem mass spectrometric analysis of perfluorinated carboxylic acids. **Journal of Chromatography A**. v. 1235 p. 132- 140, 2012.

- QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera**. Centro Científico Conhecer – Goiânia. v.6, p. 1-25, 2010.
- QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Biodiesel chain from the lab bench to the industry: an overview with technology assesment, R&D&I opportunities and tasks. **Química Nova**. v. 32, p. 793-808, 2009.
- RAPOSO, J. D. A. **Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo das amostras**. 2010. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química. Belo Horizonte, 2010.
- RAY, J.; MCDOW, S. R. Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts. **Atmospheric Environment**. v. 39, p. 7657-7926, 2005.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F.C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- RODRIGUES, M. G. F.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M.; VASCONSELOS, A. F. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/Vis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 97, p.605-609, 2009.
- SANTOS, C. M. M. **Avaliação da Influência do etanol na extração de compostos voláteis e semi-voláteis presentes em bebidas alcoólicas**. 2012. 70 f. Dissertação de Mestrado (Livre-Docência em Química) - Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2012.
- SANTOS, J. R. de J. **Biodiesel de babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 117 f. Tese de Doutorado (Livre-Docência em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2008.
- SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K.; Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Influence on the OS (oxidation stability). **Energy**. v. 35, p. 3449-3453, 2010.

- SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**. v. 34, p. 1271-1275, 2009.
- SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**. v. 86, p. 1365-1371, 2007.
- SCHILLING, M.; KLOCKOW, D. Determination of C1-C3 carboxylic acids in air with diffusion controlled sampling at elevated flow rates. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v. 346, p. 738-744, 1993.
- SCHNEIDER, C; PORTER, N. A.; BRASH, A. R. Routes to 4-hydroxynonenal: fundamental issues in the mechanisms of lipid peroxidation. **Journal of biological chemistry**. v. 283, p. 39-43, 2008.
- SCHÖBER, S.; MITTELBACH, M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. **European Journal of Lipid Science & Technology**. v. 106, p.382-389, 2004.
- SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. **Polish Journal of Environmental Studies**. v.14, p. 335-339, 2005.
- SEPPANEN, C. M.; CSALLANY, A. S. Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 79, p. 1033-1038, 2002.
- SEPPANEN, C. M.; CSALLANY, A. S. Incorporation of the Toxic Aldehyde 4-Hydroxy-2-*trans*-nonenal into Food Fried in Thermally Oxidized Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 81, p. 1137-1141, 2004.
- SEPPANEN, C. M.; CSALLANY, A. S. The effect of intermittent and continuous heating of soybean oil at frying temperature on the formation of 4-hydroxy-2-*trans*-nonenal and other R-, β -unsaturated hydroxyaldehydes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, p. 121-127, 2006.
- SFREDO, G. J. Soja no Brasil: calagem, adubação e nutrição mineral/Londrina: Embrapa Soja, nº 305, p.1-148, 2008.
- SHAH, A. N.; YUN-SHAN, G.; HONG, Z. Aldehyde and BTX Emissions from a Light Duty Vehicle Fueled on Gasoline and Ethanol-Gasoline Blend, Operating with a Three-Way Catalytic Converter. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**. v. 4, p. 340-345, 2010.

- SHAYEGAN, Z.; RAZZAGHI, M.; NIAEI, A.; SALARI, D.; TABAR, M. T. S.; Akbari A. N. Sulfur removal of gas oil using ultrasound-assisted catalytic oxidative process and study of its optimum conditions. **Korean Journal of Chemical & Engineering**, v. 30, p. 1751-1759, 2013.
- SHEPSON, P. B.; KLEINDIENST, T. E.; EDNEY, E. O.; NERO, C. M.; CUPITT, L. T.; CLAXTON, L. D. Acetaldehyde: the mutagenic activity of its photooxidation products. **Environmental Science & Technology**. v. 20, p. 1008-1013, 1986.
- SIDDHARTH, J.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 667–678, 2010.
- SIERRA, M. M. de S.; GIOVANELA, M.; DONARD, O. F. X.; BELIN, C. A Utilização da Espectroscopia de Fluorescência no Estudo da Matéria Orgânica Dissolvida nas Águas Naturais: Evolução e Perspectivas. **Química Nova**. v.19, p. 294-301, 1996.
- SILVA, Y. P. da. **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeitos das condições e tempo de estocagem em aço carbono**. 2009. 58 f. Dissertação de Mestrado (Livre - Docência em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009.
- SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B. de; TUBINO, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography. **Fuel**. v.124, p. 97-101, 2014.
- SINGH K. A., FERNANDO D. S., HERNANDEZ R. Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1161-1164, 2007.
- SMALL, H.; STEVENS, T.V.; BAUMAN, W.C. Hovel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**. v. 47, p. 1801-1809, 1975.
- SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. v. 30, p.1-41, 1996.
- SOARES, D. X.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Mixture designs for exploring class diversity and metabolite fingerprinting: An efficient column chromatographic strategy. **Analytica Chimica Acta**. v. 702, p. 288-294, 2011.

- SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, C. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 90, p. 945-949, 2007.
- SOUZA, F. H. N.; ALMEIDA, L. R. de; BATISTA, F. S. C. L.; RIOS, M. A. de S. UV-Visible Spectroscopy Study of Oxidative Degradation of Sunflower Biodiesel. **Energy Science and Technology**. v. 2, p. 56-61, 2011.
- SOUZA, S. R. de; CARVALHO L. F. de. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**. v. 24, p. 60-67, 2001.
- SOUZA, S. R.; e CARVALHO, L. R. F. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de são paulo. Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**. v. 20, p. 245-251, 1997.
- SRINIVASAN, S.; XIONG, Y. L.; DECKER, E. A. Inhibition of protein and lipid oxidation in beef heart surimi-like material by antioxidants and combinations of pH, NaCl, and buffer type in the washing media. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 44, p. 119-125, 1996;
- SUSLICK, K. S.; CASADONTE, D.; GREEN, M.; THOMPSON, M. Effects of high intensity ultrasound on inorganic solids. **Ultrasonics**, v. 25, p. 56-59, 1987.
- SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 295-326, 1999.
- TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. de. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Química Nova**. v. 31, p. 244-248, 2008.
- TEIXEIRA, L. S. G.; ASSIS, J. C. R.; MENDONÇA, D. R.; SANTOS, I. T. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, J. S. R. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p.1164-1166, 2009.
- TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; Jr. BORGES M. M. e CORDEIRO, P. W. L.; ROCHA, S. A. N. e COSTA, A. C. S. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**. v. 29, p. 741-745, 2006.
- TEIXEIRA, L. S. G.; COUTO, M. B.; SOUZA, G. S.; ANDRADE FILHO, M.; ASSIS, J. C. R.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA J. S.

- R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. **Biomassa Bioenergengia**. v. 34, p. 438-441, 2010.
- TEIXEIRA, L. S.; CHAVES, T. J.; GUIMARÃES, P. R.; PONTES, L. A. TEIXEIRA, J. S. Indirect determination of chloride and sulfate ions in ethanol fuel by X-ray fluorescence after a precipitation procedure. **Analytica Chimica Acta**. v. 640, p. 29-32, 2009.
- THOMPSON, J. C.; PETERSON, C. L.; REECE, D. L.; BECK, S. M. Two-year storage study with methyl and ethyl esters of rapeseed. **Transaction of the ASAE**. v. 41, p. 931-939, 1998.
- TRAN, N. K.; STEINBERG, S. M.; JOHNSON, B. J. Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US. **Atmospheric Environment**. v. 34, p.1845-1852, 2000.
- TSAI, Y. I.; HSIEH, Li-Ying; WENG, Tzu-Hsiang; MA, Yu-Chien; KUO, Su-Ching. A novel method for determination of low molecular weight dicarboxylic acids in background atmospheric aerosol using ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 626, p. 78-88, 2008.
- TUNSARINGKARN, T.; SIRIWONG, W.; PRUEKSASIT, T.; SEMATONG, S.; ZAPUANG, K.; RUNGSİYOTHIN, A. Potential risk comparison of formaldehyde and acetaldehyde exposures in office and gasoline station workers. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 2, p. 1-5, 2012.
- TYAGI, O. S.; ATRAY, N.; KUMAR, B.; DATTA, A. Production, characterization and development of standards for biodiesel - A Review. **Journal of Metrology Society of India**. v. 25, p. 197-218, 2010.
- UCHIYAMA, S., et al., Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives by highperformance liquid chromatography analysis. **Analytica Chimica Acta**. v. 523, p. 157-163, 2004.
- UCHIYAMA, S.; ANDO, M.; AOYAGI, S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. **Journal of Chromatography A**. v. 996, p. 95-102, 2003.
- UCHIYAMA, S.; INABA, Y.; KUNUGITA, N. Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**. v. 879, p. 1282-1289, 2011.

- VELOSO, M. C. C. S.; SANTOS, V. M.; G. V.; de ANDRADE, J. B, Determination of Aldehydes in Fish by High-Performance Liquid Chromatography. **Journal Chromatography Science**. v. 39, p. 173-176, 2001.
- VIEIRA, J. A. V.; PORTILHO, B. D; LIMA, M. S. da S. **Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.
- VLAHOVIĆ, B.; ILIN, S.; PUŠKARIĆ, A. Status and Perspectives of Soybean Production Worldwide and in the Republic of Serbia. **Economic Insights– Trends and Challenges**. v. 2, p. 38-46, 2013.
- VOGEL, M.; BULDT, A.; KARST, U. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis - a critical review. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v. 366, p. 781-791, 2000.
- WADUMESTHRIGE, K.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1292-1299, 2009.
- WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F. Application of NMR spectroscopy to assess oxidative stability of canola and soybean oils. **Journal Food Lipids**. v.1, p. 15-24, 1993.
- XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**. v. 88, p. 282-286, 2009.
- YUSUF N. A. N. N.; KAMARUDIN K. S.; YAAKUB Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 2741-2751, 2011.
- ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 23, p. 2159-2175, 2012.

Capítulo 7

Anexos

ANEXO A

DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

A eluição dos ânions foi realizada no módulo ICS 2100 (modo gradiente) empregando-se 0,6 mmol L⁻¹ de KOH por 0-14 min, 0,6-15 mmol L⁻¹ de KOH por 14-20 min, 15-38 mmol L⁻¹ de KOH durante 20-32 min e, finalmente, voltou a 0,6 mmol L⁻¹, por um período de 3 min, com um fluxo de 0,38 mL min⁻¹. A determinação dos cátions no módulo ICS 1100 (modo isocrático) utilizando 17,5 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ com um fluxo de 0,36 mL min⁻¹. O tempo total de corrida foi de 35 min. Foi realizada uma injeção simultânea para as determinações de cátions e ânions empregando um volume total de amostras ou soluções padrões de 0,5 mL (CARDOSO, 2013).

A padronização externa foi empregada para determinação dos produtos originados da oxidação do biodiesel de soja. As soluções padrões dos analitos foram preparadas em uma faixa de concentração entre 25 e 1000 µg L⁻¹. As soluções padrões foram preparadas a partir dos sais de sódio, de lactato, acetato, formiato, propionato, butirato, succinato, oxalato, cloreto, nitrato e fosfato, além dos sais de cloreto, de potássio e amônio (CARDOSO, 2013).

ANEXO B

IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA POR CROMATOGRÁFICA DE ÍONS

Para identificação dos tempos de retenção de cada analito, foram feitas corridas de cada padrão de forma separada, e posteriormente foi feita uma comparação com os analitos presentes nas amostras de biodiesel. Nas Figuras 1 e 2 são mostrados os cromatogramas obtidos com os padrões para cátions e ânions, respectivamente. E na Figura 3 é mostrado um cromatograma típico dos analitos encontrados na degradação do biodiesel (CARDOSO, 2013).

Figura 7.1 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de cátions. 1- lítio 5,63min, 2- sódio 8,37 min, 3- amônio 10,75 min, 4- potássio 15,48 min, 5- magnésio 19,48 min, 6- cálcio 22,27 min.

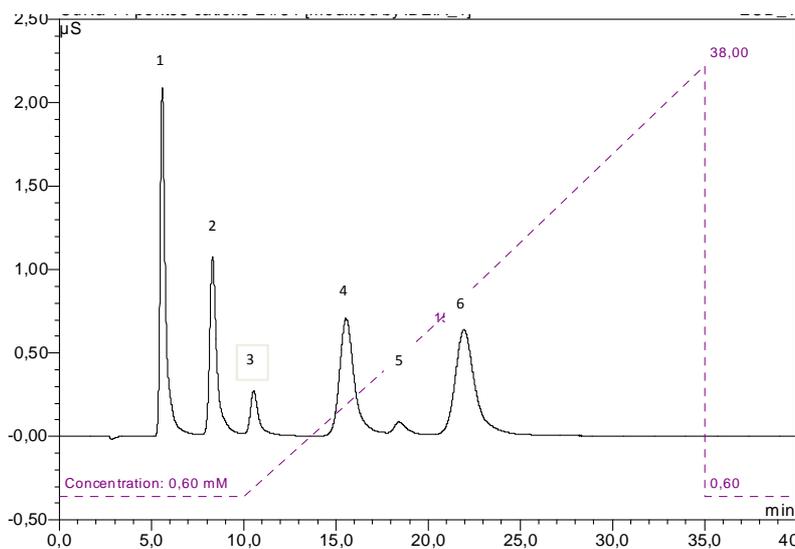


Figura 7.2 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de ânions. 1- lactato (7,37min), 2- acetato (7,84min), 3- propionato (8,96min), 4- formiato (9,60min), 5- butirato (10,97min), 6- cloreto (15,40min), 7- nitrato (18,61min), 8- succinato (20,48min), 9- sulfato (21,91), 10-oxalato (22,56min), 11- fosfato (26,47 min).

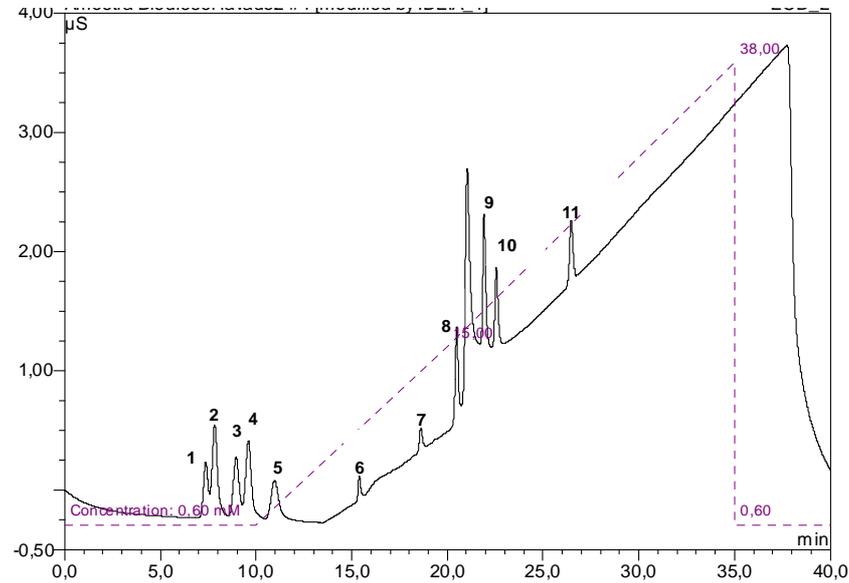
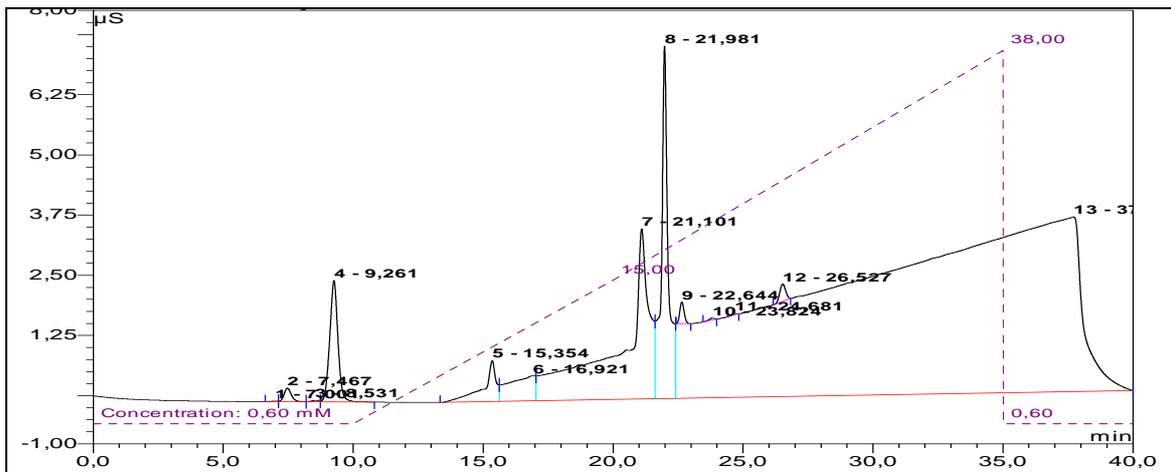


Figura 7.3 - Perfil cromatográfico dos produtos de degradação de uma amostra de biodiesel degradada por oito horas pelo método Rancimat. 1- lactato (7,28 min), 2- acetato (7,74 min), 3- propionato (8,53 min), 4- formiato (9,26 min), 5- cloreto (15,36 min), 6- nitrato (16,92 min), 7- succinato (21,10 min), 8- sulfato (21,98 min), 9-oxalato (22,64 min), 12- fosfato (26,53 min).



Na Tabela 7.1 são mostrados os tempos de retenção dos principais componentes químicos que podem ser encontrados como produtos de oxidação de biodiesel de soja, bem como de íons inorgânicos arrastados no processo de degradação pelo fluxo de ar. Nessa mesma Tabela são apresentados os parâmetros da curva analítica empregados para determinações dos íons orgânicos e inorgânicos.

Uma relação linear entre área do pico e concentração de íons foi observada, quando as concentrações dos analitos variaram de 25 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica, sendo expresso da seguinte maneira:

$$\text{LD} = 3,3 \times \frac{s}{S}$$

onde, s é expresso como a estimativa do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica. O LQ é calculado de forma semelhante, onde a mesma relação é multiplicada por dez vezes a estimativa do desvio padrão sobre o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

Tabela 7.1 - Parâmetros analíticos obtidos para separação e determinação dos íons orgânicos proveniente da oxidação e íons inorgânicos emitidos após oxidação do biodiesel de soja.

Íons	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Tempo de Retenção, min	Equação da Retta	Coefficiente de correlação R
Lactato	2,2	7,4	7,37	$y = (2,0 \times 10^{-4})x - 2,7 \times 10^{-3}$	0,9977
Acetato	1,9	5,8	7,84	$y = (4,0 \times 10^{-4})x + 1,3 \times 10^{-3}$	0,9994
Propionato	1,6	4,9	14,29	$y = (3,0 \times 10^{-4})x + 7,0 \times 10^{-4}$	0,9990
Formiato	3,3	10,0	9,60	$y = (6,0 \times 10^{-4})x + 2,1 \times 10^{-3}$	0,9948
Butirato	6,3	19,0	10,97	$y = (2,0 \times 10^{-4})x - 1,3 \times 10^{-3}$	0,9989
Succinato	3,4	10,0	20,48	$y = (2,0 \times 10^{-4})x + 4,2 \times 10^{-3}$	0,9915
Oxalato	11,8	35,8	22,56	$y = (5,0 \times 10^{-4})x + 3,1 \times 10^{-2}$	0,9978
Sódio	0,7	2,2	7,70	$y = (1,9 \times 10^{-2})x + 1,7 \times 10^{-1}$	0,9990
Amônio	0,5	1,5	10,56	$y = (1,2 \times 10^{-2})x + 2,2 \times 10^{-1}$	0,9905
Fluoreto	0,3	1,0	11,72	$y = (1,4 \times 10^{-3})x - 4,2 \times 10^{-3}$	0,9990
Cloreto	0,9	2,9	15,40	$y = (9,0 \times 10^{-4})x + 7,0 \times 10^{-4}$	0,9994
Potássio	1,4	4,2	15,81	$y = (2,4 \times 10^{-2})x + 4,0 \times 10^{-1}$	0,9983
Nitrato	4,9	15,0	18,61	$y = (4,0 \times 10^{-4})x + 3,5 \times 10^{-3}$	0,9943
Sulfato	11,3	34,3	25,81	$y = (5,0 \times 10^{-4})x + 8,1 \times 10^{-3}$	0,9996
Fosfato	2,0	6,1	26,47	$y = (2,0 \times 10^{-4})x - 9,0 \times 10^{-4}$	0,9950

* A faixa de trabalho utilizada 25-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os íons. Na equação da retta y representa a área do pico e x a concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$.

ANEXO C

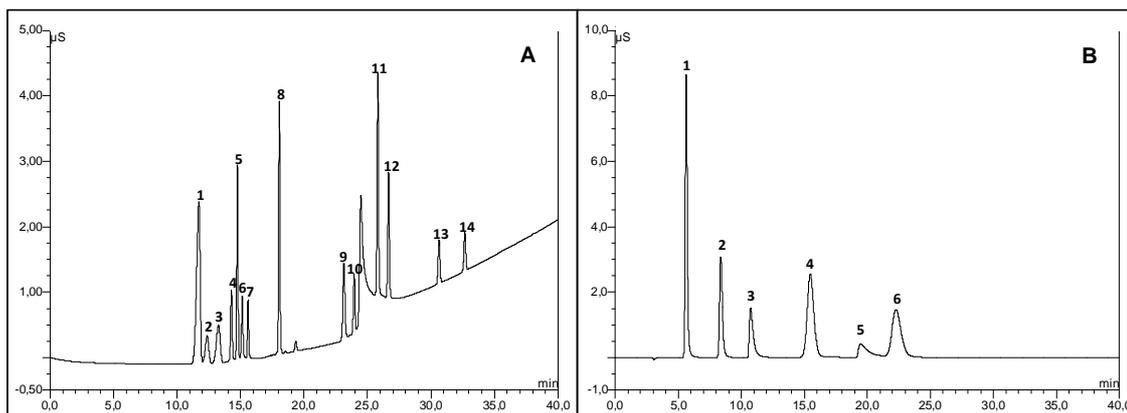
IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CROMATOGRÁFICA DE ÍONS

Um estudo posterior foi realizado para determinação dos produtos de oxidação do óleo e biodiesel de soja. Nas Figuras 7.4 A e B são mostrados os cromatogramas típicos de padrões orgânicos e inorgânicos, seguidos com a ordem de eluição de ânions e cátions, respectivamente (CARDOSO, 2013).

Em todos os cromatogramas foi possível obter uma separação clara e eficiente dos picos cromatográficos, característico de cada analito, o que permitiu uma comparação entre os tempos de retenção dos padrões com as amostras estudadas. Desta forma, foi possível identificar e quantificar os analitos de interesse presente nas amostras de biodiesel e de óleo de soja.

Após degradação e coleta dos produtos nos impingers, as amostras foram analisadas. As Figuras 7.5 A e B mostram os cromatogramas obtidos para avaliação dos produtos de oxidação do biodiesel coletados no período entre 5-6 horas de degradação, enquanto que as Figuras 7.6 A e B mostram os principais produtos encontrados da oxidação de óleo de soja, no período entre 6-7 horas de degradação.

Figura 7.4 - Perfil cromatográfico dos padrões com ordem de eluição de ânions (A). 1- Fluoreto (11,72 min), 2- Lactato (12,37min), 3- Acetato (13,27min), 4- Propionato (14,29min), 5- Formiato (14,76min), 6- Butirato (15,14min), 7- Piruvato (15,60min), 8- Cloreto (18,06min), 9- Nitrato (23,14min), 10- Succinato (23,29min), 11- Sulfato (25,81min), 12- Oxalato (26,66min), 13- Fosfato (30,66 min), 14- Citrato (32,67min) e de cátions (B). 1- Lítio (5,63min), 2- Sódio (8,37min), 3- Amônio (10,75min), 4- Potássio (15,48min), 5- Magnésio (19,48min), 6- Cálcio (22,27min).



No procedimento desenvolvido foi possível a quantificação simultânea de diversos ânions inorgânicos (cloreto, sulfato, nitrato e fosfato) e orgânicos (oxalato, acetato, formiato, propionato e butirato) e alguns cátions como sódio, amônio e potássio, em meio aquoso. Os parâmetros analíticos obtidos para separação e determinação dos íons orgânicos proveniente da oxidação e íons inorgânicos emitidos após oxidação acelerada do óleo e biodiesel de soja foi apresentado na Tabela 7.1 no anexo B.

Figura 7.5 - Perfil cromatográfico da amostra de biodiesel de soja no período de 5-6 horas de degradação com ordem de eluição de ânions (A) 1- Acetato (13,70min), 2- Propionato (14,41min), 3- Formiato (14,90min), 4- Butirato (15,14min), 6- Cloreto (18,10min), 7- Sulfato (25,82min), 8- Fosfato (30,66 min) e de cátions (B). 1- Sódio (8,39min), 2- Amônio (10,98min), 3- Potássio (15,54min), 4- Cálcio (22,46min).

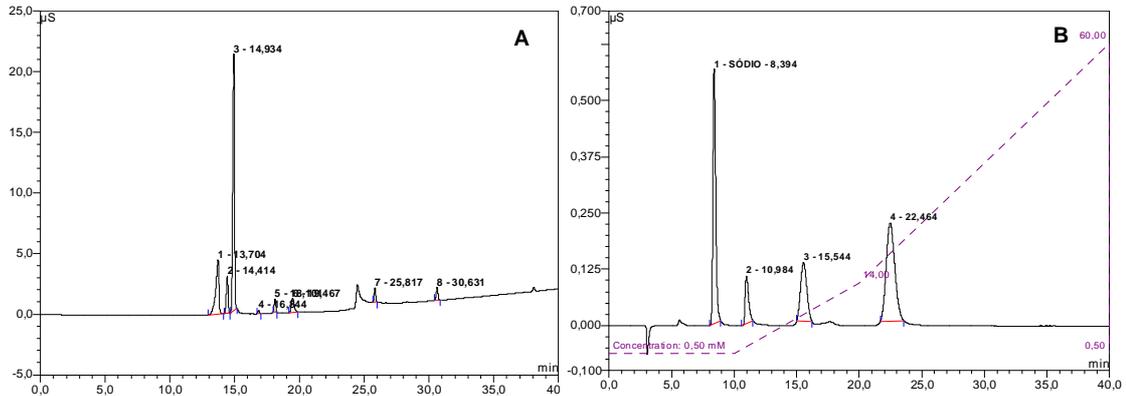
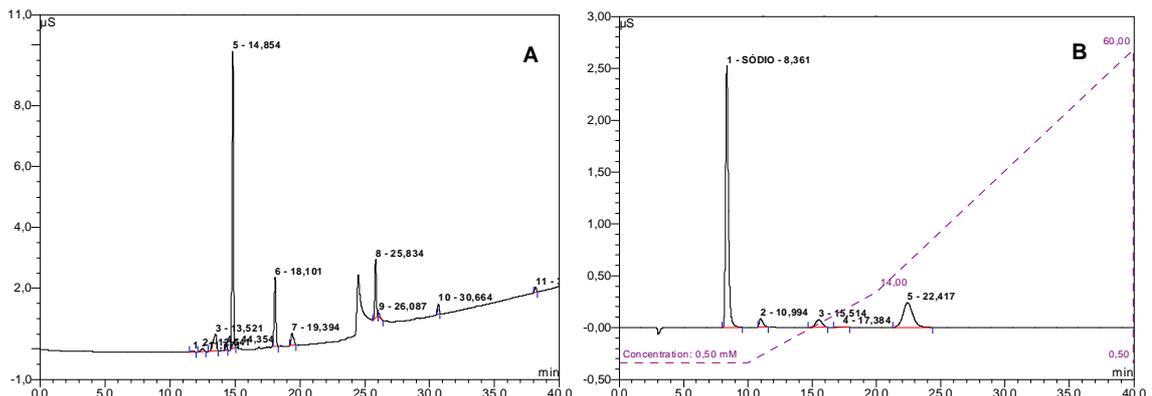


Figura 7.6 - Perfil cromatográfico da amostra de óleo de soja no período de 6-7 horas de degradação com ordem de eluição de ânions (A) 1- Fluoreto (11,72min), 2- Lactato (12,54min), 3- Acetato (13,52min), 4- Propionato (14,35min), 5- Formiato (14,85min), 6- Cloreto (18,10min), 8- Sulfato (25,83min), 9- Oxalato (26,09min), 13- Fosfato (30,66 min) e de cátions (B). 1- Sódio (8,36min), 2- Amônio (10,99min), 3- Potássio (15,51min), 4- Cálcio (22,42min).



ANEXO D

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Neste trabalho, a eluição dos analitos foi realizada em modo gradiente, empregando 60% H₂O e 40% acetonitrila (ACN) durante 25 min, em seguida 100% ACN de 25-30 min. A coluna foi condicionada com 60% H₂O e 40% ACN por 15 min entre cada análise. A taxa de fluxo utilizada foi de 0,500 mL min⁻¹. Foi injetado tanto para as amostras quanto para os padrões um volume de 20 µL (CARDOSO, 2013).

ANEXO E

PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNPH A 0,5% E 1,0% (m/v)

A solução de 2,4-DNPH foi preparada dissolvendo-se 1,00 g de 2,4-DNPH previamente purificado em 120 mL de acetonitrila. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação, e foi adicionado 78 mL de água ultrapura com agitação. Posteriormente, adicionou-se 2 mL de ácido fosfórico concentrado, e agitou-se novamente, e em seguida adicionou-se, lentamente, diclorometano até chegar um volume máximo de 20 mL. Para o preparo da solução a 1,0 %, a massa da de 2,4-DNPH foi 2,00 g e o volume de ácido fosfórico 4 mL, enquanto que as quantidades de acetonitrila e água permaneceram a mesma. A purificação destas soluções foi feita através de extração descontínua líquido-líquido, usando volumes de 20 mL de diclorometano. Após a purificação, uma alíquota da solução foi injetada na CLAE-DAD para conferir a sua pureza e em seguida armazenada em um frasco âmbar sob refrigeração (CARDOSO, 2013).

ANEXO F

PREPARO DA CURVA ANALÍTICA DOS PADRÕES DERIVATIZADOS EM 2,4-DNPH

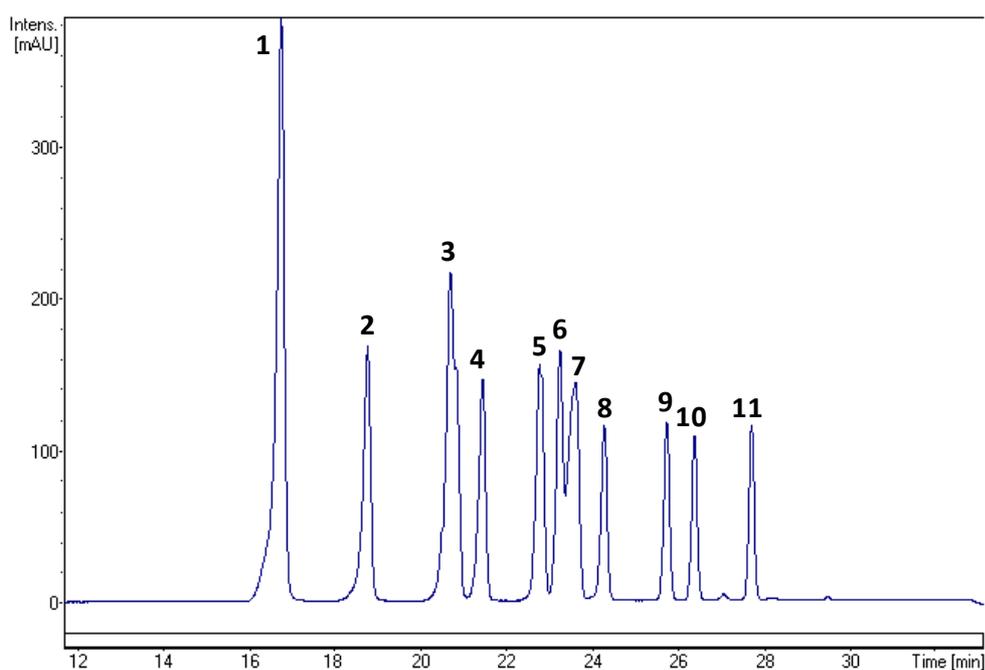
A partir de uma solução multielementar contendo 40000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de formaldeído e 20000 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos demais compostos carbonílicos (acetaldeído, acroleína e acetona, propanal, crotonaldeído, metacroleína, 2-butanona, butanal, benzaldeído, pentanal, p-tolualdeído, hexanal) derivatizados com 2,4-DNPH foi preparada uma solução intermediária de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de todos os analitos listados. A curva analítica foi obtida com padrões obtidos pela diluição do padrão intermediário com acetronitrila, com concentrações variando de 10 a 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CARDOSO, 2013).

ANEXO G

IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE SOJA POR CLAE-DAD

Para identificação dos compostos carbonílicos presentes nas amostras, foi utilizada a comparação dos tempos de retenção dos padrões, como mostra na Figura 7.7 com os tempos de retenção das amostras (Figura 5.12 e 5.13).

Figura 7.7 – Cromatograma dos padrões com ordem de eluição. 1- Formaldeído 16,81min, 2- Acetaldeído 18,22min, 3- Acroleína e Acetona 20,53 min, 4- Propanal 21,32 min, 5- Crotonaldeído 22,86, 6-Metacroleína 23,32 min 7- 2-Butanona e Butiraldeído 23,65min, 8- Benzaldeído 24,31 min, 9- Pentanal 25,80min, 10- p-tolualdeído 26,50min, 11- Hexanal 27,79 min.



As curvas analíticas foram construídas com doze pontos e cada amostra ou padrão foi injetado em triplicata. As concentrações dos padrões variaram entre 10-900 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 7.2) (CARDOSO, 2013).

A linearidade foi avaliada através do coeficiente de correlação (R), que expressa a relação de x e y na curva, onde se espera um valor ideal próximo de 1, ou seja, quanto mais próximo da unidade, maior será a probabilidade de existir uma

relação linear definida (LEITE, 2002). Na Tabela 7.2 são mostrados os coeficientes de correlação das curvas analíticas dos CC estudados. Para todos eles, os valores de R^2 foram maiores que 0,99, indicando boa linearidade do método utilizado para determinação dos CC.

Tabela 7.2 - Curvas analíticas, tempo de retenção, coeficiente de correlação, limites de detecção e de quantificação do método CLAE-DAD.

Analito	LD μgL^{-1}	LQ μgL^{-1}	Tempo de Retenção, min	Curva Analítica $Y = ax + b$	Coeficiente de Correlação R
Formaldeído	0,77	2,30	16,76	$y = 2,9707x - 16,925$	0,9966
Acetaldeído	0,28	0,85	18,75	$y = 2,3911x - 13,934$	0,9966
Acroleína e					
Acetona	1,96	5,89	20,70	$y = 4,3295x - 27,991$	0,9966
Propanal	3,01	9,03	21,44	$y = 1,8647x - 10,375$	0,9967
Crotonaldeído	0,84	2,53	22,81	$y = 1,7214x + 2,336$	0,9969
Metacroleína	3,14	9,45	23,26	$y = 1,5711x - 19,331$	0,9936
2-Butanona e					
Butanal	3,16	9,49	23,60	$y = 2,3853x - 57,088$	0,9934
Pentanal	2,53	7,58	25,76	$y = 1,2540x - 5,847$	0,9959
Hexanal	2,12	6,37	27,71	$y = 1,1269x - 8,334$	0,9962
Heptanal	0,96	2,88	29,18	$y = 0,9039x - 1,754$	0,9990
Octanal	2,21	6,64	30,87	$y = 0,9279x - 2,992$	0,9975

* A faixa de trabalho utilizada $10-900 \mu\text{gL}^{-1}$ para todos os compostos carbonílicos. Na equação da reta y representa a área do pico cromatográfico e x a concentração em μgL^{-1} .