



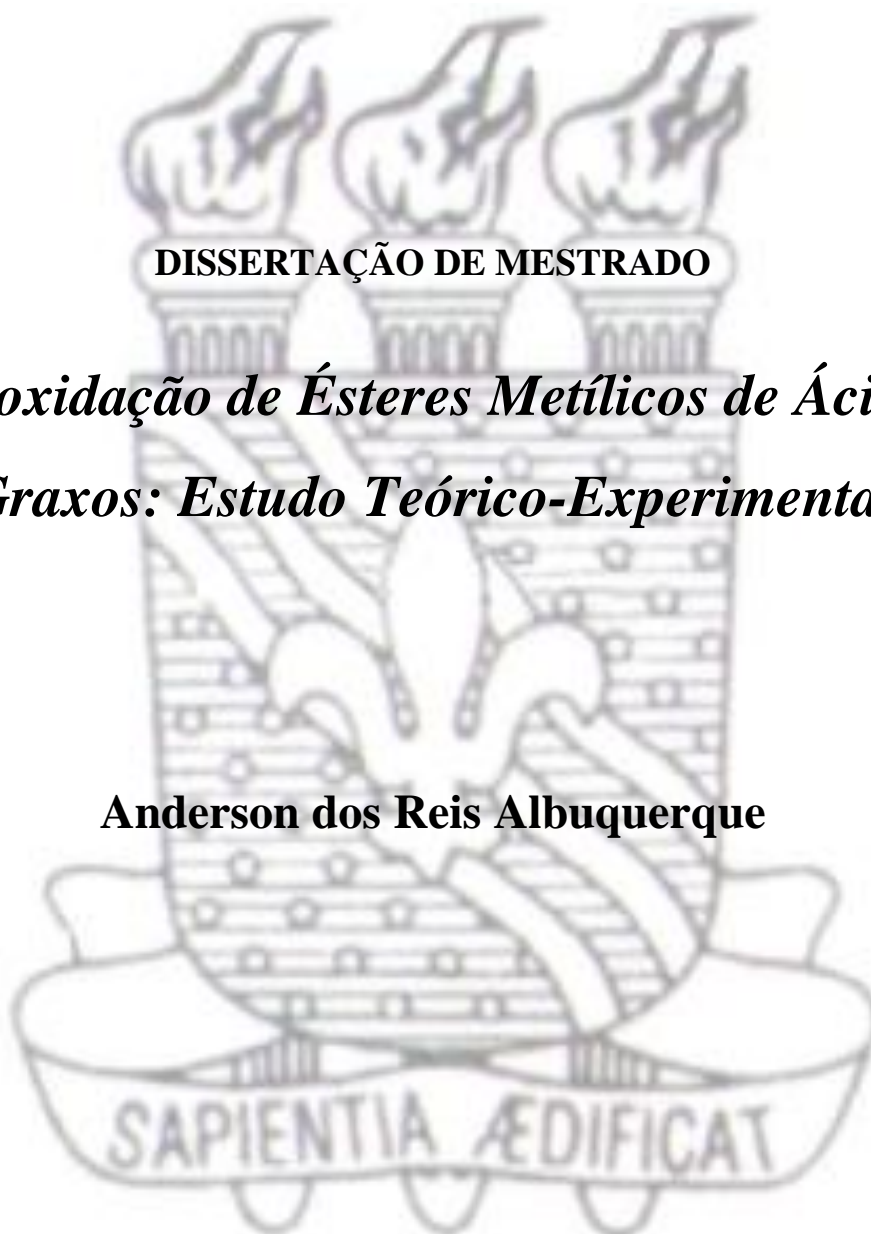
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Autoxidação de Ésteres Metílicos de Ácidos
Graxos: Estudo Teórico-Experimental*

Anderson dos Reis Albuquerque



JOÃO PESSOA
SETEMBRO DE 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Autoxidação de Ésteres Metílicos de Ácidos
Graxos: Estudo Teórico-Experimental*

Anderson dos Reis Albuquerque*

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores : Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

*Bolsista CAPES

JOÃO PESSOA
SETEMBRO DE 2010

A345a Albuquerque, Anderson dos Reis.

Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos : estudo teórico-experimental /
Anderson dos Reis Albuquerque. -- João Pessoa: [s.n.], 2010.
120 f.

Orientador: Antônio Gouveia de Souza.

Co-orientador: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.

1.Química. 2.Biodiesel. 3.Ácidos graxos. 4 Calorimetria exploratória diferencial
pressurizada – PDSC.

UFPB/BC

CDU : 54(043)

*"A maior vitória é aquela conquistada
sobre a própria ignorância."*

Jigoro Kano (criador do Judô)

*Dedico este trabalho a Maria Lúcia Reis
(mainha), pela amizade, amor e dedicação.*

Agradecimentos

Agradeço à força que move tudo isso (Deus): (i) por me dar discernimento e serenidade suficientes para fazer minhas escolhas com convicção; (ii) por me conduzir até aqui por um caminho pouco turbulento; (iii) desde já pela compensação vindoura!

Gostaria de agradecer aos meus pais, Flaviano e Maria Lúcia, pelo amor, amizade, empenho e confiança a mim dispendidos. Aos meus irmãos, Halline e Allan, pela amizade, apoio e exemplos de perseverança.

Agradeço aos meus orientadores, professores Antônio Gouveia e Iêda Maria, pela amizade, orientação e pelas coisas mais importantes para a realização dos meus trabalhos no Lacom: confiança e liberdade para ousar e inovar.

Agradeço ao professor Gerd Bruno pela confiança, por aceitar me orientar na realização dos cálculos de química computacional e pela experiência compartilhada.

Agradeço aos (ex)professores do Lacom, em especial Luiz Soledade, José Rodrigues, Tatiana de Campos e Graça Brasilino, pela iniciação à docência e pesquisa, experiências compartilhadas, amizade e agradável convivência.

Agradeço a todos do Lacom que contribuíram de forma direta e indireta para a realização dos meus trabalhos. Em especial agradeço aos técnicos Lúcia e Evaneide pela presteza e zelo com minhas análises; à Dona Lourdinha e a Alone pela agradabilíssima convivência e pelas facilitações na secretaria.

Agradeço aos amigos (em ordem alfabética) do laboratório: Almir, Anderson (o outro Anderson), André, Andréa Suame (Vizinha), Calixtinha, Crhis & Poli (meus compadres), Daniella, Fágner Ticiano (FT IR), Gabriel UESPI, Hebert (Giba), Jefferson “Mol” (O Panda), Lécia do Piauí, Luzenir, Márcia (Nokia), Marco A., Marcos P., Mary (fracesinha), Natali, Raul, Rebekinha, Rogério, Rosa do Crato (Rosinha), etc ... Todos vocês sabem a contribuição que deram e o quanto sou grato por isso. Obrigado.

Responsáveis pelos plantões de final de semana e esticadas madrugada a dentro, os amigos de mais longa data, que me adotaram e foram peça fundamental pro meu

amadurecimento na vida e no tema Biodiesel: Manoel Dantas (Calixtão) e Vasconcelos (Vascão, Eh!).

Por tornar minha vida mais agradável nos últimos dois anos, pelo apoio gratuito e incondicional, pelos sorrisos, por compartilhar as alegrias e frustrações: Geórgia Ferreira de Sousa.

Ao LQQC pela licença dos softwares Gaussian e HyperChem.

À CAPES pelo financiamento.

Título: Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos: estudo teórico-experimental

Autor: Anderson dos Reis Albuquerque

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza e Profa Dra Iêda Maria Garcia dos Santos

Resumo

Nesse trabalho, cálculos de química computacional e experimentos de análise térmica foram realizados para determinar a estabilidade oxidativa de quatro ésteres metílicos de ácidos graxos (estearato, oleato, ricinoleato e linoleato), cuja cadeia graxa pode estar inserida em óleos e biodiesel.

Na investigação por química computacional a seqüência de estabilidade com base na energia de dissociação da ligação C-H foi: $C_{18:2} < C_{18:1} < C_{18:1;12-OH} < C_{18:0}$, para o B3LYP 6-31G(d) e MP2 6-311++G(2d,p); e $C_{18:2} < C_{18:1;12-OH} < C_{18:1} < C_{18:0}$, para o B3LYP 6-311++G(2d,p). A análise da densidade de spin permitiu afirmar que a hidroxila do ricinoleato não age como pró-oxidante, pois os radicais formados no C-12 ou OH não são estabilizados pela insaturação no C9, comportando-se, portanto, como um álcool alquílico secundário em relação a esses sítios, enquanto que seus hidrogênios alílicos possuem energia próxima aos do oleato.

Na investigação experimental por TG foi possível observar a formação dos hidroperóxidos através do ganho de massa em atmosfera de oxigênio para o oleato, linoleato e ricinoleato, mas apenas volatilização para o estearato. Para tanto, uma pequena taxa de aquecimento (2 °C/min) foi utilizada.

Os cálculos cinéticos obtidos por PDSC nos modo dinâmico e isotérmico mostraram que a susceptibilidade relativa à oxidação é bastante dependente da temperatura, da atmosfera e do método empregados, sendo mais crítica em relação ao ricinoleato de metila. No modo dinâmico, em atmosfera de ar à 110°C, a susceptibilidade relativa foi de 1 : 17 : 17 : 226 ($C_{18:0}$: $C_{18:1}$: $C_{18:1;12-OH}$: $C_{18:2}$). Em atmosfera de O₂ essa proporção foi de 1 : 11 : 1 : 102. Na PDSC modo isotérmico nessa mesma temperatura a proporção foi de 1 : 1230 : 1585 : 23001 em atmosfera de ar, e 1 : 33 : 40 : 445 em atmosfera de O₂.

Fazendo uma relação estrutura-propriedade, a temperatura de oxidação na taxa de aquecimento de 10 °C/min mostrou-se bastante correlacionada com a BDE (C-H) obtidas por DFT e MP2, confirmando a relação entre o primeiro evento exotérmico da PDSC no modo dinâmico e a força da ligação C-H. Nesse sentido, a PDSC apresenta-se como a técnica de ensaio acelerado capaz de determinar a verdadeira estabilidade oxidativa de lipídeos, pois fornece informações sobre a etapa contraladora da velocidade de autoxidação ($L-H + R_1^\bullet \rightarrow L^\bullet + R_1-H$), enquanto que o método Rancimat não fornece essa informação.

Foram realizadas misturas ternárias dos ésteres e verificadas suas estabilidades oxidativas por PDSC em atmosfera de ar sintético. Quatro equações foram obtidas com elevada correlação linear ($R^2 > 0.98$).

Foi desenvolvido também um modelo de representação do biodiesel expressando seus principais sítios de oxidação e descritores moleculares para diversas propriedades físico-químicas. Essa representação é dada pela fórmula molecular $C_a H_b H_c^* H_d^{**} H_e^{***} (O_2)_f (OH)_g$ e tem como uma das vantagens a simplificação de apresentação dos dados para biodieseis, o que torna mais palpável o estudo de relação estrutura-propriedade. Sua aplicação para os quatro FAMES e vinte e três misturas permitiu determinar a temperatura de oxidação (OT) em atmosfera de ar com base nos descritores para hidrogênios alílicos (H*) e bis-alílicos (H**). A partir desse modelo foi elaborado um programa em linguagem C, tendo como dados de entrada a fração molar dos FAMES e como saída a OT em atmosfera de ar sintético.

Palavras-chave: Autoxidação, Ésteres metílicos de ácidos graxos, Biodiesel, PDSC, DFT.

Title: Auto-oxidation of fatty acid methyl esters: theoretical-experimental study

Author: Anderson dos Reis Albuquerque

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza and Prof. Dr. Iêda Maria Garcia dos Santos

Abstract

In this work, computational chemistry calculations and thermal analysis experiments were performed in order to determine the oxidative stability of four fatty acid methyl esters (stearate, oleate, ricinoleate and linoleate), whose fatty chains may be inserted in oils and biodiesel.

In the computational chemistry investigation the sequence of stabilities, based on the dissociation energy of the C-H bond was: $C_{18:2} < C_{18:1} < C_{18:1;12-OH} < C_{18:0}$, for the B3LYP 6-31G(d) and MP2 6-311++G(2d,p); and $C_{18:2} < C_{18:1;12-OH} < C_{18:1} < C_{18:0}$, for the B3LYP 6-311++G(2d,p). The spin density analysis allowed stating that the ricinoleate hydroxyl does not act as a pro-oxidizing, as the radicals formed in C-12 or OH are not stabilized by the unsaturation in C9, showing, thus, the behavior of a secondary alkyl alcohol in relation to these sites, whereas their allylic hydrogen display an energy similar to the oleate hydrogens.

In the experimental investigation carried out TG, it was possible to observe the formation of hydroperoxides by means of the mass gain in an oxygen atmosphere for oleate, linoleate and ricinoleate, but only volatilization for the stearate. In this investigation, a small heating rate (2 °C/min) was utilized.

The kinetic calculations based on PDSC, in the dynamic and isothermal modes showed that the oxidation susceptibility is quite dependent of temperature, atmosphere and the method employed, being more critical in relation to the methyl ricinoleate. In the dynamic mode, in an air atmosphere at 110°C, the relative susceptibility was 1 : 17 : 17 : 226 ($C_{18:0} : C_{18:1} : C_{18:1;12-OH} : C_{18:2}$). In an O₂ atmosphere this proportion was 1 : 11 : 1 : 102. In the isothermal mode PDSC, at the same temperature, the proportion was 1 : 1230 : 1585 : 23001 in an air atmosphere, and 1 : 33 : 40 : 445 in an O₂ atmosphere.

Performing a structure/property relationship, the oxidation temperature determined at a heating rate of 10 °C/min was shown to be strongly correlated with the BDE (C-H) obtained by DFT and MP2, confirming the relationship between the first exothermic event of PDSC in the dynamic mode and the C-H bond strength. Therefore, PDSC is shown as a accelerated testing technique able to determine the true oxidative stability of lipids, as it supplies information on the rate controlling step of auto-oxidation ($L-H + R_1^\bullet \rightarrow L^\bullet + R_1-H$), whereas the Rancimat method does not supply such information.

Ternary ester blends were made and their oxidative stabilities were assessed by means of PDSC in a synthetic air atmosphere. Four equations were obtained with high linear correlation coefficients ($R^2 > 0.98$).

A biodiesel representation model was also developed, expressing its main oxidation sites and molecular descriptors for several physico-chemical properties. This representation is expressed by the molecular formula $C_a H_b H_c^* H_d^{**} H_e^{***} (O_2)_f (OH)_g$ and shows as one of its advantages the easy display of biodiesel data, what makes more evident the study of structure/property relationship. Its application for the four FAME's and twenty-three blends allowed determining the oxidation temperature (OT) in an air atmosphere, based on the descriptors for allylic hydrogen (H*) and bis-allylic hydrogens (H**). From such model a program in language C was elaborated, whose input is the FAME mole fraction and whose output is the OT in a synthetic air atmosphere.

Keywords: Auto-oxidation, FAME (fatty acid methyl esters), Biodiesel, PDSC, DFT.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. Óleos, gorduras e biodieseis	4
3.2. Processos oxidativos em cadeias graxas	7
3.3. Mecanismos propostos para autoxidação de FAMES e PUFAs.....	10
3.4. Análise Térmica e Oxidativa	15
3.4.1. Princípios	15
3.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL	18
3.5.1. Introdução.....	18
3.5.2. Equação de Schrödinger	19
3.5.2.1. Aproximações da Equação de Schrödinger e o Método de Hartree-Fock.....	20
3.5.3. Funções de base	27
3.5.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	30
3.5.4.1. Teoremas Hohenberg-Kohn (HK)	31
3.5.4.2. Método Kohn-Sham (KS).....	33
3.5.5. Funcionais Híbridos.....	35
3.5.6. Energia de dissociação de ligação - BDE (<i>Bond Dissociation Energy</i>).....	36
4. METODOLOGIA	37
4.1. Preparação das misturas.....	37
4.2. Análises termogravimétricas e termoxidativas	38
4.2.1. Análises termo-oxidativas por PDSC.....	39
4.2.2. Análises termogravimétricas (TG/DTA).....	41
4.3. Cálculos Computacionais	41
4.4. Previsão da Estabilidade Oxidativa de FAMES e suas Misturas	44
4.4.1. Modelo 1 – Modelagem de Misturas Ternárias.....	45
4.4.2. Modelo 2 – Fórmula Molecular para misturas de FAMES.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. INVESTIGAÇÃO TEÓRICA	48

5.1.1.	Estabilidade Oxidativa – Etapa de Iniciação	48
5.1.2.	Análise dos radicais formados na primeira etapa da autoxidação	53
5.1.3.	Peroxidação	60
5.2.	INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	66
5.2.1.	Estabilidade Oxidativa por Termogravimetria (TG)	66
5.2.2.	Estabilidade Oxidativa por PDSC: modo Dinâmico	67
5.2.3.	Estabilidade Oxidativa por PDSC: modo Isotérmico	73
5.2.4.	Modelagem de Misturas Ternárias	81
5.2.5.	Fórmula Molecular para misturas de FAMES	84
6.	CONCLUSÃO	89
7.	REFERENCIAS	92
8.	ANEXO 1	101

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Composição percentual de cadeias graxas de óleos vegetais e gorduras divididas em saturadas, monoinsaturadas, polinsaturadas e hidroxiladas.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2: Estrutura molecular do ácido esteárico, um dos ácidos graxos saturados mais comuns em óleos vegetais e gorduras animais.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3: Estrutura molecular do ácido oléico, o ácido graxo monoinsaturado mais comum em óleos vegetais e gorduras animais.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4: Estrutura molecular do ácido linoléico, um dos ácidos graxos polinsaturados mais comuns em óleos vegetais e gorduras animais.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5: Estrutura molecular do ácido ricinoléico, o ácido graxo majoritário do Ricinus communis.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6: Reação entre oxigênio singlete e olefina formando hidroperóxido, que pode ser decomposto dando início ao processo de autooxidação.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7: Mecanismo clássico da reação de oxidação de cadeias graxas via radicalar com propagação para uma série de abstrações de hidrogênio. (Índices: i – iniciação; o - oxigenação; β – eliminação de O_2; p - propagação; d - dissociação; t – terminação). (adaptado de (18)).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 8: Uma das condições necessárias às reações radicalares em cadeia é a regeneração cíclica de radicais.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 9: Propagação acoplada na auto-oxidação de várias cadeias graxas, tal como no biodiesel (adaptado de (18)).</i>	<i>10</i>
<i>Figura 10: Autooxidação de ácidos graxos polinsaturados (PUFAs) como uma função do tempo mostrando vários estágios da reação sobrepostos. (adaptado de(22)).</i>	<i>10</i>
<i>Figura 11: Três principais rotas de rearranjos de peróxidos sugeridas na literatura. (23) ...</i>	<i>12</i>
<i>Figura 12: Principais produtos da autooxidação do linoleato. Adaptado de (9).</i>	<i>12</i>
<i>Figura 13: Porcentagem de oxidação de octadecadienoatos (A) e pentadecadienos (B) em presença de α-tocoferol. Aadaptado de (10).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 14: A combinação linear de GTOs primitivas permite a aproximação de STOs.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 15: Interdependência das variáveis básicas da DFT.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 16: Fluxograma das análises termogravimétricas e termoxidativas.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 17: Equivalentes utilizados na simulação dos processos oxidativos; p, q e r variam conforme o FAME, assim como R.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 18: Sítios de oxidação das moléculas modelos do estearato, oleato, ricinoleato e linoleato.</i>	<i>42</i>

<i>Figura 19: Ângulos diedros selecionados para análise conformacional das moléculas modelo.</i>	43
<i>Figura 20: Planejamento experimental para o estudo de misturas de quatro componentes: planejamento centróide simplex.</i>	45
<i>Figura 21: Classificação de grupos funcionais e porções dos ésteres importantes na determinação de propriedades dos biodiéseis.</i>	46
<i>Figura 22: Estado de transição geralmente encontrado teoricamente para a transferência radicalar de hidrogênio.</i>	49
<i>Figura 23: Distribuição populacional de Boltzmann para os radicais do oleato (ii_a e ii_b) à temperatura ambiente.</i>	51
<i>Figura 24: Distribuição populacional de Boltzmann para os radicais do ricinoleato (iii_a, iii_b, iii_c e iii_d) à temperatura ambiente.</i>	51
<i>Figura 25: Distribuição populacional de Boltzmann dos radicais provenientes do sistema oleato : ricinoleato (1:1).</i>	52
<i>Figura 26: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações do radical i_a por B3LYP 6-311++G(2d,p). São mostradas também a hiperconjugação e sua estrutura híbrida resultante.</i>	54
<i>Figura 27: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais ii_a e ii_b por B3LYP 6-311++G(2d,p).</i>	55
<i>Figura 28: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais iii_a e iii_b por B3LYP 6-311++G(2d,p).</i>	56
<i>Figura 29: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais iii_c e iii_d por B3LYP 6-311++G(2d,p).</i>	57
<i>Figura 30: Formas canônicas de hiperconjugação para os radicais iii_c e iii_d.</i>	58
<i>Figura 31: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais ii_a e ii_b por B3LYP 6-311++G(2d,p).</i>	58
<i>Figura 32: Distribuição populacional de Boltzmann para os peróxidos do oleato.</i>	61
<i>Figura 33: Distribuição populacional de Boltzmann para os peróxidos do ricinoleato.</i>	62
<i>Figura 34: Peróxidos iii_p8_S otimizados nos dois conjuntos de funções de base mostrando diferentes conformações de mínimo. Os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio são mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.</i>	63
<i>Figura 35: Peróxidos iii_p9_R otimizados nos dois conjuntos de funções de base mostrando diferentes conformações de mínimo. Os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio são mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.</i>	64
<i>Figura 36: Ligação de hidrogênio intramolecular no peróxido iii_p11_R. O anel de seis membros é representado pelo modelo de bolas, sendo os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.</i>	64

<i>Figura 37: Peróxidos do linoleato.</i>	65
<i>Figura 38: Curvas termogravimétricas dos FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1; 12-OH}$, em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).</i>	66
<i>Figura 39: Curvas do PDSC no modo dinâmico para o linoleato de metila em atmosfera de ar (a) e oxigênio (b).</i>	67
<i>Figura 40: Correlação entre BDE (C-H) e OT (10°C/min) na atmosfera de AR sintético (a) e O_2 (b).</i>	71
<i>Figura 41: Estado de transição para a primeira etapa da autoxidação do ricinoleato. (Obs.: TS não calculado)</i>	72
<i>Figura 42: Curva modelo de uma isoterma de FAME na atmosfera de ar sintético a 110 °C. São mostradas as curvas de fluxo de calor, pressão e temperatura em função do tempo, assim como a determinação do HPOIT.</i>	73
<i>Figura 43: Curvas isotermas do linoleato de metila em atmosferas de ar e oxigênio.</i>	74
<i>Figura 44: Tempo de meia-vida (em escala logarítima) em função da temperatura: (a) PDSC modo dinâmico, (b) PDSC modo isotérmico.</i>	79
<i>Figura 45: Diagramas ternários de OT dos sistemas de FAME: SOL (a), SOR (b), SLR (c) e OLR (d).</i>	82
<i>Figura 46: Correspondência linear entre os valores observados e previstos pelas equações quadráticas das misturas ternárias.</i>	83
<i>Figura 47: OT como função de H^{**}.</i>	86
<i>Figura 48: Superfície de OT como função de H^* e H^{**}.</i>	87
<i>Figura 49: Valores observados versus valores previstos de OT aplicando a função $OT(H^*, H^{**})$.</i>	88

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Distribuição dos hidroperóxidos (%) na reação de oxidação da cadeia graxa dos ácidos oléico e linoléico.</i>	11
<i>Tabela 2: Misturas $S_{\alpha}O_{\beta}L_{\gamma}R_{\delta}$ e massa para cada componente utilizada nas análises.</i>	37
<i>Tabela 3: Variação da energia livre ($\Delta\Delta G_{298}/kJ.mol^{-1}$) obtida nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31 G(d), DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) e MP2 6-311G++(2d,p) para a reação geral ($R + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$).</i>	48
<i>Tabela 4: BDE ($\Delta H_{298}/kcal.mol^{-1}$) calculada nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31 G(d), DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) e MP2 6-311G++(2d,p) para a reação $RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$</i>	49
<i>Tabela 5: Densidade de spin relativa dos radicais formados na primeira etapa da autooxidação.</i>	53
<i>Tabela 6: Variação da energia livre ($\Delta G/kJ.mol^{-1}$) calculada nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31G(d) e DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) para a reação de peroxidação dos radicais modelo com 3O_2. Os produtos das reações são mostrados nas Fig.33, 34 e 38.</i>	60
<i>Tabela 7: Erro médio quadrático da superposição dos peróxidos otimizados em B3LYP 6-31G(d) e B3LYP 6-311++G(2d,p).</i>	63
<i>Tabela 8: Parâmetros a e b da equação de OFW com seus desvios padrão (σ_a e σ_b), coeficiente de regressão quadrático (R^2) e parâmetros cinéticos calculados: Energia de Ativação (E_a) com seu desvio padrão e coeficiente de variação (CV%), Fator Pré-Exponencial (Z), taxa de oxidação k e tempo de meia vida $\tau_{1/2}$ à 110°C; para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:10H}$ obtidos por PDSC em atmosferas de AR e O_2.</i>	69
<i>Tabela 9: Parâmetros da reação de oxidação para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1;12-OH}$ obtidos por PDSC em atmosferas de AR com base no HPOIT e t_p (em negrito).</i>	75
<i>Tabela 10: Comparação dos tempos de meia-vida à 110 °C e atmosfera de ar, obtidos nos métodos isotérmico e dinâmico do PDSC.</i>	76
<i>Tabela 11: Parâmetros da reação de oxidação para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1;12-OH}$ obtidos por PDSC em atmosferas de O_2 com base no HPOIT e t_p (em negrito).</i>	77
<i>Tabela 12: Comparação dos tempos de meia-vida à 110 °C e atmosfera de O_2, obtidos nos métodos isotérmico e dinâmico do PDSC e em atmosfera de AR.</i>	78
<i>Tabela 13: Susceptibilidade relativa de oxidação a 110 °C.</i>	79
<i>Tabela 14: Razão entre as taxas de reação em oxigênio e ar sintético.</i>	80
<i>Tabela 15: Fórmula molecular para mistura de FAMES para os 27 sistemas propostos.</i>	85

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- ABO:** Aproximação de Born-Oppenheimer
- B3LYP:** Funcional de híbrido (Becke, 3 parâmetros; Lee-Yang-Parr)
- BDE:** *Bond Dissociation Energy* (Energia de dissociação da ligação)
- BEP:** Princípio de Bell-Evans-Polanyi
- C_{18:0}:** Estearato de metila
- C_{18:1}:** Oleato de metila
- C_{18:1; 12-OH}:** Ricinoleato de metila
- C_{18:2}:** Linoleato de metila
- DFT:** *Density Functional Theory* (Teoria do funcional da densidade)
- DSC:** Calorimetria exploratória diferencial
- DTA:** Análise térmica diferencial
- ESR:** *Electron Spin Resonance* (Ressonância eletrônica de spin)
- FAME:** *Fatty Acid Methyl Esters* (Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos)
- GTO:** *Gaussian-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Gaussiana)
- HPOIT:** *High Pressure Oxidation Induction Time* (Tempo de indução oxidativa a elevadas pressões)
- LOO[•]:** Peróxido
- LOOH:** Hidroperóxido
- OFW:** Ozawa-Flynn-Wall
- OT:** *Oxidative Temperature* (Temperatura de Oxidação)
- PDSC:** Calorimetria exploratória diferencial com alta pressão
- PUFA:** *Polyunsaturated Fatty Acids* (Ácidos Graxos Poli-insaturados)
- RHF:** *Restricted Hartree-Fock*
- SCF:** *Self consistent field* (Campo auto-consistente)
- STO:** *Slater-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Slater)
- TG:** Termogravimetria
- UHF:** *Unrestricted Hartree-Fock*

1. INTRODUÇÃO

A presença de compostos com cadeias graxas estende-se de membranas biológicas a produtos manufaturados como alimentos, medicamentos, cosméticos e biocombustíveis. A autoxidação dessas cadeias graxas é quase sempre indesejada, levando à formação de compostos secundários responsáveis pela alteração das propriedades dos materiais que as contenham. Em linhas gerais, o termo autoxidação em química orgânica aplica-se a qualquer oxidação, na ausência de combustão, de CH a COOH (hidroperóxido) em atmosfera de oxigênio (1).

Produtos da autoxidação aumentam o risco de doenças relacionadas ao estresse oxidativo em seres vivos, alteram o aroma e o sabor de alimentos e comprometem a eficácia de medicamentos e cosméticos, podendo levar à formação de substâncias tóxicas. Especificamente na indústria do biodiesel a autoxidação é responsável pela formação de polímeros e produtos de corrosão (peróxidos, aldeídos e cetonas), diminuindo o seu desempenho e tempo de vida útil.

O biodiesel é um combustível constituído por uma mistura de ésteres de ácidos graxos (geralmente FAMES – *Fatty Acid Methyl Esters*) obtidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais.

Diante do crescente aumento da demanda energética mundial - sendo esperado um consumo de 180.000 GWh/ano para 2020 (2) - o caminho menos árduo a ser tomado encontra-se na utilização de combustíveis alternativos, como o biodiesel. Quando comparado com o diesel, o biodiesel é um combustível com eficiência, torque e potência equivalentes, podendo ser usado em motores diesel com pouca ou nenhuma modificação do sistema. Como benefícios ambientais, esse combustível apresenta muitas vantagens em relação ao diesel de petróleo por ser renovável e biodegradável, produzindo aproximadamente três vezes a energia requerida para sua criação, leva a um balanço negativo de dióxido de carbono, reduzida emissão de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), material particulado, óxidos de enxofre (SO_x), compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos, em geral (2). Entretanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens como emissão de NO_x, baixo fluxo a frio e alteração das suas propriedades durante o armazenamento.

Diversos fatores podem acelerar a autoxidação do biodiesel ao longo da sua produção e armazenamento, como o contato com o ar, temperatura elevada, presença de metais, antioxidantes, pró-oxidantes, luz, entre outros (3). Todavia, o processo ocorre tão mais

facilmente quanto maior a quantidade de hidrogênios alílicos e bis-alílicos nas cadeias graxas, pois são esses os sítios mais reativos na etapa de iniciação da autoxidação. Os demais componentes saturados, apesar de não possuírem hidrogênios bis-alílicos, podem modificar a susceptibilidade à oxidação do biodiesel por alterarem propriedades físico-químicas como a solubilidade de oxigênio.

Diversos trabalhos vêm sendo realizados (4)(5)(6)(7) no intuito de traçar o perfil termo-oxidativo de óleos e biodieseis. No entanto, há uma considerável variabilidade na composição de lipídeos de um mesmo óleo ou gordura dependendo da fonte de alimentação do animal e fatores relacionados ao solo no cultivo das oleaginosas, o que torna ineficiente a generalização do perfil termoxidativo determinado apenas pela origem do óleo.

Como ferramentas experimentais na busca do entendimento das propriedades oxidativas de lipídeos, existem diversas técnicas de ensaios acelerados como Rancimat, PetroOxy, calorimetria exploratória diferencial (DSC), DSC com alta pressão (PDSC) e termogravimetria (TG). Além dessas técnicas, nos últimos anos tem-se evidenciado cada vez mais a aplicação de métodos de química quântica para elucidar fenômenos diversos na química de lipídeos (8). Não obstante, os processos de autoxidação de olefinas também vêm sendo investigados sob essa ótica (9)(10)(11).

Embora existam vários artigos com cálculos quânticos sobre a reação de oxidação e isomerização de cadeias graxas, óleos essenciais e antioxidantes, nada foi feito em relação à cadeia graxa do ácido ricinoléico - ácido graxo de alto valor agregado na indústria de cosméticos, presente na óleo de mamona. Apenas recentemente foi publicado um trabalho com PDSC dinâmico em atmosfera de ar para FAMES (12), mas nada foi feito em atmosferas de oxigênio e/ou aplicando métodos isotérmicos, determinação da energia de ativação e demais parâmetros cinéticos; tampouco foi investigada rigorosamente a mistura de FAMES sem os contaminantes residuais do biodiesel, como glicerina, ácidos graxos, água e metais.

O fato de o biodiesel ser uma mistura com proporções diferentes de FAMES (de acordo com a fonte do óleo), e cada componente apresentar diferente susceptibilidade à autoxidação, torna necessária a formulação de um modelo geral que permita uma maior compreensão das propriedades do biodiesel, aliando ferramentas de química computacional e métodos de análise oxidativa em ensaios acelerados, minimizando a realização de ensaios experimentais para cada nova composição proposta aleatoriamente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é estudar a estabilidade oxidativa de ésteres metílicos de ácidos graxos aplicando ensaios acelerados de oxidação e métodos de química computacional, e formular um modelo para prever o comportamento de misturas de FAMES, tal como ocorre no biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, temos:

- (i) Aplicar métodos de química computacional no estudo da estabilidade oxidativa dos FAMES: estearato ($C_{18:0}$), oleato ($C_{18:1}$), ricinoleato ($C_{18:1; 12-OH}$) e linoleato ($C_{18:2}$);
- (ii) Analisar separadamente o perfil termoxidativo (em O_2 e ar sintético) e termogravimétrico (em O_2 , ar sintético e N_2) dos quatro principais componentes dos biodieseis ($C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:1; 12-OH}$ e $C_{18:2}$) aplicando TG (modo dinâmico) e PDSC (modos dinâmico e isotérmico);
- (iii) Preparar biodieseis "artificiais" a partir de misturas binárias, ternárias e quaternárias de padrões de FAMES em proporções de 0 a 100% dos componentes individuais;
- (iv) Analisar as misturas de FAMES por PDSC (modo dinâmico) em atmosfera oxidante;
- (v) Formular modelos que auxiliem na interpretação e previsão da estabilidade oxidativa das misturas de FAMES;
- (vi) Elaborar um programa, em linguagem C, com os modelos desenvolvidos para a previsão da estabilidade oxidativa de misturas de FAMES.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Óleos, gorduras e biodieseis

Os principais componentes de óleos e gorduras são ácidos graxos esterificados com glicerol, os triacilglicerídeos. Cadeias graxas também podem ser encontradas em membranas biológicas dos seres vivos na forma esterificada com grupos fosfatídeos, os fosfolipídios.

Estudos com marcação isotópica da biossíntese de lipídios mostraram que as cadeias graxas são formadas a partir de duas unidades de carbono, e as duplas ligações *cis* são inseridas em posições específicas em relação ao grupo carbonila por enzimas desaturases. Dessa forma, a maioria das cadeias graxas encontradas em meios biológicos possui número par de átomos de carbono e ligações duplas *cis* separadas por um grupo metilênico; são os PUFAs – *Polyunsaturated Fatty Acids*. Heteroátomos também são encontrados inseridos nas cadeias graxas compondo grupos funcionais como hidróxido, epóxido, cetonas e acetatos, de tal forma que cerca de mil ácidos graxos naturais são atualmente conhecidos. Apesar disso, não mais que vinte tipos de cadeias graxas são encontrados em quantidade significativa em óleos e gorduras de importância comercial (13).

Muitos óleos e gorduras possuem alguma aplicação comercial na indústria de cosméticos, alimentos ou biocombustíveis (13). Para obtenção de biodiesel no Brasil destacam-se em grande escala os óleos de soja e o sebo bovino, e em pequena escala (proveniente da agricultura familiar) os biodieseis de mamona, dendê e pinhão-manso (14). No processo convencional de transesterificação via catálise básica homogênea para a obtenção do biodiesel, a natureza e a proporção das cadeias graxas permanecem praticamente inalteradas em relação à matéria prima. Desse modo, a variabilidade na composição dos biodieseis segue a de seus óleos e gorduras de origem.

Vários parâmetros definem a aplicação de uma oleaginosa ou gordura animal na produção de biodiesel, tais como sua produtividade, rentabilidade, subsídios agrícolas, políticas sociais agregadas, impactos ambientais, etc. Do ponto de vista químico, a natureza e a composição percentual das cadeias graxas são os parâmetros de interesse. Apesar da sua diversidade natural, podemos simplificar classificando-as em saturadas, monoinsaturadas, poli-insaturadas e hidroxiladas (Figura 1).

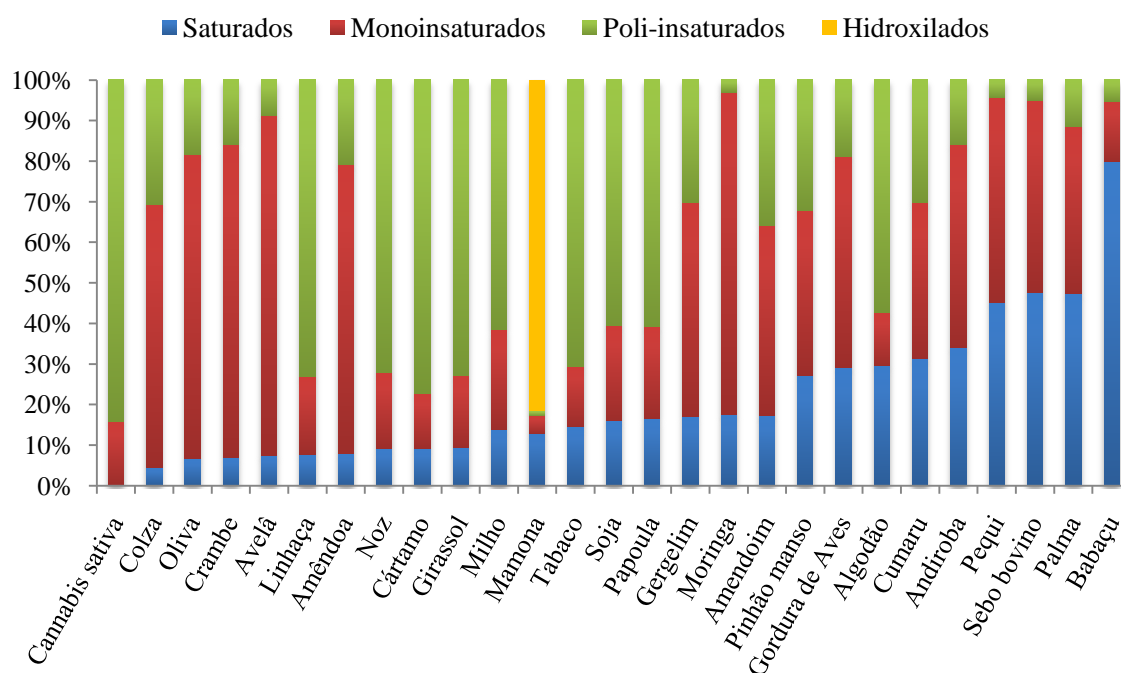


Figura 1: Composição percentual de cadeias graxas de óleos vegetais e gorduras divididas em saturadas, monoinsaturadas, polinsaturadas e hidroxiladas.

Os ácidos graxos saturados formam uma série homóloga ($C_nH_{2n}O_2$) cujos ésteres mais comuns são o mirístico ($C_{14:0}$), palmítico ($C_{16:0}$), esteárico ($C_{18:0}$) e o araquídico ($C_{20:0}$). A estrutura do ácido esteárico é mostrada na Figura 2.

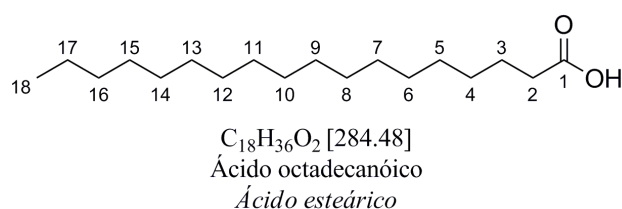


Figura 2: Estrutura molecular do ácido esteárico, um dos ácidos graxos saturados mais comuns em óleos vegetais e gorduras animais.

Os ácidos graxos monoinsaturados formam uma série isóloga em relação aos saturados, mas homóloga entre si ($C_nH_{2n-2}O_2$), destacando-se os que possuem a insaturação *cis* na posição C-9, como o palmitoléico ($C_{16:1}$) e o oléico ($C_{18:1}$). A estrutura do ácido oléico é mostrada na Figura 3.

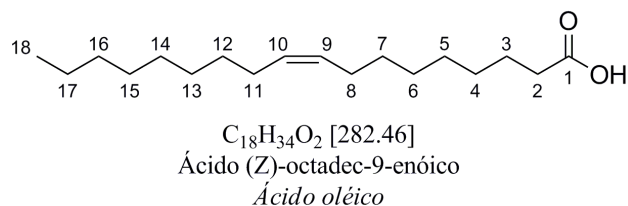


Figura 3: Estrutura molecular do ácido oléico, o ácido graxo monoinsaturado mais comum em óleos vegetais e gorduras animais.

Em relação aos poli-insaturados, destacam-se os que possuem as insaturações *cis* nas posições C-9,12 - linoléico ($C_{18:2}$), e nas posições C-9,12,15 - linolênico ($C_{18:3}$) - também conhecidos como ômega 6 e ômega 3, respectivamente. A estrutura do ácido linoléico é mostrada na Figura 4.

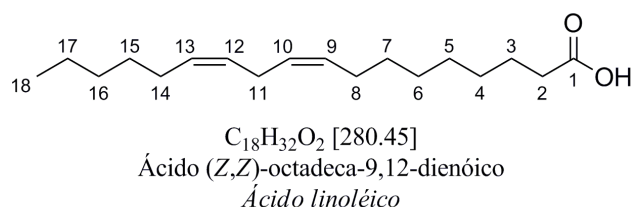


Figura 4: Estrutura molecular do ácido linoléico, um dos ácidos graxos polinsaturados mais comuns em óleos vegetais e gorduras animais.

As cadeias graxas hidroxiladas são as mais comuns quanto à presença de outros grupos funcionais. Dentre estes, o ácido ricinoléico, que possui uma insaturação *cis* no C-9 e uma hidroxila no C-12 que forma o enantiômero *R*, é o mais comum, perfazendo cerca de 90% do óleo de mamona. Difere do ácido oléico pela presença da hidroxila, o que lhe confere propriedades particulares em relação aos demais ácidos graxos. A estrutura do ácido ricinoléico é mostrada na Figura 5.

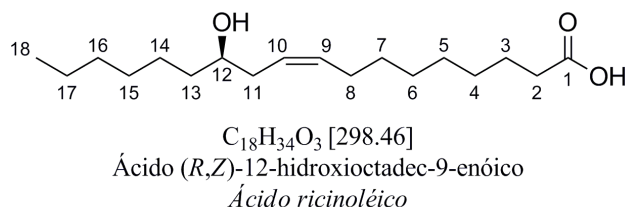


Figura 5: Estrutura molecular do ácido ricinoléico, o ácido graxo majoritário do *Ricinus communis*.

As diferenças estruturais dos ésteres de ácidos graxos que compõem os biodiesel são responsáveis por variações em suas propriedades de fluxo e termoxidativas (3).

3.2. Processos oxidativos em cadeias graxas

As etapas da oxidação, na ausência de combustão, podem ser divididas em três tipos: termoxidação, fotoxidação e autoxidação.

Na termoxidação as reações radicalares são desencadeadas pelo aumento da temperatura (como na fritura) com energia suficiente para quebrar ligações covalentes C-C ou C-H em posições específicas na cadeia e formar uma variedade de radicais lipídicos (15), seguido de reações com o oxigênio para formação de peróxidos. Temperaturas médias (50 a 160 °C) podem quebrar apenas ligações O-O de hidroperóxidos, formadas quando o processo ocorre em atmosfera oxidante ou pré-existentes na amostra devido à autoxidação ou fotoxidação.

A oxidação fotocatalítica (ou fotoxidação) se dá com participação do oxigênio singleto ($^1\Delta_g \text{O}_2$) (16) que é 1500 vezes mais rápida que a reação com oxigênio no estado fundamental (17). Todavia, a energia da forma singleto é 22,6 kcal/mol maior do que do estado tripleto. Como a transição ($^3\Sigma_g^- \text{O}_2$) \rightarrow ($^1\Delta_g \text{O}_2$) é proibida por spin, simetria e regras de seleção de paridade, há necessidade de um composto sensibilizante que utilize fótons para a excitação, como clorofila e heme-proteínas. A reação do O_2 singleto com olefinas forma hidroperóxidos com deslocamento da insaturação e mudança de configuração, de *Z* para *E* (Figura 6). Esse processo é aplicado industrialmente para a obtenção de hidroperóxidos. Luz ultravioleta ou temperaturas médias podem quebrar a ligação O-O de hidroperóxidos com formação de radical hidroxila, entre outros produtos.

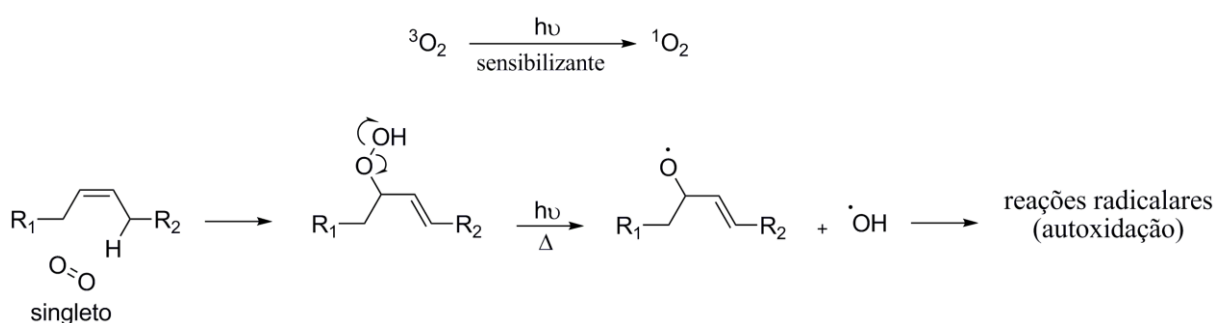


Figura 6: Reação entre oxigênio singleto e olefina formando hidroperóxido, que pode ser decomposto dando início ao processo de autoxidação.

A oxidação de compostos orgânicos por oxigênio tripleto ($^3\Sigma_g^- \text{O}_2$) é chamada de “oxidação escura” ou autoxidação, por não necessitar de luz ou outra fonte de excitação.

Na autoxidação os iniciadores são radicais livres, mais provavelmente produzidos pela decomposição de hidroperóxidos já presentes ou produzidos inicialmente por fotoxidação. Existem duas etapas clássicas de propagação, uma etapa em que oxigênio é adicionado ao intermediário alquila radicalar (peroxidação) e outra, semelhante à etapa de iniciação, envolvendo a transferência de hidrogênio da espécie não radicalar para o peróxido. Inúmeras outras reações podem ocorrer na etapa de propagação, tais como decomposição de hidroperóxidos (pode ser térmica, mas é mais provável a promoção por traços de íons metálicos que variam seu estado redox (18)) e isomerização de peróxidos (11). Na etapa de terminação ocorre a formação de produtos não radicalares como aldeídos, cetonas, éteres, alcanos e polímeros.

Todas as três formas de oxidação de cadeias graxas são importantes e o biodiesel está susceptível a elas em alguma etapa da sua produção e armazenamento, podendo iniciar inclusive na matéria prima (óleo ou gordura animal). Entretanto, o mecanismo com mais etapas e mais presente no armazenamento de olefinas em condições padrão é o da autoxidação.

A comparação entre várias reações radicalares sugere que a geração de radicais livres não é condição suficiente para que o processo em cadeia ocorra. Para tanto é necessária a regeneração de radicais por uma seqüência cíclica de conversões (Figura 8).

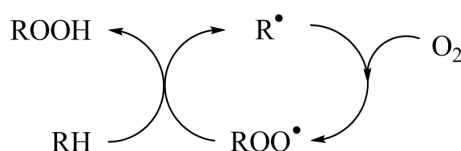


Figura 8: Uma das condições necessárias às reações radicalares em cadeia é a regeneração cíclica de radicais.

A força motriz da reação na cadeia é a repetida abstração de hidrogênios por peróxidos (LOO^\bullet) para formar hidroperóxidos (LOOH) além de mais radicais livres de novas cadeias graxas. O processo continua indefinidamente até o esgotamento da fonte de hidrogênio ou de oxigênio. A reação produz múltiplos produtos e intermediários que mudam de acordo com as condições de reação.

Pela Figura 9 observa-se que as etapas de iniciação e propagação podem envolver todas as cadeias graxas presentes no meio com sítios de oxidação susceptíveis.

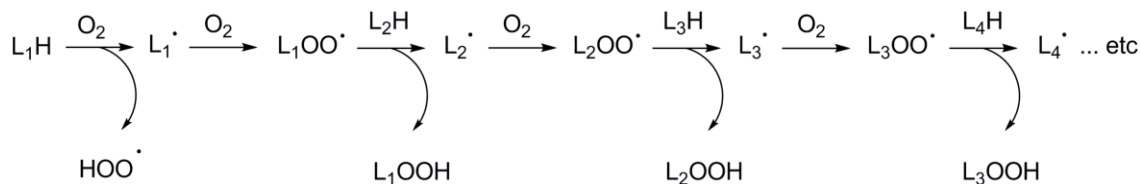


Figura 9: Propagação acoplada na auto-oxidação de várias cadeias graxas, tal como no biodiesel (adaptado de (18)).

Essa situação pode ser encontrada em óleos e biodieseis, em que os principais substratos são as cadeias dos ácidos graxos palmítico (C_{16:0}), palmitoléico (C_{16:1}), esteárico (C_{18:0}), oléico (C_{18:1}), linoléico (C_{18:2}), ricinoléico (C_{18:1; 12-OH}) e linolênico (C_{18:3}).

Sabe-se que em reações com abstração de hidrogênio, a força da ligação do hidrogênio reagente é o maior determinante da taxa em que essas reações ocorrem (19), o que torna de crucial importância a investigação da etapa de iniciação na autoxidação das cadeias graxas para o entendimento da sua estabilidade oxidativa.

3.3. Mecanismos propostos para autoxidação de FAMES e PUFAs

A autoxidação de FAMES e PUFAs tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas (20)(21)(22)(23). Na Figura 10 é mostrado o perfil geral de distribuição dos produtos da autoxidação de PUFAs nas etapas de iniciação, propagação e terminação.

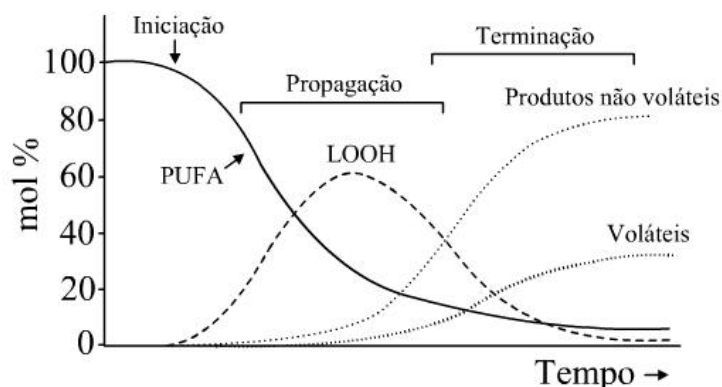


Figura 10: Autoxidação de ácidos graxos polinsaturados (PUFAs) como uma função do tempo mostrando vários estágios da reação sobrepostos. (adaptado de(22)).

Os produtos primários de oxidação são principalmente hidroperóxidos (LOOH) e os mecanismos envolvidos na formação destes são bem estabelecidos (24)(25). Durante os

eventos iniciais do processo oxidativo, a concentração de LOOH permanece baixa por um intervalo de tempo conhecido como período de indução (IP), a partir do qual a concentração de LOOH aumenta bruscamente, indicando o início da etapa de propagação. A formação de produtos voláteis e não voláteis ocorre com a decomposição dos hidroperóxidos, caracterizando a etapa de terminação da autoxidação.

Em cadeias graxas saturadas, a autoxidação ocorre de forma semelhante às cadeias de hidrocarbonetos saturados (26), em que a oxidação de sítios CH secundários é preferencial à dos sítios primários. Em cadeias graxas mono e polinsaturadas há sítios preferenciais de peroxidação adjacentes às insaturações (Tabela 1). Devido à pseudo-simetria das cadeias graxas oléica e linoléica, a distribuição dos hidroperóxidos ocorre de forma equivalente nos carbonos C8-C11 e C9-C10 do C_{18:1}, e nos carbonos C8-C14, C9-C13 e C10-C12 na cadeia do C_{18:2}.

Tabela 1: Distribuição dos hidroperóxidos (%) na reação de oxidação da cadeia graxa dos ácidos oléico e linoléico.

	8-OOH	9-OOH	10-OOH	11-OOH	12-OOH	13-OOH	14-OOH
Oléico							
Autoxidação (27)	26,4	24,2	22,8	26,6	-	-	-
Fotoxidação ¹ O ₂ (28)	-	47,5	52,3	-	-	-	-
Termo-oxidação (27)	25,1	25,1	24,9	24,9	-	-	-
Linoléico							
Autoxidação (29)	Traços	51,0	Traços	-	Traços	49,0	Traços
Fotoxidação ¹ O ₂ (28)	-	31,9	16,7	-	17,0	34,5	-

Embora na Tabela 1 não seja quantificado o hidroperóxido no C11 do linoléico, tal composto pode ser obtido em condições de controle da cinética da reação de autoxidação (30)(31). Seu peróxido precursor também foi recentemente caracterizado por espectrometria de ressonância paramagnética (ESR) (32).

Além das inúmeras rotas de propagação na reação de peroxidação lipídica, os rearranjos de peróxidos também devem ser levados em conta. Os mecanismos propostos para esses rearranjos, também conhecidos como migração 1-3 (Figura 11), têm sido investigados aplicando marcação isotópica e cálculos computacionais (33)(34)(35)(36)(37)(38)(39).

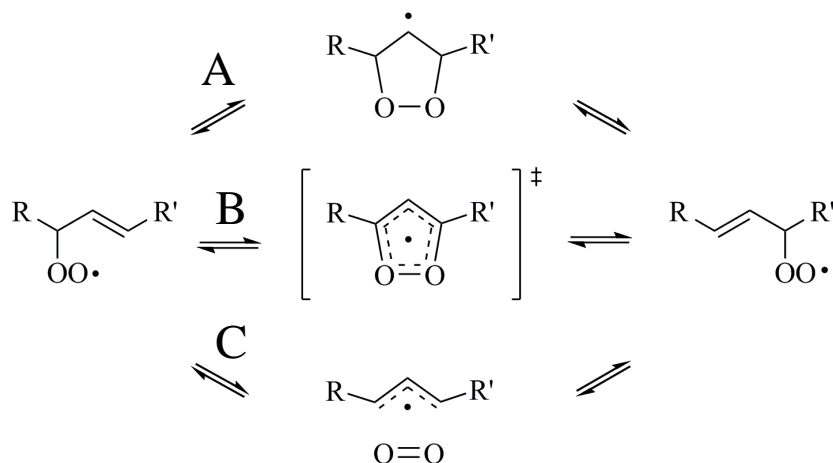


Figura 11: Três principais rotas de rearranjos de peróxidos sugeridas na literatura. (23)

Na proposta (A) é formado um intermediário dioxil radicalar, seguido de uma β -fragmentação. Na proposta (B), um mecanismo de migração concertado envolve um anel de cinco membros como estado de transição. No terceiro mecanismo, (C), ocorre a β -fragmentação seguida da adição de $^3\text{O}_2$. Estudos computacionais (9) e de marcação isotópica (35) têm apontado esta última rota de rearranjo via β -fragmentação como o mecanismo mais plausível, uma vez que: (i) nenhum produto proveniente de reações do radical dioxil foi detectado; (ii) os oxigênios do peróxido podem ser trocados pelo O_2 atmosférico; (iii) a energia de dissociação da ligação C-OO \cdot está relacionada com a constante experimental de β -fragmentação desses intermediários. Além disso, a formação desse complexo explica a estereoseletividade do rearranjo.

Na autoxidação, em condições normais, os hidroperóxidos na cadeia $\text{C}_{18:2}$ são formados preferencialmente para favorecer a conjugação dos sistema π , como mostrado na Figura 12.

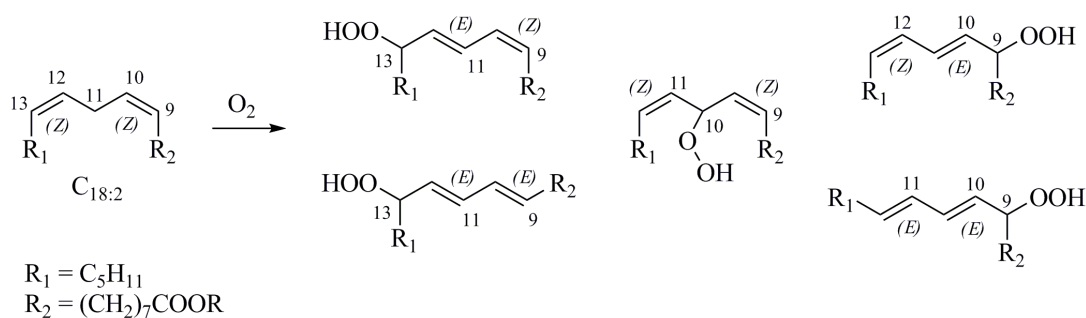


Figura 12: Principais produtos da autoxidação do linoleato. Adaptado de (9).

Dois dos hidroperóxidos do C_{18:2} são dienos (*E, Z*) substituídos no C13 e C9, formados preferencialmente quando concentrações na escala de mM de antioxidantes fenólicos estão presentes na reação e com aumento da concentração de linoleato. Os outros dois hidroperóxidos conjugados possuem configuração (*E, E*) e são formados em reações onde antioxidantes fenólicos estão ausentes e favorecidos com o aumento da temperatura.

Os dados relativos à autoxidação do linoleato são consistentes com o mecanismo (40): (i) os produtos principais são formados a partir da adição de O₂ às posições C9 e C13 do intermediário radicalar; conseqüentemente, a pseudo-simetria do sistema leva a quantidades praticamente iguais de hidroperóxidos C9 e C13; (ii) a elevadas temperaturas, a rota de β -fragmentação torna-se competitiva com a transferência de hidrogênio para o peróxido e mais produtos (*E,E*) são formados (controle termodinâmico); (iii) altas concentrações de linoleato levam a mais produtos (*E,Z*) porque aumentam as transferências de hidrogênio, favorecendo a conversão de peróxido para hidroperóxido (controle cinético); (iv) a distribuição de hidroperóxidos é independente da pressão de O₂ acima de 10 mmO₂, uma vez que todos os radicais linoleato são presos nessas concentrações de O₂ e o evento seqüencial é a formação de peróxido; (v) o hidroperóxido rearranja para uma mistura de quatro hidroperóxidos principais, e durante esse rearranjo ocorre uma troca entre o oxigênio atmosférico e os oxigênios do hidroperóxido via β -fragmentação (41).

Apesar das cadeias graxas serem mais susceptíveis ao início da oxidação nas posições adjacentes às insaturações, principalmente nas posições bis-alílicas, cujos radicais formados são mais estáveis que radicais alílicos, vinílicos, secundários e primários, a estabilidade oxidativa não depende diretamente do número total de insaturações C=C, mas sim do número de hidrogênios bis-alílicos (42)(43)(44).

A energia de ativação da primeira etapa da autoxidação tem se mostrado bem correlacionada com a energia de dissociação de ligação (BDE – *Bond Dissociation Energy*) da ligação C-H na clivagem homolítica (41), o que é coerente com a maior facilidade de oxidação de PUFAs, cujo BDE dos hidrogênios bis-alílicos está em torno de 75 kcal/mol (45), que FAMES monoinsaturados como o oleato de metila (BDE de 85 kcal/mol dos hidrogênios alílicos) (23).

Em um recente estudo (10), foi investigado o efeito da geometria no processo de autoxidação de pentadecadienos e octadecadienoatos não conjugados - (*Z,Z*), (*E,Z*) e (*E,E*) - realizada na presença de α -tocoferol, a fim de fornecer uma percepção dos fatores geométricos que influenciam a autoxidação de PUFAs. Como mostrado na Figura 14, o perfil

oxidativo para os três pentadecadienos é equivalente ao dos octadecadienoatos, sugerindo que o grupo éster não exerce influência no sítio de oxidação. As Figuras 13 (A) e (B), mostram também que quanto maior o caráter (Z) do dieno, mais facilmente ocorre a autooxidação, independente da concentração do antioxidante.

Essa ordem de estabilidade à autooxidação de dienos pode ser prevista através dos valores de BDE para as ligações C-H bis-alílicas de moléculas modelo 2,5-heptadieno (Z,Z), (Z,E) e (E,E), calculadas como 72.7, 73.1 e 73.5 kcal/mol, respectivamente (25). Uma vez que o caráter (E) aumenta no dieno, a força da ligação C-H aumenta, tornando-se menos propício a oxidação que os demais compostos.

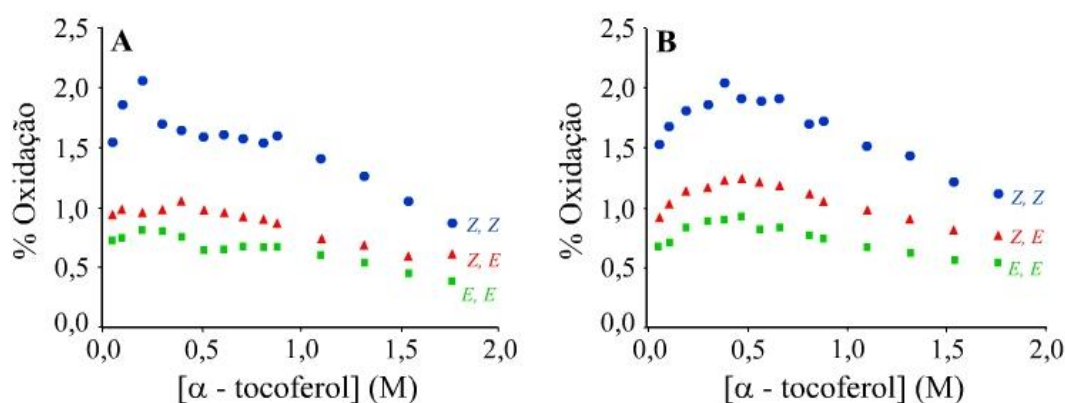


Figura 13: Porcentagem de oxidação de octadecadienoatos (A) e pentadecadienos (B) em presença de α -tocoferol. Adaptado de (10).

Uma vez formados os hidroperóxidos, a reação mais fácil destes com radicais peroxila é a abstração do hidrogênio da ligação LOO-H (46). No entanto, isso é efetivamente uma reação de identidade, em que há troca de hidrogênios de um radical peroxila para o outro. Além dessas reações, a formação de cetonas a partir de hidroperóxidos é energeticamente compensada, explicando a formação destes produtos na autooxidação de alcanos a altas temperaturas (47)(48), e a geração de radical hidroxila (49). A investigação das energias envolvidas no mecanismo proposto por cálculos em DFT - no nível de cálculo B3LYP/6-311+G(2d,2p) (49) - mostrou que as energias de ativação para as reações entre um radical peroxila modelo ($\cdot\text{OOCH}_3$) e LH/LOOH foram ΔG^\ddagger ($\text{LH} + \text{LOO}\cdot \rightarrow \text{L}\cdot + \text{LOOH}$) = 18.2 kcal/mol e ΔG^\ddagger ($\text{LOOH} + \text{LOO}\cdot \rightarrow \text{LOO}\cdot + \text{LOOH}$) = 20.2 kcal/mol, enquanto que a liberação do radical hidroxila permaneceu termodinamicamente muito favorável com uma exergonicidade ΔG [$\text{L}(\text{H})\text{OOH} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{L}=\text{O} + \text{HO}\cdot + \text{RH}$] = - 42.2 kcal/mol.

3.4. Análise Térmica e Oxidativa

3.4.1. Princípios

Vários métodos e técnicas analíticas são usados para avaliar a resistência e o grau de oxidação de lipídeos. Entre os métodos mais usados tem-se a análise sensorial, análise dos substratos de oxidação e análise dos produtos primários e secundários de oxidação. Entre as técnicas mais comuns empregadas tem-se (i) técnicas volumétricas como índice de peróxido, valor de anisidina e dienos conjugados (43); (ii) técnicas espectroscópicas como ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN ^1H e ^{13}C) (50), espectroscopia paramagnética de elétron (51), infravermelho médio (IV) e Raman (52), quimiluminescência (53) e ultravioleta (UV-Vis) (54); (iii) testes acelerados como Rancimat (55), análise termogravimétrica (TG) (56), calorimetria exploratória diferencial (DSC) (57) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) (54); (iv) técnicas de separação como cromatografia gasosa (CG) (58) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (59) na detecção dos produtos primários e secundários da oxidação e diminuição da quantidade inicial de lipídeos.

Dentre todos esses métodos citados para a investigação da estabilidade oxidativa e do estágio de oxidação de lipídeos, o método espectroscópico mais aceitável e direto é a espectroscopia paramagnética de elétron (EPR), também conhecida como ESR – *Electron Spin Resonance*, cuja vantagem é a detecção *in situ* dos radicais formados nos primeiros estágios da oxidação pela aplicação de medida direta, *spin-trapping* ou *spin-probing* (51)(60). No entanto, uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos, desenrolando-se freqüentemente ao longo de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se por vezes incompatíveis com o controle de qualidade a nível industrial.

Embora os métodos acelerados simulem condições inatingíveis em condições naturais, sua aplicação acarreta grande economia de tempo e quantidade de amostra, assumindo particular importância entre inúmeras técnicas analíticas. O grande problema dessas análises é a falta de correlação muitas vezes observada entre os diferentes métodos devido aos indicadores usados na avaliação do grau de oxidação (absorção de oxigênio, teor de peróxidos, aparecimento de produtos secundários, etc.), os quais não refletem o mesmo estado de evolução do processo oxidativo, ou as condições experimentais em que se efetuam as

referidas determinações (temperatura, presença de catalisadores metálicos, pressão de oxigênio, exposição à luz, agitação, etc.) (61).

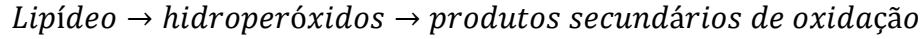
Para avaliar a resistência à oxidação de cadeias graxas procura-se avaliar, em condições padronizadas e selecionando um determinado parâmetro indicador, o período de indução (IP) da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação (aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo) (62). Dentre os métodos acelerados mais aplicados está o método Rancimat (EN 14112, (63)), desenvolvido inicialmente para análise de óleos comestíveis e adaptado para análise de biodiesel. Esse método apresenta a desvantagem de medir a geração de produtos voláteis secundários da autooxidação, não indicando os estágios iniciais do processo. O seu sinal pode ser abreviado por compostos voláteis presentes na amostra inicial, fornecendo um falso positivo para a análise. Assim, a medida do Rancimat não expressa diretamente a estabilidade à oxidação (resistência à etapa de iniciação), mas sim a susceptibilidade à rancificação (formação de produtos secundários de oxidação como aldeídos e cetonas, responsáveis por alterar as propriedades organolépticas do material).

Sabendo-se que a temperatura de análise afeta o grau de solubilidade de oxigênio em óleos (extensivo a biodieseis), e que a solubilidade do O₂ decresce em torno de 25% para cada 10 °C aumentados na temperatura (64), uma análise empregando elevada pressão de O₂ ameniza esse problema e reduz o tempo de análise. Nesse contexto, a PDSC apresenta-se vantajosa em relação às demais técnicas por aumentar o número de mols de oxigênio na célula de pressão, permitindo a aceleração da reação em temperaturas menores (65), além do seu sinal não depender da presença de voláteis, pois os eventos medidos são aqueles acompanhados de variações entálpicas (eventos exotérmicos para a oxidação).

Devido a sua reprodutibilidade, as análises térmicas TG, DSC e PDSC vêm sendo largamente aplicadas na análise de óleos e gorduras comestíveis desde a década de 1970 (66). São técnicas bem mais amplas que o Rancimat, pois permitem a análise de praticamente todos os materiais (67).

Litwinienko et al. (68)(69)(70)(71) estudaram a cinética de oxidação de alguns ácidos graxos, ésteres etílicos e triacilglicerídeos, saturados e insaturados, aplicando a DSC não isotérmico e verificaram o aumento da energia de ativação com a diminuição do grau de insaturação das cadeias graxas, assim como a maior susceptibilidade de oxidação de ácidos graxos em relação aos ésteres. Nessa mesma linha (70), observou-se uma diminuição do OT

com o aumento do índice de peróxido, sendo possível descrever um modelo cinético simples de duas reações consecutivas com início auto-catalítico para o mecanismo da oxidação:



As análises por DSC podem ser realizadas tanto no modo isotérmico quanto dinâmico (aumentando a temperatura segundo uma programação pré-estabelecida), ou ainda variando a pressão de oxigênio (PDSC). Medidas a pressões elevadas são úteis por elevar a temperatura de vaporização de um material, e aumentar a taxa de reação. Quando os eventos exotérmicos são pouco distinguíveis ou mostram dois ou três picos, PDSC também é usado em detrimento ao DSC (5).

A presença de eventos oxidativos com conversão constante (por exemplo, temperatura ou tempo *onset* de oxidação) permite o uso de modelos cinéticos de oxidação por PDSC dinâmico e isotérmico (70). Nos estágios iniciais da oxidação de lipídeos, quando a pressão de O₂ excede 13 kPa, a taxa global de oxidação (v) pode ser descrita por uma cinética de primeira ordem (72):

$$v = k_p(R_i/2k_t)^{1/2}[LH] = k[LH] \quad (\text{Eq. 1})$$

onde R_i é a taxa de produção de radicais livres (iniciação), k_p é a taxa de propagação, k_t é a taxa de terminação e $[LH]$ é a concentração de lipídeos. O calor envolvido na oxidação lipídica é a soma do conjunto de reações que ocorrem no processo a uma determinada temperatura. Assumindo um processo de primeira ordem global, o calor envolvido (H) no tempo t é proporcional à quantidade de substrato que reagiu e a seguinte equação cinética é obtida (72):

$$\frac{1}{H} \frac{dH}{dT} = Z e^{-E_a/RT} \left(\frac{H_T - H}{H_T} \right) = \frac{d\alpha}{dt} = Z e^{-E_a/RT} (1 - \alpha) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde H_T é o calor total envolvido, T é a temperatura absoluta e $\alpha = H/H_T$ é o grau de conversão. Essa reação é bem conhecida em cinética química como equação de primeira ordem na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde k é a constante de Arrhenius:

$$k = Z e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. 4})$$

Um dos métodos mais empregados na determinação dos parâmetros cinéticos da autooxidação de lipídeos é o método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (73)(74). Esse método é não-isotérmico, sendo a temperatura aumentada a uma taxa linear $\beta = dT/dt$. Os pontos de *onset* (T_{onset}) e de pico máximo (T_p) do primeiro evento de oxidação são os pontos de grau de conversão constante. No método OFW a introdução de β na Eq.(2) e combinação com Eq.(4), T_{onset} e T_p obtidas em várias varreduras no P(DSC) (cada varredura com diferentes β , onde $1 \leq \beta \leq 20$ K/min) pode ser usada para a determinação dos parâmetros cinéticos da equação.

As análises de PDSC no modo isotérmico também podem ser aplicadas na determinação dos parâmetros cinéticos, como descrito recentemente (75), e tem-se mostrado correlacionado com o método OFW (70).

3.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL

3.5.1. Introdução

A Química Computacional tem se tornado bastante popular nas últimas décadas (76). Dentre os fatores que favoreceram a sua disseminação, podem ser citados: (i) o desenvolvimento de novos processadores com alto desempenho e baixo custo; (ii) a popularização de pacotes computacionais de química teórica, como por exemplo, os programas Gaussian (77), GAMESS (78), Mopac (79) e HyperChem (80); (iii) a implementação de algoritmos matemáticos e métodos teóricos mais eficientes; (iv) e equipamentos (computadores e periféricos) com melhor desempenho em processamento e transmissão de dados.

A aplicação da mecânica quântica na química orgânica é marcada pelo modelo de elétrons π de Hückel em meados de 1930 (81)(82). Tratamentos mecânicos-quânticos aproximados para moléculas orgânicas continuaram pelas décadas seguintes, mas apenas na década de 1970 iniciou-se a aplicação de abordagens *Ab initio*, tais como a Teoria de Hartree-

Fock, florescendo na década seguinte com o desenvolvimento de novos códigos computacionais.

Os cálculos teóricos permitem prever com exatidão a geometria molecular de equilíbrio, estados de transição e intermediários de reação, energia total e eletrônica, barreiras rotacionais de energias, frequências vibracionais, espectros de ultravioleta, ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética de spin, orbitais moleculares, momento de dipolo, hiperpolarizabilidades, potencial de ionização, afinidade eletrônica, enfim, inúmeras propriedades moleculares de interesse principalmente quando dados experimentais não podem ser obtidos, ou são questionáveis por alguma falha ou limitação instrumental.

A química de combustíveis, com ênfase na área de termoquímica, vem servindo de objeto de estudo principalmente na previsão de produtos de pirólise e combustão (83). Uma série de artigos (10)(25) tem avaliado a peroxidação de PUFAs, FAMES e suas isomerizações aplicando métodos *Ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade, obtendo boa correlação com dados experimentais. No entanto, diversos processos radicalares referentes à auto-oxidação de cadeias graxas não convencionais, como o ricinoleato, têm sido negligenciados. A aplicação da Química Computacional no estudo desses sistemas permite a simulação da oxidação em sítios de difícil acesso na prática.

Nas seções seguintes serão descritos os princípios da Química Quântica, suas aproximações e métodos de Química Computacional utilizados nesse trabalho. Uma boa revisão sobre esses temas pode ser encontrada nos livros do Levine (84), Grinter (85), Luís Alcácer (86), Cramer (87), Foresman (88), Rogers (89) e Morgon-Coutinho (90).

3.5.2. Equação de Schrödinger

Para descrever o estado de um sistema em mecânica quântica, Erwin Schrödinger (1887-1961) (91) postulou a existência de uma função de estado Ψ , que varia com a posição das partículas (q) e o tempo (t), denotada por $\Psi(q,t)$.

A função de estado contém toda a informação que é possível conhecer acerca do sistema. Para um sistema de uma só partícula de massa m , a equação de Schrödinger dependente do tempo é expressa como (Eq.5):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(q, t)}{\partial q^2} + V(q, t) \Psi(q, t) \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, $\hbar \equiv h / 2\pi$, $i = \sqrt{-1}$, $\Psi(q, t)$ é a função de onda ou função de estado do sistema, q são as coordenadas espaciais da partícula, t é a coordenada temporal, e $V(q, t)$ é a função de energia potencial do sistema.

Para cálculos de estados estacionários, a química quântica requer a solução da equação de Schrödinger independente do tempo (Eq. 6), obtida fazendo a separação das variáveis como $\Psi(q, t) = f(t)\Psi(q)$.

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i) \quad (\text{Eq. 6})$$

Na Eq.6, \hat{H} é o operador Hamiltoniano (que contém os operadores que descrevem a energia cinética e potencial do sistema), $\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i)$ é a função de onda para todos os núcleos e elétrons com posição \mathbf{R} e \mathbf{r} , respectivamente, e E é a energia associada com essa função de onda.

Para os sistemas moleculares de interesse em química orgânica, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, sendo necessárias aproximações para o tratamento matemático e computacional, descritos brevemente nas próximas seções.

3.5.2.1. Aproximações da Equação de Schrödinger e o Método de Hartree-Fock

Para moléculas que contêm somente elementos do primeiro e segundo período da tabela periódica um tratamento relativístico é desnecessário¹. Uma aproximação comum para a correção do efeito relativístico é utilizar um campo efetivo para os núcleos associados com átomos pesados. Além disso, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) o movimento dos elétrons pode ser desacoplado do movimento nuclear² permitindo tratar separadamente os termos de energia cinética e repulsão entre os núcleos. Em unidades

¹ Correções relativísticas são necessárias quando partículas se aproximam da velocidade da luz. Elétrons próximos de núcleos pesados aproximam-se dessa velocidade.

² $\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i) = \Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\alpha) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i)$

atômicas³ esse Hamiltoniano eletrônico para uma molécula de N elétrons e M núcleos (de carga Z_e) é escrito de acordo com a Eq.7.

$$H_{ele} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_i^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde \mathbf{r} e \mathbf{R} são as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente, e ∇^2 é o Laplaciano $[\nabla^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})]$, em coordenadas cartesianas]. O termo T é o operador da energia cinética dos N elétrons; V_{ne} é o operador energia potencial da interação (atrativa) núcleo-elétron; e o terceiro termo é o operador energia potencial da interação (repulsiva) elétron-elétron.

A Eq.6 pode então ser reescrita como (Eq.8):

$$H_{ele}\psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele}\psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{Eq. 8})$$

A resolução da Eq.8 fornece a energia eletrônica (E_{ele}) e a função de onda eletrônica ψ_{ele} , que dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total (E_{tot}) é, então, dada pela soma de E_{ele} com o termo da repulsão nuclear (E_{RN}), Eq.9:

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} = E_{ele} + E_{RN} \quad (\text{Eq. 9})$$

Como essa expressão é relativa à configuração de núcleos fixos, e E_{ele} depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, a energia total descreve a variação da energia da molécula em função de \mathbf{R} . Assim, a $E_{tot}[\mathbf{R}]$ pode ser minimizada para obter a configuração geométrica da molécula, permitindo a construção de superfícies de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*). É importante reconhecer que o conceito de superfície de energia potencial baseia-se na validade da ABO. Nesses casos pode-se falar em estados de transição e mínimos locais, que são pontos críticos da PES.

³ Nesse sistema de unidades a carga do elétron, massa do elétron, \hbar (constante de Planck dividida por 2π) e $1/(4\pi\epsilon_0)$ possuem valor unitário.

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer não é possível resolver analiticamente a equação de Schrödinger com o Hamiltoniano da Eq.7 para sistemas polieletrônicos, principalmente devido ao termo V_{ee} . Hartree (92) propôs então a idéia, remanescente da separação de variáveis usada na ABO, que a função de onda eletrônica pode ser separada em um produto de funções que dependem apenas de um elétron (Eq.10).

$$\psi_{ele}(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i^{mono}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{Eq. 10})$$

Entretanto, o produto de Hartree não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli. Para corrigir essa falha, Fock (93) propôs que ψ_{ele} fosse escrita como determinante de Slater (Eq.11).

$$\psi_{ele}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(\mathbf{x}_1) & \chi_b(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_a(\mathbf{x}_2) & \chi_b(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(\mathbf{x}_N) & \chi_b(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde $1/\sqrt{N!}$ é um termo de normalização e $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron. Se considerarmos também as componentes de *spin*, $\sigma_i(\boldsymbol{\omega}) = \alpha$ ou β , podemos definir funções $\chi_i(\mathbf{x})$ (denominados *spin-orbitais*) como o produto (Eq. 12):

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\sigma_i(\boldsymbol{\omega}) \quad (\text{Eq. 12})$$

Com a aplicação do determinante de Slater é garantida a indistinguibilidade para sistemas de férmions e a antissimetria (a troca de coordenadas de dois elétrons leva a mudança de sinal da função de onda) Eq.13.

$$\psi(\dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) = -\psi(\dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots) \quad (\text{Eq. 13})$$

Consideremos então que a função de onda é um determinante de Slater e procuremos uma expressão para o valor esperado da energia $\langle E \rangle$. Para o estado fundamental seria (Eq.14),

baseado na notação de Dirac (onde $\langle a|$ é o vetor *bra* e $|a\rangle$ é o vetor de estado *ket*), em que $d\tau$ é o elemento de volume nas coordenadas de espaço e spin de todos os elétrons.

$$\langle E_0 \rangle = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \int \psi_0^* H \psi_0 d\tau \quad (\text{Eq. 14})$$

Para calcular o valor esperado de energia, o Hamiltoniano da Eq.7 é separado em dois operadores (Eq.15): um operador de um elétron (O_1), dado pela soma do operador monoelétrônico h_i ; e outro de dois elétrons (O_2) correspondente a interação elétron-elétron.

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_i^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} = O_1 + O_2 \quad (\text{Eq. 15})$$

$$h_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA} - \mathbf{R}_A|} \quad (\text{Eq. 16})$$

Para encontrar o valor de $\langle E_{ele} \rangle$, devemos encontrar o valor médio dos operadores O_1 e O_2 .

Definindo a notação: $\langle a|h|a\rangle = \langle \chi_a|h|\chi_a\rangle = \langle \chi_a(\mathbf{x}_1)|h(1)|\chi_a(\mathbf{x}_1)\rangle$, e tomando $h(1) = h(2) = \dots = h(N)$ uma vez que os elétrons são indistinguíveis, temos para o valor esperado do operador O_1 (Eq.17).

$$\langle \psi_{ele} | O_1 | \psi_{ele} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a|h|a\rangle \quad (\text{Eq. 17})$$

Para a integral de dois elétrons, O_2 , temos que (Eq.18 e 19):

$$\langle \psi_{ele} | O_2 | \psi_{ele} \rangle = \left\langle \psi_{ele} \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right| \psi_{ele} \right\rangle; \text{ onde } |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i| = r_{ik} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\left\langle \psi_{ele} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{ele} \right\rangle = \left\langle \psi_{ele} \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \psi_{ele} \right\rangle = \dots \quad (\text{Eq. 19})$$

Tomando a notação abaixo (Eq.20), podemos escrever o valor médio de O_2 na Eq.21.

$$\langle ab|cd\rangle = \left\langle \chi_a(i)\chi_b(k) \left| \frac{1}{r_{ik}} \right| \chi_c(i)\chi_d(k) \right\rangle \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\langle \psi_{ele}|O_2|\psi_{ele}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (\text{Eq. 21})$$

O valor esperado de H_{ele} (Eq.22) é, portanto, obtido pela soma das Eq.17 e 21.

$$\langle \psi_{ele}|H_{ele}|\psi_{ele}\rangle = \sum_{i=1}^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (\text{Eq. 22})$$

Obtida a Eq.22, a idéia do método de Hartree-Fock é combinar o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular multieletrônico é um determinante de Slater.

Segundo o teorema variacional, $\langle \psi_{ele}|H_{ele}|\psi_{ele}\rangle \geq E_{exata}$. Assim, o passo seguinte consiste em minimizar o funcional $E[\chi]$ dado na Eq.23, sob a restrição (vínculo) de que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais, ou seja, $\langle \chi_a|\chi_b\rangle - \delta_{ab} = 0$.⁴

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a|h|\chi_a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a\chi_b|\chi_a\chi_b\rangle - \langle \chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a\rangle) \quad (\text{Eq. 23})$$

Problemas desse tipo, com condições de vínculo, podem ser resolvidos utilizando-se a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, buscando as soluções que minimizam o funcional associado $\tilde{E}[\chi]$ (Eq.24), onde $\langle \chi_a|\chi_b\rangle$ é a integral de sobreposição entre os spin-orbitais e λ é o multiplicador de Lagrange.

$$\tilde{E}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \lambda_{a,b} (\langle \chi_a|\chi_b\rangle - \delta_{a,b}) \quad (\text{Eq. 24})$$

⁴ δ_{ab} é o delta de Kronecker ($\delta_{ab} = 0 \forall a \neq b, \delta_{ab} = 1 \forall a = b$)

Através da minimização do funcional $\tilde{E}[\chi]$ é obtida a Eq.25, onde o termo entre chaves é o operador de Fock (\mathcal{F}). Os termos J e K são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, mostrados nas Eq.26 e 27.

$$\left\{ h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_b \lambda_{a,b} \chi_a(1) \quad (\text{Eq. 25})$$

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (\text{Eq. 26})$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \quad (\text{Eq. 27})$$

Para o caso geral, de um sistema de N elétrons e M núcleos e notando que o somatório deve estender-se a todos os spin-orbitais ocupadas (*sooc*) temos, para o operador de Fock (Eq.28):

$$\mathcal{F} = h + \sum_k^{sooc} (J_k - K_k) \quad (\text{Eq. 28})$$

O conjunto particular de orbitais de um elétron $\{\chi'_i\}$ obtidos por uma transformação unitária (94) são chamados de orbitais canônicos, o que permite escrever a equação de autovalor de Hartree-Fock como (Eq.29):

$$\mathcal{F}\chi_i(x) = \varepsilon_i\chi_i(x), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 29})$$

onde ε_i é a energia do i -ésimo orbital molecular, obtida da diagonalização dos multiplicadores de Lagrange (λ). Existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Sendo assim, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada (solução iterativa), ou seja, é fornecido um conjunto inicial de orbitais que são melhorados a cada ciclo iterativo até a convergência, resultando num processo chamado de campo auto-consistente (SCF – *Self-consistent Field*).

As energias orbitais são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron (aquele para o qual a equação está sendo resolvida) e todos os demais. Para compensar a contagem dupla, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser

subtraída, de modo que a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais. A relação entre os autovalores ε_i com a energia total é dada por (Eq.30):

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ik} (J_{ik} - K_{ik}) \quad (\text{Eq. 30})$$

A equação de HF pode ser numericamente resolvida para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores esse tipo de solução não é viável. A fim de tratar esses sistemas, em 1951 foi proposto independentemente por Roothaan (95) e Hall (96) que a parte espacial dos spin-orbitais moleculares poderia ser expandida como uma combinação linear em termos de um conjunto de funções-base conhecidas (orbitais atômicos). Esse tratamento ficou conhecido como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

O procedimento matricial leva à equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall (95) (96) no caso RHF (*Restricted Hartree-Fock*), ou às equações de Pople-Nesbet (97) no caso UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*).

Se a molécula possuir camadas incompletas, como em radicais livres, é necessário usar a versão não-restrita do método de Hartree-Fock, segundo a qual a energia deve ser calculada considerando todos os spin-orbitais ocupados com um único elétron. Se a molécula possuir todas as camadas completas, o estado é singleto e os orbitais (espaciais) estão ocupadas com dois elétrons de spins opostos. Neste caso pode usar-se a versão restrita do método de Hartree-Fock. Nas Eq.31 e 32 são mostradas as energias para as versões UHF e RHF, respectivamente, onde *sooc* são os spin-orbitais ocupados (com um elétron) e *odoc* são os orbitais espaciais duplamente ocupados.

$$E^{UHF} = \sum_{a=1}^{sooc} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^{sooc} (J_{ab} - K_{ab}) \quad (\text{Eq. 31})$$

$$E^{RHF} = 2 \sum_{a=1}^{odoc} h_{aa} + \sum_{a,b=1}^{odoc} (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (\text{Eq. 32})$$

O lado negativo do método UHF é que a função de onda não-restrita usualmente não é autofunção do operador \hat{S}^2 . Como \hat{H} e \hat{S}^2 comutam, a função de onda correta deve ser uma

autofunção de ambos os operadores. A função de onda UHF é tipicamente contaminada com altos estados de spin⁵ (98). Esse problema não ocorre no método RHF.

Apesar das limitações, o método HF é o ponto de partida central para muitos dos métodos *ab initio* de cálculos em química quântica. A limitação inicial do método HF consiste em descrever o sistema molecular por um único determinante de Slater. O uso do campo médio ao descrever as funções de onda de um elétron faz com que a correlação eletrônica seja desprezada⁶.

Na próxima seção será descrito o uso das funções de base utilizadas na expansão dos orbitais atômicos e moleculares pelo procedimento de Hartree-Fock-Hoothaan-Hall.

3.5.3. Funções de base

O princípio variacional garante que se fosse usado um conjunto completo de orbitais atômicos a energia obtida com o método HF-SCF seria a menor possível para o método. Essa é a energia limite de Hartree-Fock, E_{HF} ⁷.

Uma vez que o conjunto infinito de funções de base é impraticável, um truncamento é realizado na expansão. Além do truncamento, a escolha dos orbitais atômicos define o conjunto de funções de base. Um ponto de partida natural é considerar as funções atômicas a partir da solução exata da equação de Schrödinger para o átomo hidrogenóide. No entanto, é possível utilizar funções que se assemelham à do átomo hidrogenóide e são mais facilmente resolvidas. De maneira prática, Slater (99) e Zener (100) em 1930 propuseram orbitais na forma (Eq.33):

$$\phi^{STO} \propto e^{-\zeta r} \quad (\text{Eq. 33})$$

onde ζ é um parâmetro ajustável. Funções desse tipo são chamadas de orbitais do tipo Slater (STO – *Slater-Type Orbitals*). Conceitualmente, a base STO é simples, uma vez que imita a solução exata para um átomo hidrogenóide.

⁵ Um procedimento chamado Projeção de Spin pode ser usado para remover a contaminação de spin da função de onda UHF. No entanto seu resultado é multideterminantal, o que torna difícil a otimização de geometria.

⁶ A energia de correlação eletrônica (E_{corr}) é definida como sendo a diferença entre a energia exata do Hamiltoniano não relativístico (E_{exata}) e a energia limite de Hartree-Fock (E_{HF}). Assim, $E_{corr} = E_{EXATA} - E_{HF}$

⁷ Essa não é a energia da molécula, uma vez que o método HF negligencia a correlação eletrônica.

O valor de ζ para cada STO para um dado elemento é determinado minimizando a energia atômica em relação a ζ . Esses valores são usados para cada átomo, independentemente do ambiente molecular. No entanto, as funções STOs têm sérios inconvenientes computacionais. Enquanto que integrais de dois centros, como $\langle a|\hat{h}|b\rangle$, podem ser calculadas analiticamente, as integrais de repulsão de quatro centros $\langle ac|1/r|bd\rangle$ não podem se ϕ^{STO} forem usadas. Esse fato, conhecido como “o pesadelo das integrais” exclui o uso de ϕ^{STO} no cálculo *ab initio* de grandes moléculas (101).

Um passo importante para superar essas dificuldades e que revolucionou a química quântica computacional foi a introdução dos orbitais do tipo Gaussiana (GTO – *Gaussian-Type Orbitals*) (Eq.34) (87).

$$\phi^{GTO}(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\phi^{GTO} \propto e^{-\alpha r^2} \quad (\text{Eq. 35})$$

onde α é o expoente que controla o alcance espacial, e i, j, k são números inteiros que indicam a natureza do orbital. Embora ϕ^{GTO} não produza as condições atômicas exatamente, são computacionalmente mais eficientes que ϕ^{STO} e podem ser calculadas analiticamente (102). A desvantagem de funções GTO consiste no rápido decaimento exponencial ($-\alpha r^2$), enquanto todos os orbitais atômicos hidrogenóides têm um decaimento em $(-\alpha r)$, e no fato de serem diferenciáveis no núcleo ($r = 0$), enquanto funções hidrogenóides possuem uma cúspide nesse ponto.

Para corrigir o comportamento angular das funções GTOs, elas podem ser linearmente combinadas a fim de se aproximarem das STOs. A função resultante é chamada de GTO contraída, CGTO (Eq.36).

$$\phi^{CGTO} := \phi^{GTO} = \sum_{a=1}^M c_a \phi^{GTO} \quad (\text{Eq. 36})$$

onde c_a é escolhido de forma a otimizar a forma do orbital. Na Fig 14 é mostrado um exemplo de funções GTOs primitivas compondo uma CGTO e sua aproximação com a STO. Funções CGTO também podem ser resolvidas analiticamente para integrais de repulsão. A

representação das CGTOs é dada por STO-mG, e significa: “*Orbital STO aproximado por m Gaussianas*”. O aumento de m naturalmente acarreta no aumento do custo computacional.

O conjunto de base mínimo é designado por *Single- ζ* , em referência ao fato de que cada função de base é usada para se aproximar de um único STO, que é definido pelo expoente ζ . Analogamente, o conjunto de base com duas, três ou mais funções para cada orbital atômico é chamado de *Double- ζ* , *Triple- ζ* e *Multiple- ζ* , respectivamente.

Sabendo que os orbitais de caroço nos átomos são pouco afetados quando ocorrem as ligações químicas, e que, por outro lado os orbitais de valência variam amplamente em função das ligações químicas, do ponto de vista químico e computacional foram desenvolvidas por Pople et al. (103)(104)(105)(106)(107)(108) as chamadas bases de valência desdobradas (“*split-valence*” ou “*valence-multiple- ζ* ”), onde os orbitais de caroço continuam a ser representados por funções de base contraídas, enquanto os orbitais de valência são separados em valência interna e valência externa.

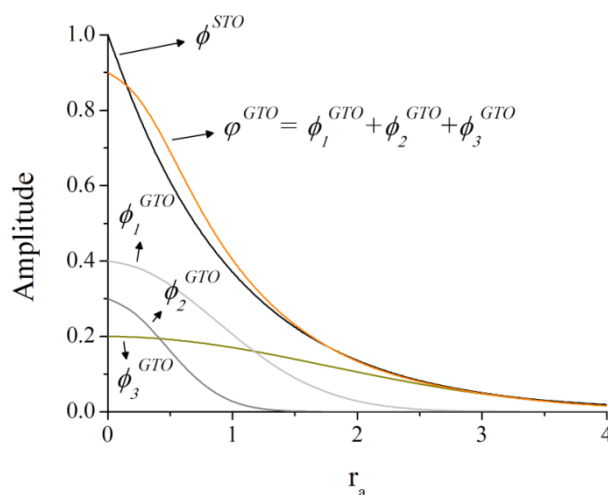


Figura 14: A combinação linear de GTOs primitivas permite a aproximação de STOs.

A fim de melhorar a descrição do conjunto de base, funções auxiliares (de polarização e difusas) podem ser adicionadas. As funções de polarização são funções com um nó adicional, o que proporciona maior flexibilidade e melhor representação das ligações químicas. Para descrever ânions, interações intermoleculares, estados excitados, enfim, sistemas moleculares com elétrons fracamente ligados, há a necessidade de inclusão de funções difusas.

Entre os conjuntos de funções de base de valência desdobrada mais amplamente usados estão as de Pople, que incluem por exemplo 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G e 6-311G. A

notação geral para esse tipo de conjunto de funções de base é $k-nlm++G^{**}$ ou $k-nlm++G(idf,jpf)$, onde:

- k → GTOs primitivas para os elétrons de caroço;
- n → GTOs primitivas para orbitais de valência interna;
- l → GTOs primitivas para orbitais de valência média;
- m → GTOs primitivas para orbitais de valência externa;
- $*$ → uma função de polarização d adicionada aos átomos pesados ($Z > 2$);
- $**$ → uma função de polarização d adicionada aos átomos pesados e uma função de polarização p adicionadas em átomos de H e He;
- $+$ → uma função difusa p adicionada aos átomos pesados;
- $++$ → uma função difusa p adicionada aos átomos pesados e uma função difusa s adicionadas em átomos de H e He;
- idf → id e $1f$ funções de polarização adicionadas aos átomos pesados;
- idf, jpd → id e $1f$ funções de polarização adicionadas aos átomos pesados e jp e $1d$ funções de polarização adicionadas em átomos de H e He.

Se existem dois ou três dígitos à direita do hífen significa que é uma base *Double- ζ* ou *Triple- ζ* , respectivamente.

3.5.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A idéia básica de que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} determina as propriedades no estado fundamental de um átomo, molécula ou cluster, remete aos trabalhos de Thomas (109), Fermi (110), Dirac (111) e Von Weiszäcker (112) em meados de 1920 e 1930 sobre gás de elétrons livres em sólidos para explicar a condução térmica elétrica. Uma das vantagens de se trabalhar com $\rho(\mathbf{r})$ provém do fato de que enquanto $\psi_{ele}(\mathbf{r})$ é dependente de $4N$ coordenadas ($3N$ de espaço e N de spin), a densidade eletrônica total é dependente apenas de três coordenadas espaciais (posições x , y e z)⁸.

⁸ Diferentemente da função de onda, a densidade eletrônica é uma observável mecânico-quântico (o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva) e pode ser medida experimentalmente, por exemplo, por difração de raios-X.

Os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) advêm dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) (113) de 1964, que provam que a energia de um sistema de N elétrons, no estado fundamental, é completamente determinada pela densidade eletrônica do sistema. A partir desse formalismo, conceitos importantes como potencial químico, maciez e dureza de ácidos e bases, eletronegatividade, índices de reatividade química, entre outros, podem ser definidos de maneira exata.

A grande vantagem da metodologia do funcional da densidade sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan) está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Nas derivações das equações do funcional da densidade, nenhum parâmetro em princípio necessita ser ajustado ou determinado empiricamente e sob esse aspecto a DFT pode ser considerada com uma teoria de natureza *ab initio* (76).

O desenvolvimento de métodos práticos baseados na DFT tornou-se significativo um ano após a publicação dos teoremas HK, com as equações de Kohn e Sham (114), conhecidas como equações Kohn-Sham (KS), tornando possível a implementação da DFT em programas de química computacional.

Nas seções seguintes serão apresentados os teoremas HK e as equações KS.

3.5.4.1. Teoremas Hohenberg-Kohn (HK)

- Primeiro teorema HK: *o potencial externo é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ além de uma constante aditiva.*

As consequências do primeiro teorema HK levam à demonstração de que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ determina o potencial externo $v(\mathbf{r})$ e o número de elétrons N do sistema (através da integração $\int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}}_1 = N$), e conseqüentemente, o Hamiltoniano do sistema e suas propriedades. Esquemáticamente, a interdependência dessas variáveis básicas é dada por (Fig 16):

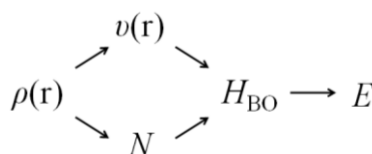


Figura 15: Interdependência das variáveis básicas da DFT

Para o caso mais simples de sistemas com N elétrons não-relativísticos, o Hamiltoniano escrito na aproximação de Born-Oppenheimer é dado, em unidades atômicas, como (Eq. 37):

$$H_{BO} = T + V + U \quad (\text{Eq. 37})$$

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2; \quad V = \sum_{i=1}^N v(r_i); \quad U = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Eq. 38})$$

sendo o potencial $v(r_i)$ dado pela (Eq.39):

$$v(r_i) = - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \quad (\text{Eq. 39})$$

Na Eq.37 os operadores T , V e U referem-se à energia cinética, potencial de atração elétron-núcleo e ao potencial de repulsão elétron-elétron, respectivamente.

Como $\rho(r)$ determina H_{BO} , que aplicado à equação de Schrödinger, $H_{BO}\Psi = E\Psi$, fornece a energia de um sistema, pelo teorema HK existe um único funcional, tal que (Eq. 40):

$$E_v[\rho(r)] = E \quad (\text{Eq. 40})$$

onde o índice v explicita a dependência com o potencial externo e E_{ele} é a energia eletrônica exata.

- Segundo teorema HK: *havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, $E_v[\tilde{\rho}(r)] \geq E_v[\rho] = E$.*

Assim, a densidade eletrônica obedece ao teorema variacional, ou seja, dada uma específica densidade eletrônica, a energia será maior ou igual à energia exata (Eq. 41).

$$E = E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}(r)] = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (\text{Eq. 41})$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (\text{Eq. 42})$$

onde $F_{HK}[\rho]$ (Eq. 42) é denominado funcional universal de ρ , que independe do potencial externo.

3.5.4.2. Método Kohn-Sham (KS)

As equações de Kohn-Sham são um proposta para a resolução dos cálculos do teorema HK. Para tanto, em 1965, Kohn e Sham (114) recorreram a um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistentes, que podem ser resolvidas por métodos iterativos semelhantes às equações de Hartree-Fock.

A fim de encontrar a energia via DFT, Kohn e Sham propuseram que o funcional tem a forma (Eq. 43):

$$E_v[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (\text{Eq. 43})$$

O primeiro termo da Eq.43 é definido como o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons “fictícios” que não interagem, cuja densidade é a mesma que a densidade de elétrons real, os verdadeiros elétrons que interagem. O segundo termo, $E_{XC}[\rho(r)]$, é chamado de funcional de troca-correlação, e é um termo abrangente para explicar todos os outros aspectos do sistema real, incluindo não só o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação) mas também a parte residual da energia cinética. Assim, partindo-se de um sistema de referência de N elétrons não-interagentes com um Hamiltoniano, que possui um potencial local efetivo $v_{ef}(r)$, é dado por (Eq. 44):

$$H^{KS} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h^{KS} \quad (\text{Eq. 44})$$

Os orbitais de Kohn-Sham, orbitais KS, são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron aplicando o operador h^{KS} , (Eq. 45):

$$h^{KS}\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (\text{Eq. 45})^9$$

A conexão entre o sistema hipotético e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo de forma que todas as densidades eletrônicas fisicamente aceitáveis para o sistema de elétrons não interagentes possam ser escritas como (Eq. 46):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (\text{Eq. 46})$$

A energia cinética é calculada precisamente por um procedimento auto-consistente conhecido com KS-SCF, *Kohn-Sham Self Consistent Field*, na qual o potencial efetivo depende da densidade eletrônica. O potencial efetivo é dado por (Eq.47):

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{XC}(r) \quad (\text{Eq. 47})$$

onde $v_{XC}(r)$ é o potencial de troca-correlação (Eq.48) definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação.

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{Eq. 48})$$

Se a energia de troca-correlação E_{XC} for ignorada, o conteúdo físico da DFT torna-se idêntica à aproximação de Hartree-Fock. As equações KS são em princípio exatas, e o único erro está associado às aproximações de E_{XC} , cuja forma exata não é conhecida, embora o primeiro teorema HK garanta a existência de um funcional exato da densidade eletrônica.

A energia do estado fundamental é, então, dada pela (Eq. 49):

⁹ Os orbitais KS não têm significado físico, sendo usados apenas como uma ferramenta para o cálculo da densidade eletrônica.

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r)v_{XC}(r)dr \quad (\text{Eq. 49})$$

3.5.5. Funcionais Híbridos

A qualidade dos resultados obtidos na DFT é função principalmente do tipo de potencial v_{XC} utilizado (76). A aproximação mais simples para v_{XC} , a aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*), foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo de 1965. A LDA está baseada no paradigma mais utilizado em Física do Estado Sólido, o gás homogêneo de elétrons.

No entanto, o funcional LDA apresenta sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como gás homogêneo. A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser mediada através do seu gradiente. É nesse princípio que se baseam várias aproximações da LDA, como a GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Em Química Quântica, para o estudo de moléculas em fase gasosa, os métodos mais utilizados atualmente são híbridos, contendo uma mistura de GGA com Hartree-Fock. Estes métodos híbridos têm uma exatidão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais da Química Quântica, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional.

Os funcionais híbridos de troca-correlação são construídos usualmente como uma combinação linear do funcional de troca exato de Hartree-Fock (E_X^{HF}) e funcionais de troca-correlação da densidade eletrônica. Os coeficientes da combinação linear são geralmente especificados por um ajuste das previsões dos funcionais para dados termoquímicos.

O funcional B3LYP (115)(116), que é um funcional híbrido GGA, é amplamente responsável por a DFT ter se tornado a ferramenta computacional mais popular em química computacional. O funcional B3LYP é dado pela (Eq.50):

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + 0.20(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + 0.72(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + 0.81(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (\text{Eq. 50})$$

E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são aproximações de gradiente generalizado: o funcional de troca Becke 88 (117) e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (116).

Destacam-se atualmente uma série de novos funcionais, denominados funcionais de Truhlar (118), corrigidos para uma série de parâmetros físico-químicos.

3.5.6. Energia de dissociação de ligação - BDE (*Bond Dissociation Energy*)

A energia de dissociação de ligação (BDE) é uma medida da força da ligação química, definida como a variação na entalpia em fase gasosa quando a ligação é clivada homoliticamente (Eq. 51), com reagentes e produtos a zero kelvin. BDE é geralmente tabelado em condições padrões, 298 K e 1 atm (119):



BDE pode ser obtida através do calor de formação ($\Delta_f H^\circ$) para cada espécie (Eq. 52), obtido experimentalmente ou por cálculos quânticos.

$$\text{BDE}(\text{R-X}) = \Delta_f H^\circ (\text{R-X}_{(g)} \rightarrow \text{R}^{\bullet}_{(g)} + \text{X}^{\bullet}_{(g)}) = [\Delta_f H^\circ (\text{R}^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ (\text{X}^{\bullet})] - \Delta_f H^\circ (\text{RX}) \quad (\text{Eq. 52})$$

Dentre os métodos experimentais para determinar BDE, podemos citar (120): espectrometria de massas, cinética de pirólise, fotólise por laser, calorimetria fotoacústica (121), entre outras.

Inúmeros métodos computacionais têm sido aplicados na determinação do BDE de compostos orgânicos, dentre eles o G3(MP2) (9) no estudo do efeito da hiperconjugação na estabilidade de radicais peróxidos, MP2 e QCISD (122) no estudo da estabilização de radicais por substituintes alquilas, CBS-QB3 (123) na rota de combustão de heterocíclicos substituídos, DFT (124) na geração de radicais em lipídeos, entre outros.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação das misturas

Os ésteres metílicos dos ácidos esteárico (S), oléico (O), linoléico (L) e ricinoléico (R) – todos com grau de pureza maior que 99,8 %, padrões Sigma-Aldrich – foram usados sem nenhuma manipulação adicional. Os compostos foram acondicionados em ampolas de vidro a -15 °C na ausência de luz até a sua utilização.

As misturas foram preparadas considerando a relação molar dos ésteres, de forma que as frações molares assumissem as proporções de 1:1, 1:1:4, 1:1:1 e 1:1:1:1. A fórmula geral para as misturas pode ser representada em termos dos coeficientes α , β , γ e δ ($S_\alpha O_\beta L_\gamma R_\delta$). Todas as misturas, suas notações e massa necessária para as análises (5 mg/análise) são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Misturas $S_\alpha O_\beta L_\gamma R_\delta$ e massa para cada componente utilizada nas análises.

Grupos	Fração Molar				Fórmula Geral	Massa por análise* (mg)			
	α	β	γ	δ	FAME	S	O	L	R
A	1	0	0	0	$S_1 O_0 L_0 R_0$	5.0	0.0	0.0	0.0
	0	1	0	0	$S_0 O_1 L_0 R_0$	0.0	5.0	0.0	0.0
	0	0	1	0	$S_0 O_0 L_1 R_0$	0.0	0.0	5.0	0.0
	0	0	0	1	$S_0 O_0 L_0 R_1$	0.0	0.0	0.0	5.0
B	2/3	1/6	1/6	0	$S_4 O_1 L_1 R_0$	3.3	0.8	0.8	0.0
	1/6	2/3	1/6	0	$S_1 O_4 L_1 R_0$	0.8	3.3	0.8	0.0
	1/6	1/6	2/3	0	$S_1 O_1 L_4 R_0$	0.8	0.8	3.3	0.0
	2/3	1/6	0	1/6	$S_4 O_1 L_0 R_1$	3.3	0.8	0.0	0.9
	1/6	2/3	0	1/6	$S_1 O_4 L_0 R_1$	0.8	3.3	0.0	0.9
	1/6	1/6	0	2/3	$S_1 O_1 L_0 R_4$	0.8	0.8	0.0	3.4
	2/3	0	1/6	1/6	$S_4 O_0 L_1 R_1$	3.3	0.0	0.8	0.9
	1/6	0	2/3	1/6	$S_1 O_0 L_4 R_1$	0.8	0.0	3.3	0.9
	1/6	0	1/6	2/3	$S_1 O_0 L_1 R_4$	0.8	0.0	0.8	3.4
	0	2/3	1/6	1/6	$S_0 O_4 L_1 R_1$	0.0	3.3	0.8	0.9
	0	1/6	2/3	1/6	$S_0 O_1 L_4 R_1$	0.0	0.8	3.3	0.9
	0	1/6	1/6	2/3	$S_0 O_1 L_1 R_4$	0.0	0.8	0.8	3.4
C	1/2	1/2	0	0	$S_1 O_1 L_0 R_0$	2.5	2.5	0.0	0.0
	1/2	0	1/2	0	$S_1 O_0 L_1 R_0$	2.5	0.0	2.5	0.0
	1/2	0	0	1/2	$S_1 O_0 L_0 R_1$	2.4	0.0	0.0	2.6
	0	1/2	1/2	0	$S_0 O_1 L_1 R_0$	0.0	2.5	2.5	0.0
	0	1/2	0	1/2	$S_0 O_1 L_0 R_1$	0.0	2.4	0.0	2.6
	0	0	1/2	1/2	$S_0 O_0 L_1 R_1$	0.0	0.0	2.4	2.6

D	1/3	1/3	1/3	0	S ₁ O ₁ L ₁ R ₀	1.7	1.7	1.7	0.0
	1/3	1/3	0	1/3	S ₁ O ₁ L ₀ R ₁	1.6	1.6	0.0	1.7
	1/3	0	1/3	1/3	S ₁ O ₀ L ₁ R ₁	1.6	0.0	1.6	1.7
	0	1/3	1/3	1/3	S ₀ O ₁ L ₁ R ₁	0.0	1.6	1.6	1.7
E	1/4	1/4	1/4	1/4	S ₁ O ₁ L ₁ R ₁	1.2	1.2	1.2	1.3

* os valores para a massa foram arredondados para uma casa decimal, de acordo com a precisão da balança.

As amostras foram divididas em cinco grupos nomeados de **A** a **E**, de forma que o grupo **A** contém os quatro padrões não misturados; o grupo **B** contém doze misturas ternárias na proporção de 1:1:4 (mol/mol/mol); o grupo **C** contém seis misturas binárias 1:1 (mol/mol); no grupo **D** estão quatro misturas ternárias 1:1:1 (mol/mol/mol); e o grupo **E** contém uma mistura quaternária 1:1:1:1 (mol/mol/mol/mol).

4.2. Análises termogravimétricas e termoxidativas

Uma vez divididas as amostras em padrões de FAME e suas misturas, as mesmas foram submetidas a diferentes rotas para análises termogravimétricas e termo-oxidativas (Figura 16).

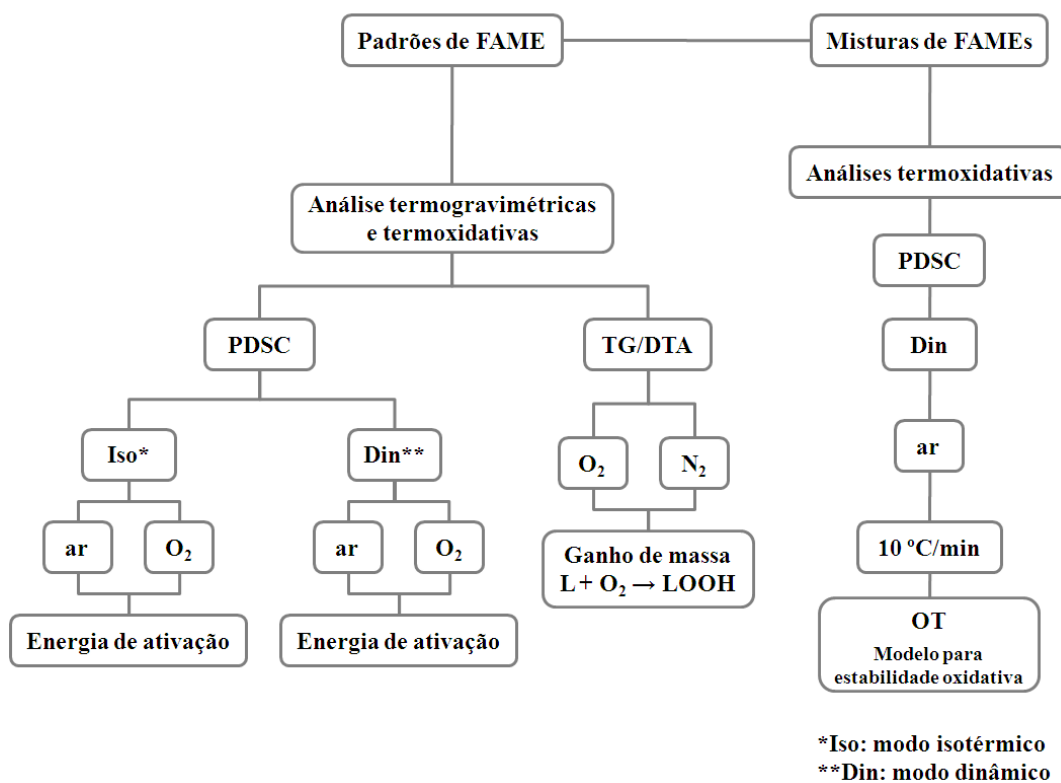


Figura 16: Fluxograma das análises termogravimétricas e termoxidativas.

Os padrões foram submetidos a análises em PDSC nos métodos isotérmico e dinâmico, ambos em atmosfera de ar sintético e oxigênio, a fim de determinar a energia de ativação dos processos oxidativos. Ainda para os padrões de FAME foi investigado o perfil termogravimétrico por TG/DTA em atmosferas de O₂, a fim de verificar o ganho de massa decorrente da peroxidação, e em atmosfera de N₂ para verificação de eventos não oxidativos que possam mascarar os eventos em atmosfera oxidante pela sobreposição de eventos.

Para as misturas, foram realizadas apenas análises termoxidativas no PDSC utilizando atmosfera de ar sintético no modo dinâmico em uma única razão de aquecimento, 10 °C/min. O valor da temperatura de oxidação (OT – *Oxidative Temperature*) foi usada como variável dependente para a função resposta para a formulação do modelo de estabilidade oxidativa, descrito mais adiante na seção 4.4.

A escolha de duas atmosferas oxidantes para análise da estabilidade termoxidativa torna possível avaliar a sua influencia no tempo e custo de análise, e a comparação com demais técnicas de ensaio acelerado.

4.2.1. Análises termo-oxidativas por PDSC

Todas as medidas de PDSC foram realizadas usando um calorímetro exploratório diferencial *DSC Q1000*, calibrado com índio ultra-puro e acoplado à célula de pressão.

Para a determinação da OT, as amostras ($5,0 \pm 0,1$ mg) foram colocadas em cadinhos abertos de platina sob atmosfera de ar sintético ou O₂ na pressão inicial de 1400 kPa, razão de aquecimento linear de 5, 7.5, 10, 12.5, 15 e 20 °C min⁻¹ para os padrões de FAME, e 10 °C min⁻¹ para as misturas, no intervalo de temperatura de 25 a 500 °C. *TA Instruments software* foi usado para coleta e análise dos dados. Para determinar a energia de ativação e parâmetros cinéticos da oxidação térmica dos FAMEs S₁O₀L₀R₀, S₀O₁L₀R₀, S₀O₀L₁R₀ e S₀O₀L₀R₁, valores do ponto extrapolado de *onset* do processo exotérmico obtidos a diferentes taxas de aquecimento lineares ($\beta = dT/d\tau$) foram aplicados na Eq. 53, segundo o método de Ozawa-Flynn-Wall (73)(74). A temperatura escolhida no ponto em que o grau de conversão (α) é tido constante é o OT.

$$\log\beta = a(OT)^{-1} + b \quad (\text{Eq. 53})$$

onde um gráfico de $\log\beta$ versus $1/OT$ é feito para obtenção dos parâmetros $a = -0,4567(E/R)$ e $b = -2,315 + \log(ZE_a/R)$, onde Z é o fator pré-exponencial, E_a ($E_a = -2.19R d\log\beta/dT^{-1}$) é a energia de ativação e R é a constante dos gases ideais. A constante de reação é obtida a partir da equação de Arrhenius: (Eq. 54).

$$k(T) = Z \exp(-E/RT) \quad (\text{Eq. 54})$$

O HPOIT (*High Pressure Oxidation Induction Time*) foi determinado como uma função do tempo decorrido a partir do início do aquecimento (t_0) na temperatura isoterma (T) até o tempo *onset* do primeiro sinal exotérmico (t_{onset}). As curvas isotermas foram obtidas no mesmo equipamento descrito anteriormente, mesmo cadinho e mesma massa. Para os padrões de FAME, as análises foram conduzidas sob atmosfera de ar sintético e O_2 nas temperaturas de 170, 175, 180, 185 e 190 para o $S_0O_0L_0R_1$; 80, 85, 90, 95 e 100 para o $S_0O_0L_1R_0$; 110, 115, 120, 125 e 130 para o $S_0O_1L_0R_0$ e $S_0O_0L_0R_1$.

O efeito da temperatura na taxa de oxidação dos lipídeos foi encontrado aplicando a equação de Arrhenius, na qual a constante de reação ($k \equiv 1/\text{HPOIT}$) é uma função da temperatura isoterma da análise (75) (Eq. 55).

$$\ln(k) = \ln\left(\frac{1}{\text{HPOIT}}\right) = \left[\left(\frac{-E}{R}\right)\frac{1}{T}\right] + \ln Z \quad (\text{Eq. 55})$$

Os parâmetros cinéticos E_a e Z foram determinados a partir da inclinação e intercepto, respectivamente, da equação gerada da regressão linear de $\ln(1/\text{HPOIT})$ versus $1/T$.

Ainda na análise isotérmica, a entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) de ativação foram determinadas pela regressão linear de $\ln(k/T)$ versus $1/T$ aplicando a equação derivada a partir da teoria do complexo ativado (125), (Eq. 56):

$$\ln(k/T) = \left[\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)\right] - \left[\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)\frac{1}{T}\right] + \ln A \quad (\text{Eq. 56})$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann e h é a constante de Planck.

4.2.2. Análises termogravimétricas (TG/DTA)

As análises termogravimétricas TG/DTA foram realizadas usando um equipamento *DTG-60/60H Shimadzu*, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 25 a 70°C e na razão de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 70°C a 250°C , em atmosferas de O_2 e N_2 . As amostras com massa de $5,0 \pm 0,1\text{ mg}$ foram colocadas em cadinho aberto de platina.

4.3. Cálculos Computacionais

Foi simulada a primeira etapa da auto-oxidação das cadeias graxas $\text{C}_{18:0}$, $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$ e $\text{C}_{18:1\text{OH}}$, que consiste na abstração de um hidrogênio via clivagem homolítica por um radical R_1 gerando o radical graxo R_2 mais R_1H . Para diminuir o custo computacional, as moléculas dos FAMES foram reduzidas a sistemas com sete átomos de carbono de forma que fossem mantidas as porções relativas aos sítios de oxidação adjacentes às insaturações (Fig.17).

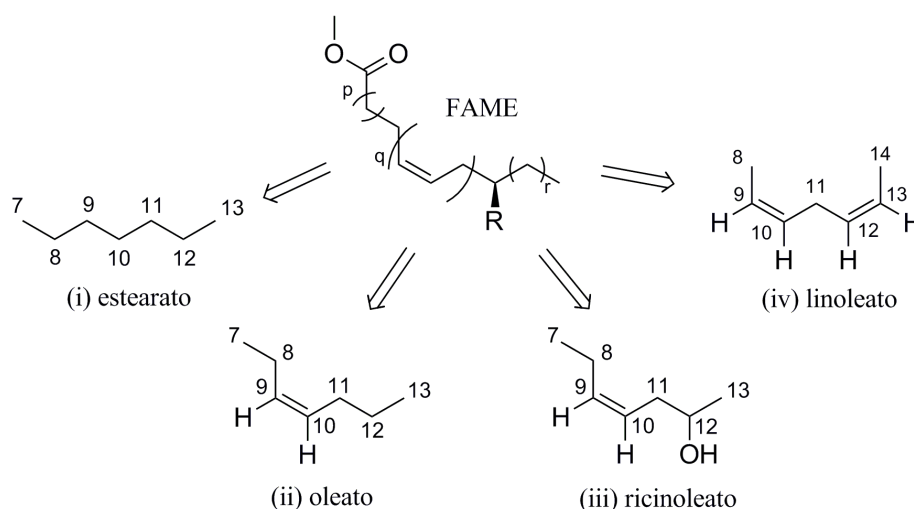


Figura 17: Equivalentes utilizados na simulação dos processos oxidativos; p , q e r variam conforme o FAME, assim como R .

As moléculas modelo foram: *n*-heptano para o estearato, (*Z*)-hept-3-eno para o oleato, (*R,Z*)-hept-4-eno-2-ol para o ricinoleato e (*Z,Z*)-hept-2,5-dieno para o linoleato. Para fins didáticos, consideramos para os modelos a numeração equivalente à dos FAMES (Fig. 18).

Os processos radiculares envolvendo a função éster não foram consideradas nesse trabalho, por esse grupo funcional não exercer grandes efeitos no sítio de oxidação (10).

Todos os cálculos foram realizados simulando a fase gasosa, 298.15 K e 1 atm. Uma vez que a constante dielétrica de sistemas lipídicos é muito baixa (126) não foi implementado o efeito do solvente nos cálculos.

O sítio de abstração da cadeia **i** foi a posição 10, para manter a simetria do sistema radicalar formado. Na cadeia **ii**, os dois sítios considerados foram na posição 8 e 11. Quatro radicais foram simulados na cadeia **iii**, sendo as posições 8, 11, 12 e H da hidroxila os sítios de abstração. Na cadeia **iv**, considerou-se apenas o sítio na posição 11. Os sítios de oxidação de todas as cadeias podem ser vistas na Figura 18, com seus respectivos radicais.

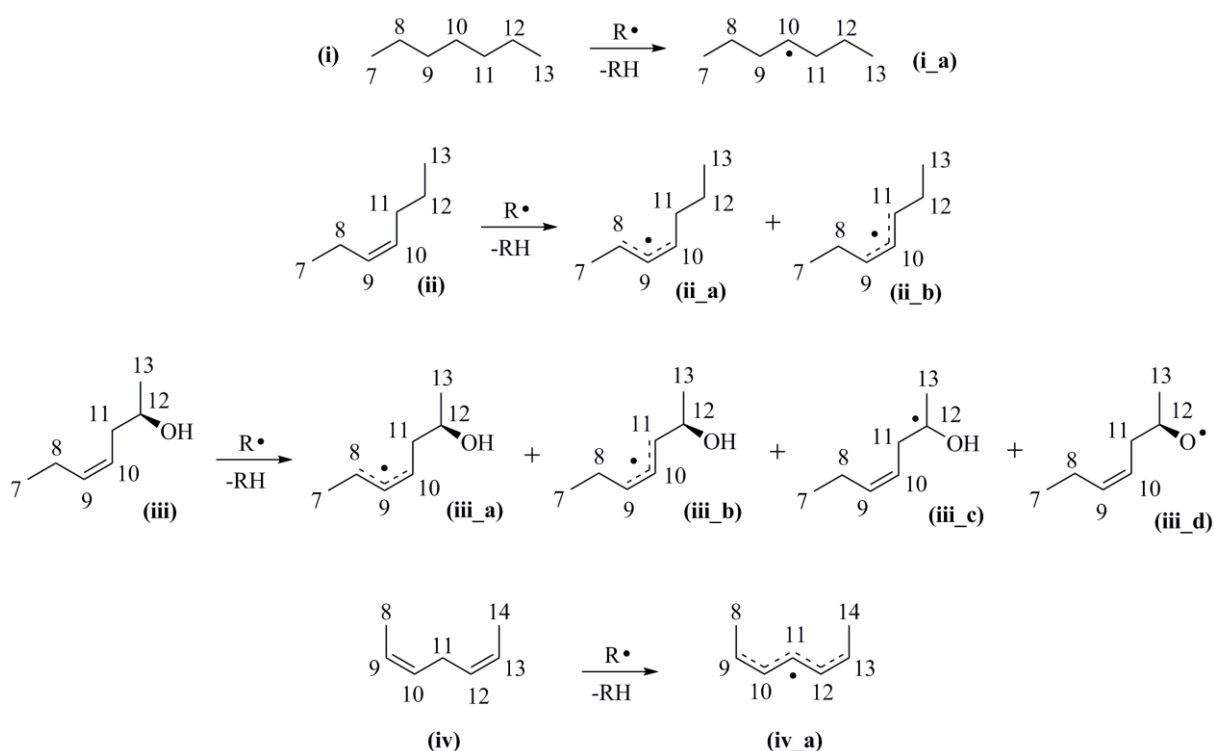


Figura 18: Sítios de oxidação das moléculas modelos do estearato, oleato, ricinoleato e linoleato.

Consideramos a reação entre as moléculas modelo (i, ii, iii e iv) e o HO \cdot , formando os respectivos radicais mais H $_2$ O. Os cálculos da BDE (R-H) também foram realizados, e para tanto considerou-se a reação geral: $RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$. A segunda etapa de oxidação, a peroxidação, foi simulada considerando a reação: $R\cdot + {}^3O_2 \rightarrow ROO\cdot$, onde R \cdot são os radicais modelo com os átomos de maior densidade de spin como sítio de reação.

As moléculas modelo e seus radicais, apesar de pequenos, possuem muitos graus de liberdade internos e relativa flexibilidade. A possibilidade de múltiplos isômeros conformacionais leva ao aumento do custo computacional nos cálculos de otimização de

geometria, pois a estrutura de partida baseada apenas na intuição química pode ser bastante diferente do mínimo global de energia, fazendo com que este possa nem ser encontrado.

Cada ligação com rotação livre em uma molécula eleva exponencialmente o número de conformações possíveis, de forma que: N° de Confôrmeros = $(360)^\underline{n}$, onde \underline{n} é o número de diedros com rotação livre de 360° . Se fossem realizados cálculos de *Scan Relaxado* em passos de θ° , seriam geradas $(360/\theta)^\underline{n}$ estruturas, em que uma pequena parte seriam estruturas de mínimo de energia. Por exemplo, se essa metodologia fosse utilizada para a busca na molécula modelo iii, que possui seis diedros, aplicando passos de 10° , seriam geradas mais de dois bilhões de estruturas. Se para a otimização de cada umas dessas fosse necessário 5 s, em média, teríamos que esperar cerca de 345 anos! Tal metodologia é impraticável, sendo freqüentemente designado por explosão combinatória (127).

Para resolver esse problema pode ser empregado um método estocástico de simulação molecular. Para tanto, o método de Monte Carlo é a forma mais eficiente de amostragem de todo o espaço conformacional (128), permitindo encontrar com baixo custo computacional as conformações de menor energia em sistemas moleculares variando os ângulos torcionais.

Dessa forma, para minimizar o risco de desprezar importantes confôrmeros, foi realizada a busca conformacional aleatória através do programa Hyperchem 8.04 (80). Foram escolhidos todos os diedros de rotação livre nas moléculas modelo e radicais (Figura 19). O método aplicado na otimização dos confôrmeros foi o AM1 (*Austin Model 1*)(129). As dez estruturas de menor energia encontradas foram selecionadas e submetidas a cálculos de otimização de geometria, descritos a seguir.

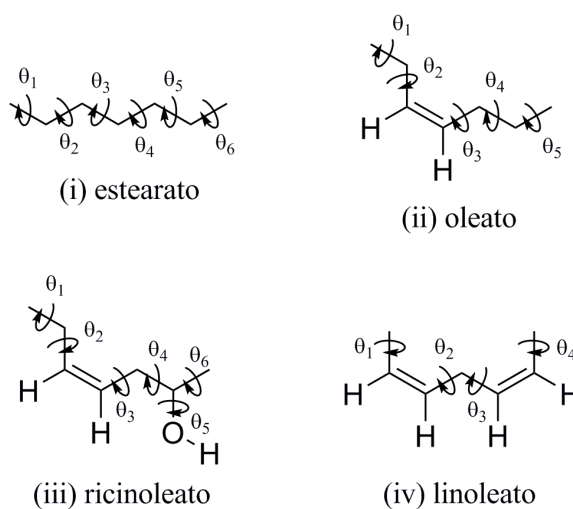


Figura 19: Ângulos diedros selecionados para análise conformacional das moléculas modelo.

Os cálculos quânticos para otimização das geometrias e cálculo de frequência das moléculas envolvidas na primeira etapa da autooxidação foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade com o funcional híbrido B3LYP (115)(116) no conjunto de base de Pople 6-31G(d) e 6-311G ++ (2d,p), e o método MP2 (130) com o conjunto de base de Pople 6-311G ++ (2d,p). Para a reação de peroxidação, apenas a DFT foi utilizada. Em todos os cálculos, o pacote computacional utilizado nesse trabalho foi o Gaussian 03 (77) e as moléculas visualizadas no GaussView 4.1.

Foram comparadas as energias relativas de oxidação das moléculas modelo e as densidades de spin. Quando pertinente, os dados teóricos referentes à estabilidade oxidativa foram comparados com os obtidos experimentalmente por PDSC.

A distribuição populacional de Boltzmann de um estado (confôrmeros, isômeros, etc.) particular j pertencente ao conjunto de estados n foi calculado como (Eq. 57):

$$P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_{i=1}^n e^{-E_i/kT}} \quad (\text{Eq. 57})$$

onde, P_j é a fração do estado j , E_j é a energia do estado j , k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura. A energia utilizada no cálculo de P_j foi o $\Delta\Delta G$ para cada série de estados possíveis nos sistemas de FAMES radicalares e peróxidos.

4.4.Previsão da Estabilidade Oxidativa de FAMES e suas Misturas

A necessidade da previsão da estabilidade oxidativa de FAMES e suas misturas vem sendo discutida ao longo de todo o texto. Conhecer tal propriedade para os principais componentes do biodiesel isoladamente é apenas o primeiro passo, e pouca informação pode ser inferida para o comportamento de suas misturas.

A forma mais fácil e rápida de solucionar esse problema é obter os valores da OT empiricamente e buscar um modelo matemático que ajuste seus valores em função de algum descritor molecular (por exemplo, o número de insaturações). Nas seções seguintes é discutida a aplicação de dois modelos para o ajuste da OT: (i) modelagem de misturas ternárias (SOL, SOR, SLR e OLR); (ii) fórmula molecular para misturas de FAMES com base em descritores moleculares que influenciam os processos oxidativos.

4.4.1. Modelo 1 – Modelagem de Misturas Ternárias

Para qualquer mistura de componentes a soma das proporções é sempre constante e igual a 1, ou seja, $\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1$, o que retira um grau de liberdade das proporções. O caso mais geral de mistura que pode ser empregado nesse trabalho é para um sistema quaternário, que pode ser representada por qualquer ponto no interior da pirâmide cujos vértices equivalem aos componentes individuais (Fig.20).

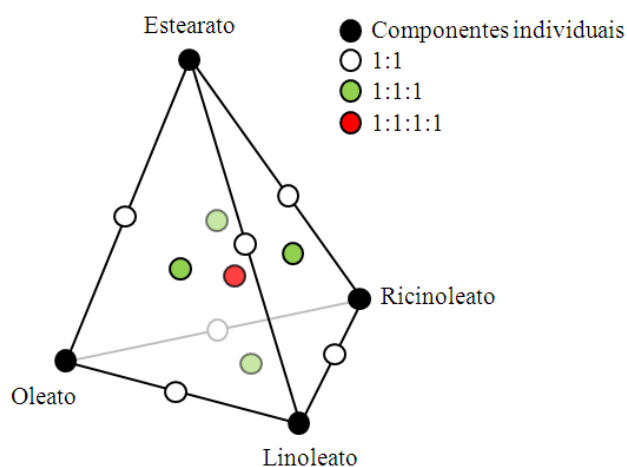


Figura 20: Planejamento experimental para o estudo de misturas de quatro componentes: planejamento centróide simplex.

O exemplo da Fig.20 é conhecido como centróide simplex e consiste na determinação das propriedades de quatro FAMES individualmente e suas misturas nas proporções 1:1, 1:1:1 e 1:1:1:1.

Devido à dificuldade de apresentação gráfica dos dados em forma de pirâmide, fixamos um dos componentes como $x_i = 0$, como descrito no item 4.1, e obtivemos quatro gráficos ternários referentes às faces da pirâmide da Fig.20. Assim, o estudo de misturas ternárias obtido por planejamento centróide simplex consistiu na determinação da propriedade de apenas sete pontos, o que garantiu boa precisão em uma etapa preliminar do estudo.

A fim de melhorar o ajuste do modelo com mais dados empíricos, os valores de OT para as misturas nas proporções 1:1:4 também foram empregadas nos diagramas ternários. A inserção desses pontos no centróide simplex possibilita o emprego de modelos de ajuste cúbico quando os modelos lineares ou quadráticos não forem satisfatórios.

O modelo cúbico completo para uma mistura de três componentes é dado pela Eq. 58:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_j^3 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j \leq k}^3 \sum_k^3 b_{ijk} x_i x_j x_k \quad (\text{Eq. 58})$$

Os modelos quadráticos e lineares foram obtidos de forma semelhante à Eq.58, mas sem a participação dos somatórios triplos e triplos + duplos, respectivamente. Dessa forma, foram ajustados os dados de OT, obtidos em atmosfera oxidante na taxa de aquecimento de 10 °C/min para misturas ternárias segundo o modelo mais conveniente (linear, quadrático ou cúbico).

4.4.2. Modelo 2 – Fórmula Molecular para misturas de FAMES

Dada a composição dos diversos ésteres metílicos nos principais biodieseis produzidos atualmente, dividiu-se e classificou-se os grupos funcionais e porções dessas moléculas de modo a englobar todos os componentes graxos em uma fórmula molecular do tipo $C_a H_b H_c^* H_d^{**} H_e^{***} (O_2)_f (OH)_g$. Todas as porções moleculares relacionadas às propriedades termo-oxidativas podem ser destacadas, como mostrado na Fig.21.

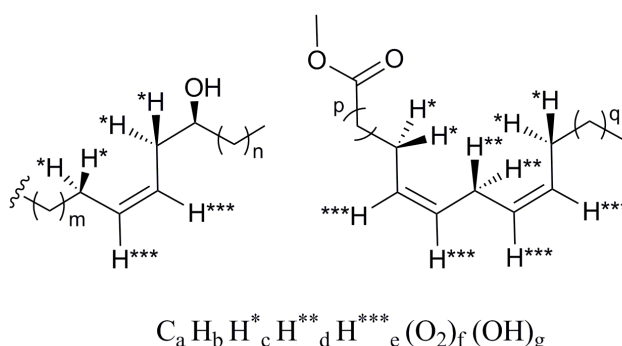


Figura 21: Classificação de grupos funcionais e porções dos ésteres importantes na determinação de propriedades dos biodieseis.

A fórmula molecular para a mistura de FAMES tem como índices valores não necessariamente inteiros, dos quais diversas propriedades físico-químicas e índices de reatividades puderam ser extraídas. Os índices de **a** a **g**, em ordem alfabética indicam, respectivamente, (**a**) o comprimento médio da cadeia graxa do biodiesel, (**b**) o número de hidrogênios que não são alílicos, bis-alílicos, vinílicos ou de hidroxila, (**c**) hidrogênios

alílicos, **(d)** hidrogênios bis-alílicos, **(e)** hidrogênios vinílicos, **(f)** oxigênios do grupo funcional éster e **(g)** número médio de hidroxilas.

Para encontrar a fórmula molecular do biodiesel, procedeu-se com o cálculo da média ponderada dos índices **(a-g)** pelos seus percentuais, segundo a Eq.59:

$$\Xi_i = \frac{\sum_j^n \omega_j c_j}{\sum_j^n c_j} \quad (\text{Eq. 59})$$

onde Ξ_i é o índice de cada descritor estrutural, calculado separadamente, (Ξ_i varia de **a-g**); ω é o índice de cada descritor da j -ésima molécula que compõe o biodiesel, e c_j é a percentagem da j -ésima molécula na mistura.

Para extrair informações das misturas aplicando o modelo, podemos assumir que qualquer função resposta (Ω) pode ser obtida segundo a relação:

$$\Omega(C, H, H^*, H^{**}, H^{***}, OH) = \rho C + \chi H + \varphi H^* + \xi H^{**} + \rho H^{***} + \lambda(OH) + \epsilon$$

onde $\rho, \chi, \varphi, \xi, \rho$ e λ são os coeficientes ajustados experimentalmente pela regressão multivariada dos descritores e indicam a contribuição independente de cada descritor para a propriedade; ϵ é o intercepto, ou seja, quando todos os coeficientes dos descritores forem nulos. Na função resposta ainda podem ser considerados termos de ordem superior (quadráticos, cúbicos, etc) de interação descritor-descritor.

Assim, serão analisadas as funções resposta para a temperatura de oxidação $OT(C, H, H^*, H^{**}, H^{***}, OH)$, em atmosfera oxidante, aplicando PDSC nas amostras de FAMES e suas misturas.

Todas as análises estatísticas e gráficos foram desenvolvidas com auxílio dos softwares Origin 8.0 e Statistica 9. Para o desenvolvimento de um programa em linguagem de programação C, com base nos modelos formulados para estabilidade oxidativa, foi utilizado o software Dev-C++.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. INVESTIGAÇÃO TEÓRICA

5.1.1. Estabilidade Oxidativa – Etapa de Iniciação

Dentre as dez estruturas de menor energia obtidas na busca conformacional e submetidas à cálculos de otimização e frequência, todas apresentaram zero frequências imaginárias, indicando serem estruturas de mínimo de energia. A estrutura de menor energia em cada série foi usada nos cálculos de energia de reação.

Na Tabela 3 são mostradas as energias livres relativas ($\Delta\Delta G_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para as reações de iniciação nas moléculas modelo do estearato, oleato, ricinoleato e linolenato (Fig.18). Para tanto, a reação do estearato com o radical hidroxila foi considerada como tendo ΔG igual a zero em cada método, e a energias das demais reações tomadas em relação a ela.

Tabela 3: Variação da energia livre ($\Delta\Delta G_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtida nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31 G(d), DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) e MP2 6-311G++(2d,p) para a reação geral ($R + \cdot\text{OH} \rightarrow R\cdot + \text{H}_2\text{O}$).

Reação	DFT/B3LYP 6-31 G(d)	DFT/B3LYP 6-311++G(2d,p)	MP2 6-311G++(2d,p)
i → i_a	0.00	0.00	0.00
ii → ii_a	-66.56	-61.91	-29.31
ii → ii_b	-64.13	-60.05	-27.62
iii → iii_a	-65.55	-61.92	-28.56
iii → iii_b	-61.33	-56.13	-22.94
iii → iii_c	-29.05	-24.46	-16.39
iii → iii_d	0.26	23.95	51.36
iv → iv_a	-112.07	-104.98	-42.99

Nos dois métodos e funções de base utilizados a reação de iniciação da autoxidação no estearato mostrou-se menos exoérgica que as demais, com exceção da reação do ricinoleato quando o sítio de iniciação é a hidroxila. A ordem de facilidade de formação dos radicais é: **iva > iia ~ iiaa > iib > iibb > iic > ia > iidd** por DFT, em ambas as bases; e **iva > iia > iiaa > iib > iibb > iic > ia > iidd** por MP2.

Qualitativamente, a ordem de estabilidade relativa dos radicais praticamente não muda com o aumento de funções difusas e de polarização no DFT. No entanto, observa-se uma variação média em torno de + 4.5 kJ mol⁻¹ no $\Delta\Delta G$ para as reações do oleato (**ii_a** e **ii_b**) e ricinoleato (**iii_a**, **iii_b** e **iii_c**) com a base triplo zeta em relação à duplo zeta. As maiores

diferenças de energia aparecem para a reação de formação dos radicais **iii_d** e **iv_a**, o que deve ser atribuído ao fato desses dois radicais apresentarem particularidades em relação aos demais: **iii_d** possui um radical centrado em um elemento muito eletronegativo e o **iv_a** é o radical mais deslocalizado, sofrendo grande influência da adição de funções difusas.

Em relação à DFT, o método MP2 apresentou menores variações de ΔG na série de reações de iniciação. Em termos absolutos, a energia das moléculas otimizadas em MP2 foi maior que a obtida com a mesma base na DFT. Uma vez que a energia livre é composta pela entalpia e a entropia, e esta é bastante reduzida no estado líquido em relação ao gasoso, podemos analisar apenas o fator entálpico na formação dos radicais na primeira etapa da autoxidação. Isso pode ser feito pelo cálculo da energia de dissociação da ligação R-H (Eq.52 seção 3.5.2), mostrada na Tabela 4 e comparada com dados experimentais.

Tabela 4: BDE ($\Delta H_{298}/kcal.mol^{-1}$) calculada nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31 G(d), DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) e MP2 6-311G++(2d,p) para a reação $RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$

Reação	DFT/B3LYP 6-31 G(d)	DFT/B3LYP 6-311++G(2d,p)	MP2 6-311G++(2d,p)	Experimental (120)
i \rightarrow i_a + H \bullet	96.52	94.98	96.03	99.4
ii \rightarrow ii_a + H \bullet	79.91	79.21	87.25	80.6 \pm 1.5 ^a
ii \rightarrow ii_b + H \bullet	80.31	79.60	87.76	nd
iii \rightarrow iii_a + H \bullet	80.23	79.06	88.72	nd
iii \rightarrow iii_b + H \bullet	81.32	80.52	90.28	nd
iii \rightarrow iii_c + H \bullet	89.31	88.01	91.52	94.8 ^b
iii \rightarrow iii_d + H \bullet	95.94	99.48	108.16	103.3 ^c
iv \rightarrow iv_a + H \bullet	68.57	68.43	84.06	76.60 \pm 1.00 ^d

.a: (Z)-CH₃CH=CHCH₂CH₃; b: (CH₃)₂CHOH; c: nC₄H₉O-H; d: (CH₂=CH)₂CH-H.

Os estados de transição para a abstração de hidrogênio em reações radicalares têm uma ligação parcial entre o hidrogênio e o radical abstrator e a molécula não radicalar. Geralmente, modelos teóricos têm mostrado um alinhamento entre os três núcleos envolvidos na reação (Fig.22) , embora haja exceções.

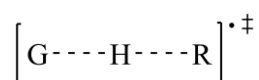


Figura 22: Estado de transição geralmente encontrado teoricamente para a transferência radicalar de hidrogênio.

O princípio de Bell-Evans-Polanyi (BEP) (131)(132) é uma ferramenta conceitual que fornece uma relação linear entre a energia livre de reação e a energia livre de ativação, e geralmente assumi-se que é bem obedecida para reações químicas similares. Podemos também relacionar a energia de ativação com a BDE (C-H) (19) pela Eq.60.

$$E_a = \alpha\Delta H + E_0 \quad (\text{Eq. 60})$$

que pode ser escrita como (Eq.61):

$$E_a = \alpha[BDE(C - H)] + \beta; \quad \alpha > 0 \quad (\text{Eq. 61})$$

Dessa forma, espera-se que quanto maior a BDE (R-H) maior a estabilidade oxidativa dos FAMEs, pois a primeira etapa é a limitante da reação e, pelo postulado de Hammond (133), quando há semelhança estrutural entre o estado de transição e o intermediário, suas energias são muito próximas. Assim, espera-se que o ΔH^\ddagger (não calculado) siga a mesma ordem do ΔH [BDE(C-H)] para a geração dos intermediários. A facilidade de abstração do hidrogênio segue a ordem: **iva** > **iaa** > **iiia** > **iib** > **iiib** > **iiic** > **iiid** > **ia**, para o B3LYP 6-31G(d); **iva** > **iiia** > **iaa** > **iib** > **iiib** > **iiic** > **ia** > **iiid**, para o B3LYP 6-311++G(2d,p); **iva** > **iaa** > **iib** > **iiia** > **iiib** > **iiic** > **ia** > **iiid**, para o MP2 6-311++G(2d,p).

Considerando apenas o sítio de oxidação com o menor BDE (R-H) em cada molécula modelo de FAME, a sequência de estabilidade é:

B3LYP 6-31G(d):	linoleato < oleato < ricinoleato < estearato
B3LYP 6-311++G(2d,p):	linoleato < ricinoleato < oleato < estearato
MP2 6-311++G(2d,p):	linoleato < oleato < ricinoleato < estearato
Forma geral:	polinsaturado < monoinsaturado < saturado

As diferenças estruturais que levam à estabilização de cada radical são bastante claras quando comparamos os grupos quanto ao número de insaturações.

Considerando condições de controle termodinâmico da reação de autooxidação, a distribuição populacional de Boltzmann (Eq. 57) para os radicais **ii_a** e **ii_b** usando os valores de energia livre à temperatura ambiente, mostram que a percentagem de **ii_a** está em torno de 70 % (Fig. 23).

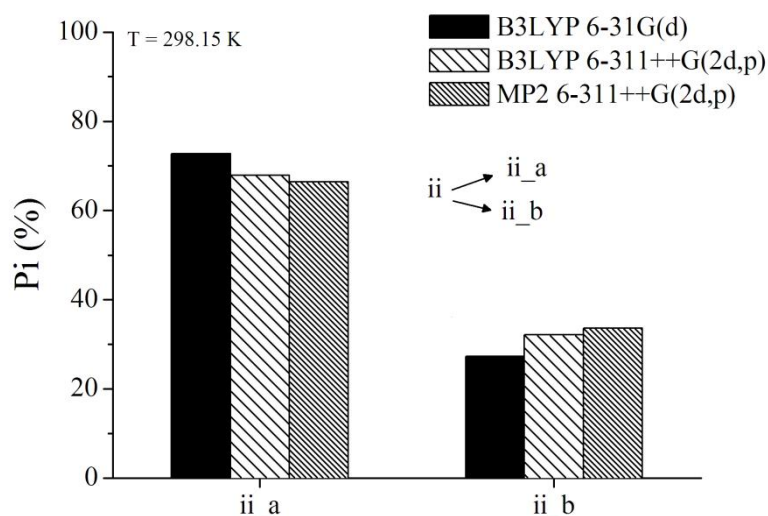


Figura 23: Distribuição populacional de Boltzmann para os radicais do oleato (ii_a e ii_b) à temperatura ambiente.

Para os radicais do ricinoleato a distribuição populacional de Boltzmann mostra que o radical majoritário é o **iii_a**, em torno de 90 %, seguido do radical **iii_b** (Fig.24). Os radicais **iii_c** e **iii_d** apresentam uma percentagem próxima a zero e, portanto, a baixas temperaturas não são formados. Como a primeira etapa é a determinante da velocidade da reação, não serão avaliados os peróxidos na posição C12, cuja formação por autoxidação dependem da formação do **iii_c**.

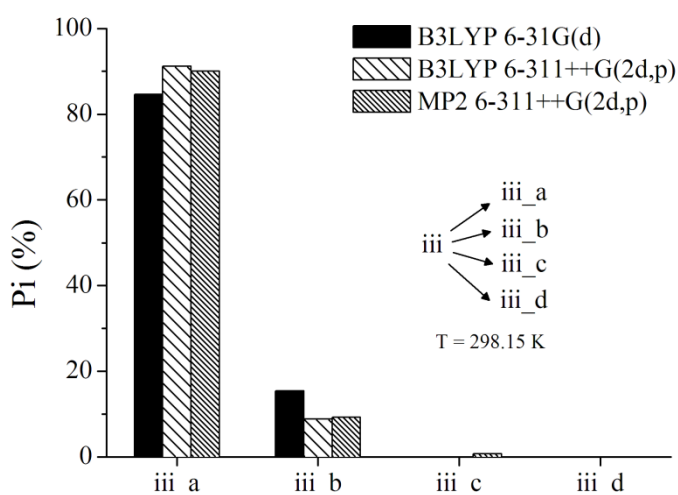


Figura 24: Distribuição populacional de Boltzmann para os radicais do ricinoleato (iii_a, iii_b, iii_c e iii_d) à temperatura ambiente.

Considerando um sistema formado pela mistura dos quatro FAMES C18:0, C18:1, C18:1 OH e C18:2 nas proporções 1:1:1:1, temos que 100 % dos radicais formados na etapa

de iniciação à 25 °C e 110 °C são dados pelo linoleato quando avaliados por DFT, e cerca de 99 % e 97 % à 25 °C e 110 °C, respectivamente, para o mesmo FAME quando empregadas as energias livres obtidas por MP2.

Os sistemas formados por misturas de oleato e ricinoleato tornam-se interessantes pelo fato de suas estabilidades oxidativas serem muito semelhantes. Na Fig. 25 são mostradas as populações de seus radicais à temperatura ambiente considerando a soma dos seus radicais.

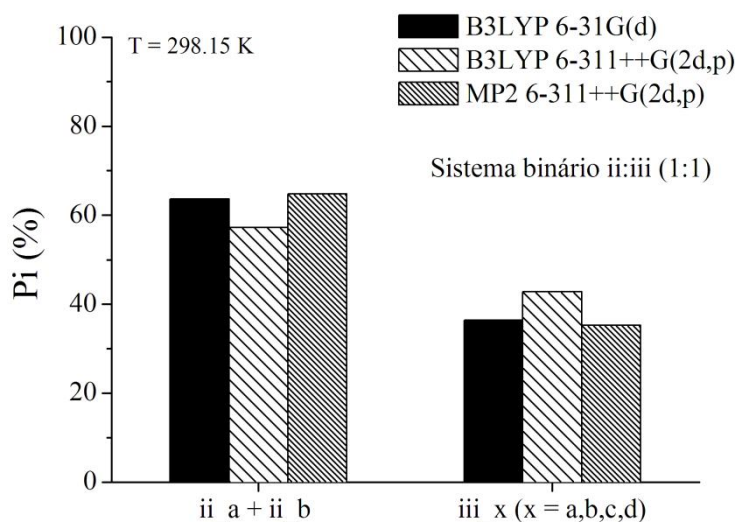


Figura 25: Distribuição populacional de Boltzmann dos radicais provenientes do sistema oleato : ricinoleato (1:1).

No sistema oleato/ricinoleato, em ambos os métodos de cálculo, os radicais **ii_a** mais **ii_b** aparecem com cerca de 60 % da população, contra os 40 % de todos os radicais do ricinoleato. Embora composições desse tipo não ocorram naturalmente em uma oleaginosa ou biodiesel, misturas de diferentes biodieseis faz parte da nova filosofia da busca por melhores propriedades físico-químicas para esse combustível e podem ser alcançadas misturando biodieseis de mamona e moringa, por exemplo.

É importante frisar que propriedades como viscosidade e solubilidade do oxigênio no biodiesel podem modificar a percentagem de oxidação prevista pela distribuição de Boltzmann para as misturas de FAMEs.

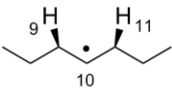
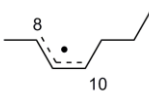
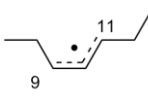
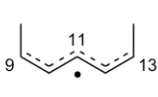
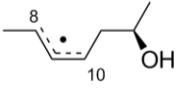
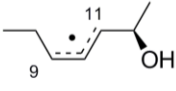
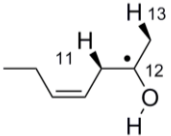
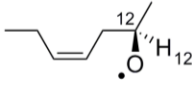
Na seção seguinte fazemos uma análise intrínseca da estabilização de todos os radicais envolvidos na primeira etapa da autooxidação dos quatro FAMEs em estudo.

5.1.2. Análise dos radicais formados na primeira etapa da autoxidação

Nesta seção analisamos os fatores que levam à maior estabilidade oxidativa dos radicais poliinsaturados em relação aos monoinsaturados, e estes em relação aos saturados.

Na Tabela 5 são mostrados os radicais com sua densidade de spin relativa nas principais posições das cadeias de FAMES em que os hidrogênios são abstraídos e as posições mais significativas que participam de ressonância e hiperconjugação.

Tabela 5: Densidade de spin relativa dos radicais formados na primeira etapa da autoxidação.

				
	(i_a)	(ii_a)	(ii_b)	(iv_a)
Método	H ₉ : C ₁₀ : H ₁₁	C ₈ : C ₁₀	C ₉ : C ₁₁	C ₉ : C ₁₁ : C ₁₃
A	1 : 17.16 : 1	1 : 1.02	1.02 : 1	1 : 1.12 : 1
B	1 : 14.19 : 1	1 : 1.07	1.07 : 1	1 : 1.11 : 1
C	1 : 15.00 : 1	1 : 1.13	1.10 : 1	1 : 1.05 : 1
Experimental ^a	-	-	-	1 : 1.13 : 1
				
	(iii_a)	(iii_b)	(iii_c)	(iii_d)
Método	C ₈ : C ₁₀	C ₉ : C ₁₁	H ₁₁ : C ₁₂ : H ₁₃ : O	O : H ₁₂
A	1 : 1.04	1.03 : 1	1:13.6 : 1.06 : 1.90	7.88 : 1
B	1 : 1.08	1.05 : 1	1:9.6 : 0.96 : 1.19	6.19 : 1
C	1 : 1.09	1.12 : 1	1:13.7 : 1.06 : 0.53	10.77 : 1
Experimental	-	-	-	-
A: DFT B3LYP / 6-31G*; B: DFT B3LYP / 6-311++G(2d,p); C: MP2 / 6-311++G(2d,p); ^a Derivado das constantes hiperfinas de acoplamento(134).				

Iniciamos com a análise do radical **i_a**. Dentre os possíveis sítios de abstração de hidrogênio, escolhemos o carbono secundário central (C10) por ser o mais estável e simetricamente distribuído na molécula modelo **i**. Na (Fig.26) é mostrada a superfície de densidade de spin e a variação no comprimento das ligações influenciadas pelo radical.

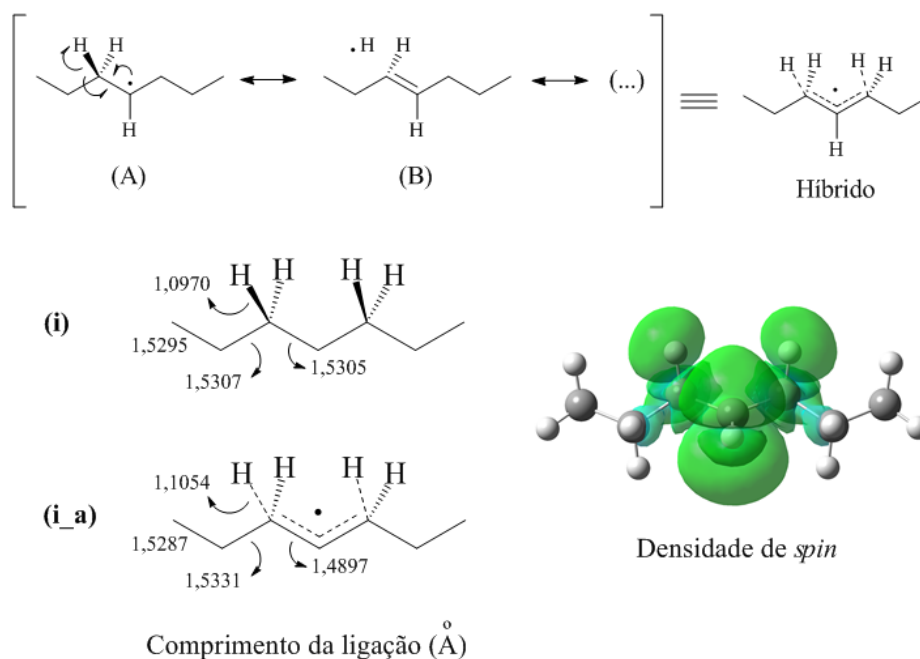


Figura 26: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações do radical *i_a* por B3LYP 6-311++G(2d,p). São mostradas também a hiperconjugação e sua estrutura híbrida resultante.

A baixa estabilidade do radical **i_a** pode ser facilmente compreendida quando analisamos sua estabilização por hiperconjugação, menos eficaz que a deslocalização π presente nos radicais alílicos e bis-alílicos. Apesar de não contribuírem muito na formação da estrutura híbrida, as estruturas canônicas com o radical centrado nos hidrogênios (estruturas do tipo B, Fig.26) não devem ser desprezadas. Elas são responsáveis pelo alongamento das ligações C-H nas posições 9 e 11, e o encurtamento das ligações C9-C10 e C10-C11. A densidade de spin calculada em DFT e MP2 mostra uma relação média de 1:15 do C10 para os hidrogênios vicinais H9 e H11. Sua análise também possibilita a previsão dos produtos da próxima etapa da auto-oxidação: adição de oxigênio tripleto no C10 (ou qualquer outro em que a etapa 1 tenha iniciado) como produto majoritário, ou abstração dos hidrogênios na posição α ao C10 com formação de insaturação *trans* na cadeia graxa (possibilidade teórica).

Para os radicais **ii_a** e **ii_b** (Fig. 27) um grande número de estruturas de ressonância pode ser escrita, sendo as formas canônicas de ressonância π as mais importantes, responsáveis pela estabilização que torna esses radicais alílicos mais estáveis que o radical alquílico do estearato e conseqüentemente mais susceptível à oxidação.

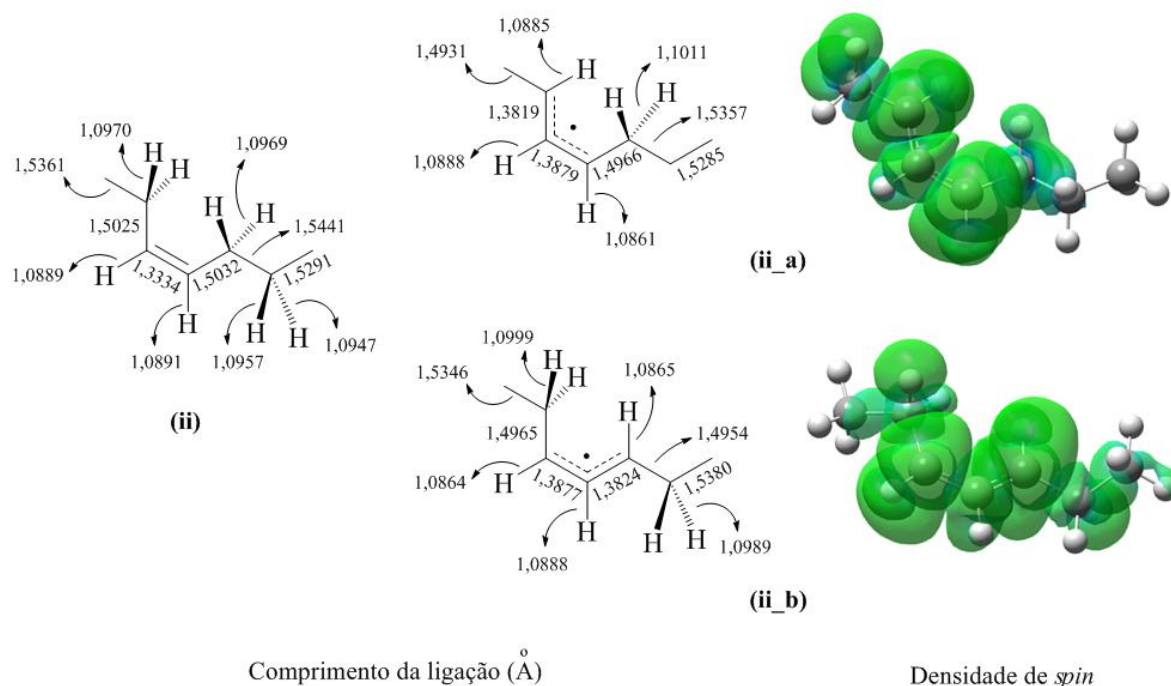


Figura 27: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais *ii_a* e *ii_b* por B3LYP 6-311++G(2d,p).

Além da deslocalização envolvendo a ligação π , diversas outras estruturas possibilitam a conjugação das insaturações mediante a localização do radical nos hidrogênios β à insaturação (hiperconjugação). A participação dos grupos vizinhos na estabilização dos radicais *ii_a* e *ii_b* é evidenciada pela variação significativa do comprimento das ligações C-C e C-H em relação à cadeia *i*. No radical *ii_a*, em relação à molécula precursora, as principais variações ocorrem com uma diminuição do comprimento da ligação C8-C9 (de 1.5025 Å para 1.3819 Å) e aumento do comprimento C9-C10 (de 1.3334 Å para 1.3879 Å), com distribuição de densidade de spin relativa muito próxima entre o C8 e C10. Da mesma forma para o radical *ii_b*, há uma diminuição no comprimento da ligação C10-C11 (de 1.5032 Å para 1.3824 Å) e aumento para a ligação C9-C10 (de 1.3334 Å para 1.3877 Å), valores similares de densidade de spin no C9 e C11.

Nos radicais *iii_a* e *iii_b* são observadas as mesmas variações no comprimento das ligações em relação à molécula precursora (*iii*) que para os radicais do oleato. Na Fig.28 é observada a superfície de densidade de spin dos radicais alílicos do ricinoleato. Pelos dados da Tabela 5 verifica-se pequena participação da hidroxila sobre a distribuição relativa de densidade de spin nos carbonos C8:C10 e C9:C11 quando comparados aos radicais *ii_a* e *ii_b*.

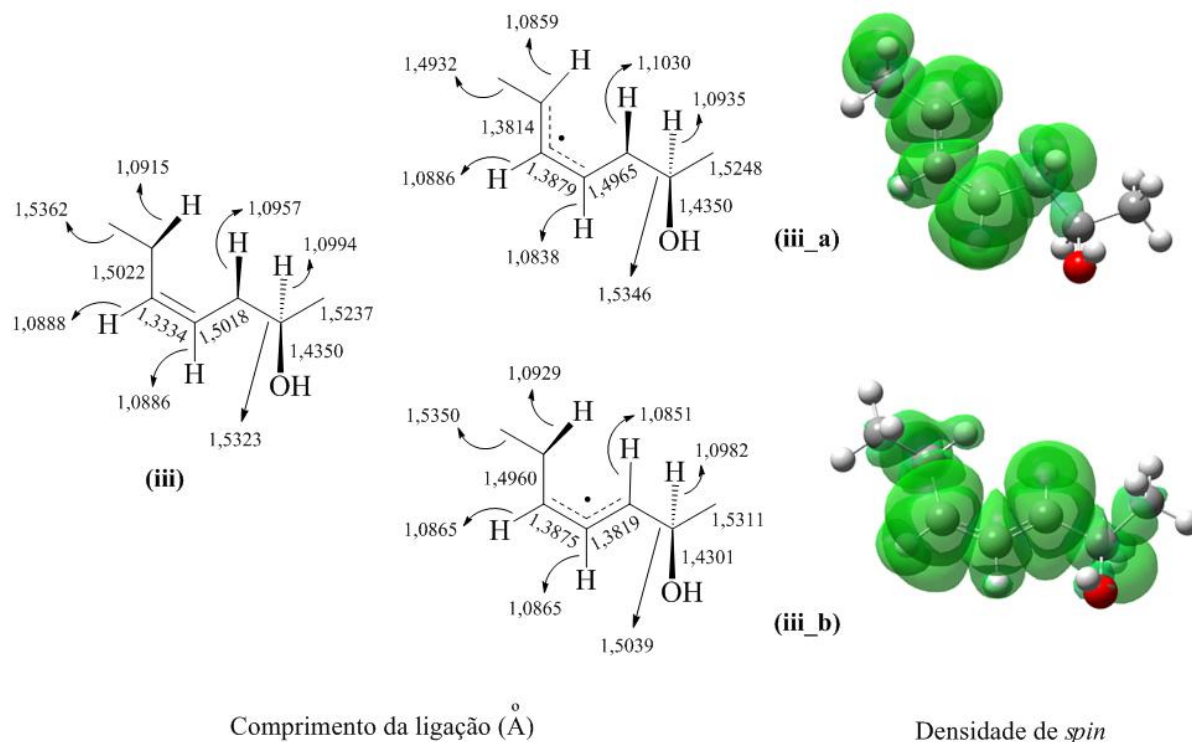


Figura 28: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais *iii_a* e *iii_b* por B3LYP 6-311++G(2d,p).

A participação dos grupos vizinhos na estabilização dos radicais também pode ser visto na Fig.28, onde a hiperconjugação faz com que a superfície de densidade de spin se localize, além dos carbonos alílicos, nos hidrogênios β . A pequena participação da hidroxila ocorre no radical **iii_b** levando a um aumento do BDE em relação ao radical **ii_b**, cuja diferença estrutural reside apenas na presença da hidroxila ligada ao C12. Quando comparados à **iii**, observa-se uma pequena redução no comprimento da ligação C-O no radical **iii_b**, não evidenciada em **iii_a**. Este, quando comparado ao **ii_a** mantém aproximadamente a mesma energia livre de reação.

Na Fig.29 são mostrados os radicais **iii_c** e **iii_d**, cujos sítios de oxidação são chave para o entendimento da influência da hidroxila no C12 sobre a oxidação do ricinoleato. No primeiro radical observa-se a participação dos hidrogênios alílicos do C11, hidrogênios do C13 e da hidroxila na deslocalização do radical. Assim como o radical **i_a**, o **iii_c** também é formado em um carbono secundário, mas ligado a um heteroátomo, ocasionando uma pequena estabilização e redução do BDE. A distribuição relativa de spin mostra uma proporção C12:O de aproximadamente 7.5:1 para o DFT, e 25.79:1 para o MP2. A menor participação do oxigênio na estabilização do radical leva a valores maiores de BDE por MP2 que por DFT. O resultado da participação da hidroxila pode ser observado pela superfície de

densidade de spin e pela diminuição no comprimento da ligação C-O (de 1.4350 Å para 1.3774 Å), mas pouca participação eletrônica da insaturação no C9, fazendo o sistema modelo se comportar como um simples álcool secundário.

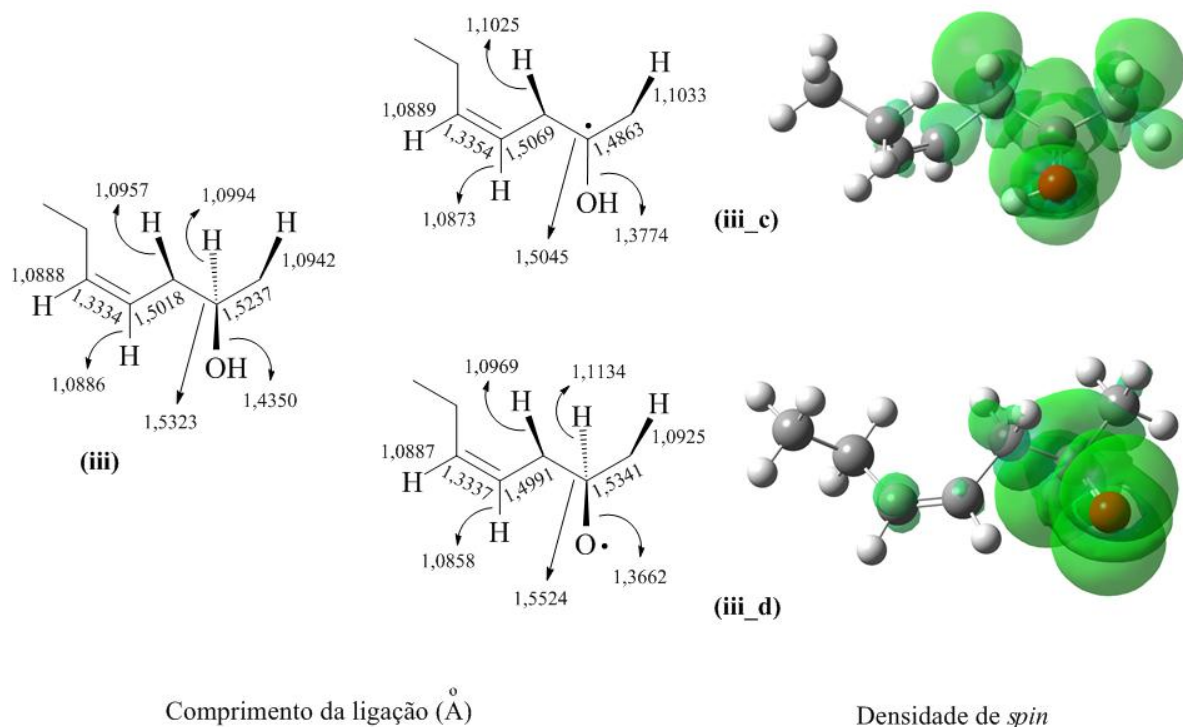


Figura 29: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais *iii_c* e *iii_d* por B3LYP 6-311++G(2d,p).

O radical *iii_d*, gerado diretamente no oxigênio, é bastante localizado forçando a participação de formas canônicas de hiperconjugação, responsáveis pelo alongamento da ligação C12-H (de 1.0994 Å para 1.1134 Å) e encurtamento da ligação C-O (de 1.4350 Å para 1.3662 Å). Assim como para o radical *iii_c* não são observados grandes efeitos da insaturação no C9 sobre a estabilização do radical gerado no oxigênio, comportando-se como um radical gerado no álcool secundário simples, com BDE maior que para as ligações C-H secundárias em alcanos. Comparando o efeito do método de cálculo, o MP2 manteve maior densidade de spin no oxigênio quando comparado com a DFT, e maior BDE (C-O).

Em relação ao radical *i_a*, observa-se menor localização do radical no átomo de carbono devido à participação da hidroxila na geração das formas canônicas (Fig. 30). No radical *iii_d* a forma canônica mais plausível deve-se à participação do hidrogênio ligado ao carbono 12, justificando a grande superfície de densidade de spin nesse átomo (Fig.29).

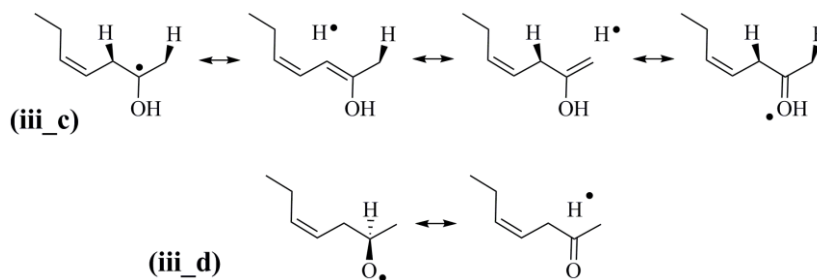


Figura 30: Formas canônicas de hiperconjugação para os radicais *iii_c* e *iii_d*.

Do ponto de vista intrínseco, a hidroxila do ricinoleato não deve ser considerada sítio de iniciação da autoxidação desse FAME, nem de suas misturas com demais FAMES, uma vez que sítios mais susceptíveis à esse processo estão disponíveis na mesma molécula, como os hidrogênios alílicos. Do ponto de vista extrínseco, a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do ricinoleato e com os radicais iniciadores do autoxidação (HO^\bullet , por exemplo) devem ser consideradas.

Pela superfície de densidade de spin e pelas formas de ressonância possíveis envolvendo os carbonos C9 a C13, incluindo pequeno efeito de hiperconjugação, observamos na Fig.31 a grande deslocalização eletrônica do radical *iv_a* gerado na posição bis-alílica do linoleato. Tal deslocalização resulta em uma diferença de estabilidade muito grande entre o linoleato e os demais radicais em estudo.

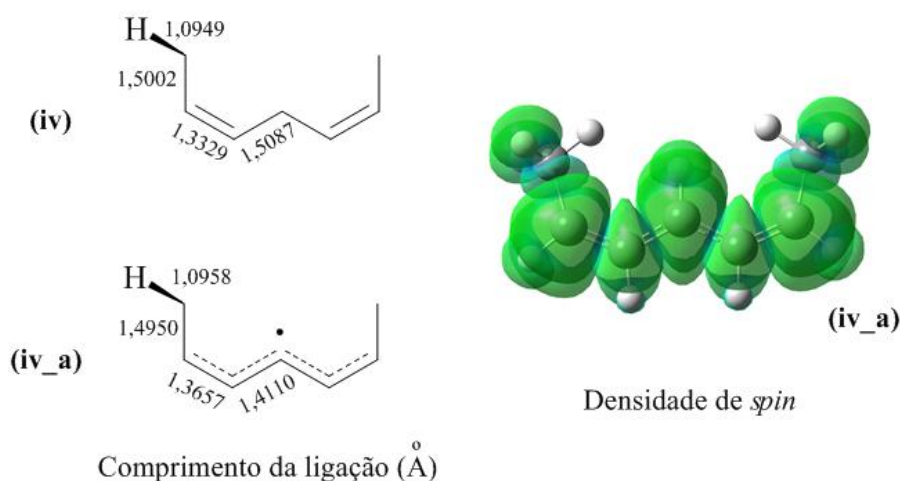


Figura 31: Superfície de densidade de spin e comprimento das ligações dos radicais *ii_a* e *ii_b* por B3LYP 6-311++G(2d,p).

A diminuição no comprimento das ligações C10-C11 e C11-C12 (de 1.5087 Å para 1.4110 Å) e alongamento das ligações C9-C10 e C12-C13 (de 1.3329 Å para 1.3657 Å)

podem ser explicadas pelas estruturas de ressonância, as quais geram formas canônicas com maior densidade de spin nos carbonos C9, C11 e C13. Pela Tabela 5, observa-se que houve nos dois conjuntos de base por DFT uma boa correspondência com os valores experimentais de densidade de spin relativa, e que o método MP2 subestimou a proporção no C11.

5.1.3. Peroxidação

No estudo da peroxidação dos FAMES modelos apenas a DFT foi empregada, mantendo o mesmo funcional e conjunto de funções de base usadas para o estudo da etapa de iniciação. O alto custo computacional do MP2 quando comparado a DFT e a boa correlação deste último com dados experimentais permite-nos fazer essa escolha sem perda de qualidade do trabalho.

Na Tabela 6 são mostradas as variações de energia livre para a reação de peroxidação dos radicais modelo com oxigênio tripleto nos sítios de oxidação com maiores densidade de spin. Assim, para o radical **i_a** é considerado apenas um peróxido; para o **ii_a** e **ii_b** são considerados dois sítios de peroxidação para cada um; para os radicais **iii_a** e **iii_b** são considerados os seus enantiômeros *R* e *S* dados pela peroxidação no C8, C9, C10 e C11; e para o radical **iv_a** são consideradas as posições C9, C11 e C13 para a peroxidação. Os radicais de maior energia do ricinoleato, **iii_c** e **iii_d**, não foram considerados para a peroxidação, uma vez que suas distribuições populacionais são muito baixas.

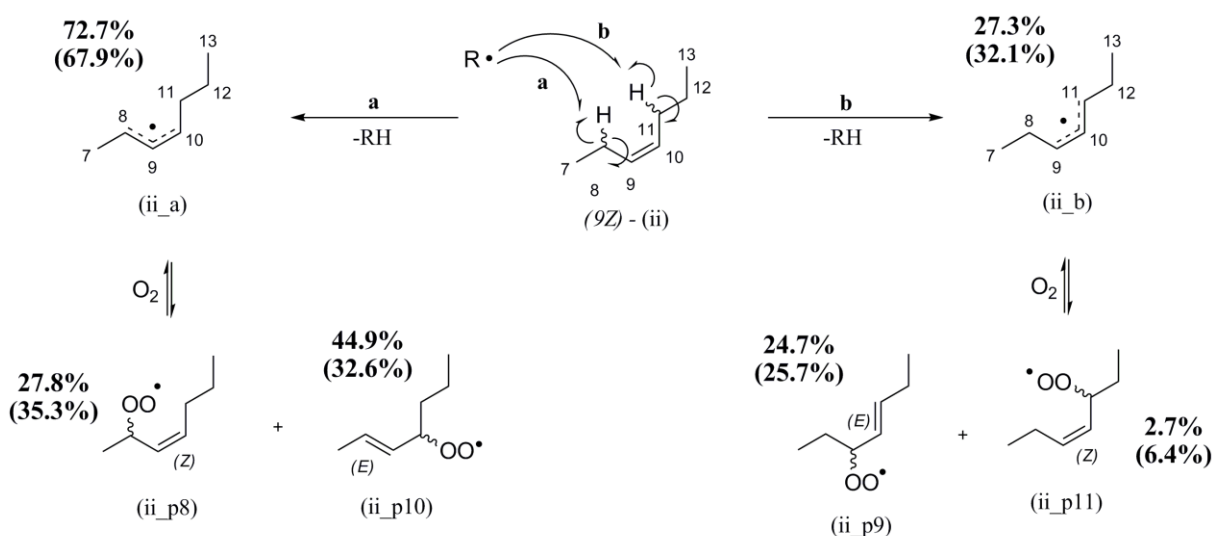
Tabela 6: Variação da energia livre ($\Delta G/kJ.mol^{-1}$) calculada nos níveis de cálculo DFT/B3LYP 6-31G(d) e DFT B3LYP 6-311++G(2d,p) para a reação de peroxidação dos radicais modelo com 3O_2 . Os produtos das reações são mostrados nas Fig.33, 34 e 38.

Reação	DFT/ B3LYP 6-31 G(d)	DFT/B3LYP 6-311++G(2d,p)
i_a + $^3O_2 \rightarrow$ i_p10	-81.4	-75.1
ii_a + $^3O_2 \rightarrow$ ii_p8_R/S	-10.7	-9.6
ii_a + $^3O_2 \rightarrow$ ii_p10_R/S	-15.9	-9.4
ii_b + $^3O_2 \rightarrow$ ii_p9_R/S	-20.1	-13.2
ii_b + $^3O_2 \rightarrow$ ii_p11_R/S	-14.6	-9.8
iii_a + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p8_R	-22.4	-13.0
iii_a + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p8_S	-16.1	-13.2
iii_a + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p10_R	-22.6	-15.2
iii_a + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p10_S	-15.0	-9.7
iii_b + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p9_R	-21.9	-15.9
iii_b + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p9_S	-20.3	-15.4
iii_b + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p11_R	-17.8	-5.9
iii_b + $^3O_2 \rightarrow$ iii_p11_S	-17.6	-10.0
iv_a + $^3O_2 \rightarrow$ iv_p9_R/S	4.2	8.8
iv_a + $^3O_2 \rightarrow$ iv_p11	34.5	38.1
iv_a + $^3O_2 \rightarrow$ iv_p13_R/S	4.2	8.8

A formação do peróxido do estearato na posição C10, **i_p10**, mostrou-se a mais favorável dentre as possibilidades avaliadas para os radicais modelos de FAMEs. Tal fato deve-se a baixa estabilidade do reagente precursor, **i_a**, altamente instável.

Para os peróxidos do oleato, apenas um dos enantiômeros em cada sítio de peroxidação foi avaliado, uma vez que nos peróxidos modelo a configuração *R* e *S* possuem a mesma energia. As peroxidações mais exergônicas são as que levam à formação de peróxidos alílicos a insaturações *E*, a saber os peróxidos **ii_p10** e **ii_p9**. A menor energia livre de reação para o **ii_p9** em comparação com o **ii_p10** deve-se à presença de substituintes alquilas maiores em ambos os lados da olefina (pseudo-simetria). Tal fato pode não fazer diferença quando considerada toda a molécula do oleato.

Pela distribuição de Boltzmann, à 25°C e 1 atm, podemos estimar a população dos peróxidos provenientes do oleato (considerando a energia livre de reação) calculados nos dois conjuntos de funções de base, como mostrado na Fig.32. O percentual apresentado leva em conta a formação dos radicais precursores **ii_a** e **ii_b**, ou seja, é a percentagem de peroxidação global do **ii**.



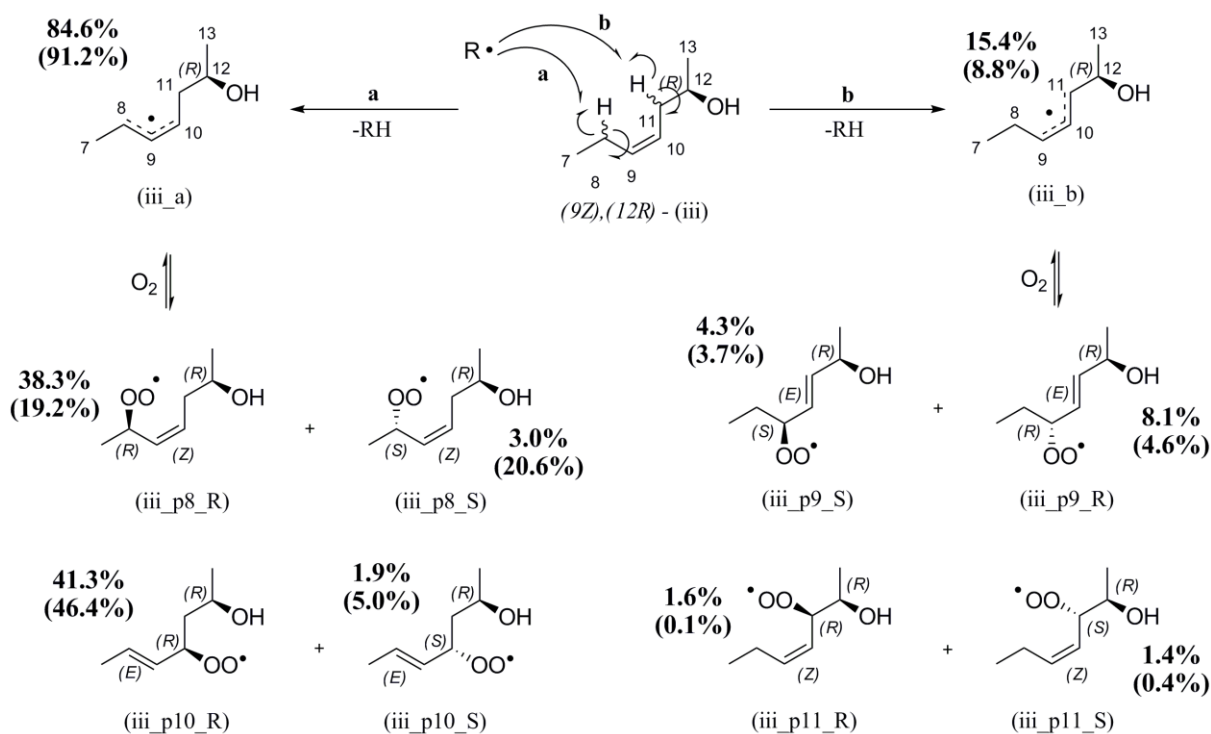
DFT B3LYP/6-31G*
DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) - entre parênteses

Figura 32: Distribuição populacional de Boltzmann para os peróxidos do oleato.

Os conjuntos de função de base duplo-zeta e triplo-zeta apresentaram boa concordância na distribuição populacional do peróxidos do oleato. Os produtos com insaturações *E* são preferenciais e sua participação aumenta quando ocorrem beta-

fragmentações seguidas de isomerizações $Z \rightarrow E$, não considerados nesse trabalho. Na presença de antioxidantes o controle é cinético, e espera-se uma distribuição semelhante a da Fig. 32.

Na Fig.33 é mostrada a distribuição populacional dos peróxidos do ricinoleato com todos os seus enantiômetos, considerando a percentagem de formação dos radicais **iii_a** e **iii_b** na etapa de iniciação.



DFT B3LYP/6-31G*
DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) - entre parênteses

Figura 33: Distribuição populacional de Boltzmann para os peróxidos do ricinoleato.

Como a formação do radical **iii_a** é preferencial ao **iii_b**, a participação dos seus produtos é consideravelmente maior. Dentre estes o **iii_p10_R** e o **iii_p8_R** são os majoritários quando avaliados na base duplo-zeta com cerca de 40 % cada. Na base triplo-zeta os peróxidos **iii_p8_R** e **iii_p8_S** assumem em torno de 20 % da população cada um, e o **iii_p10_R** com 46.4 %.

Sabendo que pequenas diferenças conformacionais podem levar a mudança na energia das moléculas, foi avaliado o erro médio quadrático (RMS – *Root mean square*) da superposição dos peróxidos otimizados nos dois conjuntos de funções de base (Tabela 7).

Tabela 7: Erro médio quadrático da superposição dos peróxidos otimizados em B3LYP 6-31G(d) e B3LYP 6-311++G(2d,p).

Molécula	Erro RMS (Å)
iii_p8_R	$9,9971 \cdot 10^{-1}$
iii_p8_S	1,8661
iii_p10_R	$5,1932 \cdot 10^{-2}$
iii_p10_S	$3,1541 \cdot 10^{-2}$
iii_p9_R	1,4689
iii_p9_S	$4,9992 \cdot 10^{-2}$
iii_p11_R	$2,3207 \cdot 10^{-1}$
iii_p11_S	$8,2488 \cdot 10^{-2}$

Os maiores erros RMS são para **iii_p8_S** e **iii_p9_R**. Vale ressaltar que dentre as dez conformações de menor energia obtidas da otimização de geometria em AM1, a seqüência de estabilidade nem sempre permanece a mesma quando aplicamos outro método, nesse caso a DFT, ou outro conjunto de base. A conformação de menor energia em um método pode ser a de maior energia outro.

Para o **iii_p8_S**, há uma influência sobre a distribuição populacional de tal forma que por B3LYP 6-31G(d) seu valor é de apenas 3.0% contra 20.6% por B3LYP 6-311++G(2d,p). O peróxido de menor energia nos dois conjuntos de funções de base são mostradas na Fig.34, em que observa-se a diferença de orientação entre o grupo peróxido e a hidroxila, posicionados na mesma face da olefina na Fig.34(a) e em faces opostas na Fig.34(b).

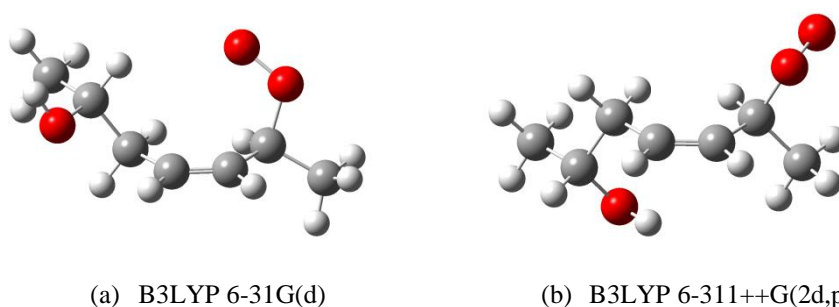


Figura 34: Peróxidos **iii_p8_S** otimizados nos dois conjuntos de funções de base mostrando diferentes conformações de mínimo. Os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio são mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.

No peróxido **iii_p9_R** a maior diferença entre as estruturas de mínimo usando a base duplo-zeta e triplo-zeta consiste na orientação do grupo peróxido e do grupo metila C7

(Fig.35). Os demais peróxidos apresentaram pequeno erro RMS de superposição, mantendo praticamente os mesmos ângulos e comprimentos de ligação quando variado o conjunto de funções de base.

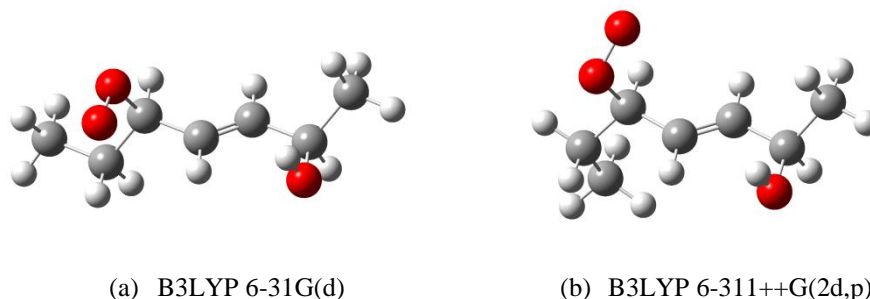


Figura 35: Peróxidos *iii_p9_R* otimizados nos dois conjuntos de funções de base mostrando diferentes conformações de mínimo. Os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio são mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.

Uma vez que todos os peróxidos do ricinoleato são isômeros, foram analisadas suas energias livre independente da reação de peroxidação. Dessa forma, observa-se que o **iii_p10_R** é o mais estável em ambas as funções de base, seguido por **iii_p8_R** na duplo-zeta e **iii_p8_S** e **iii_p8_R** na triplo-zeta.

Os peróxidos menos estáveis termodinamicamente são **iii_p11_R/S**, cuja insaturação possui a configuração Z no C9. Uma singularidade nessas estruturas é o anel de seis membros formados por (-C12-O-H...O-O-C11). A proximidade do oxigênio da extremidade do peróxido com a hidroxila é cerca de 2.11 Å, caracterizando uma ligação de hidrogênio intramolecular (Fig.36). No entanto, a formação dessa ligação não torna o **iii_p11_R/S** mais estável que o **iii_p8_R/S** que também possui a configuração Z no C9.

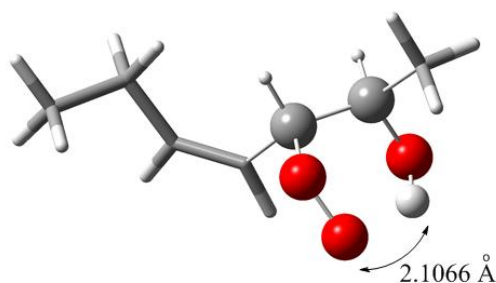


Figura 36: Ligação de hidrogênio intramolecular no peróxido *iii_p11_R*. O anel de seis membros é representado pelo modelo de bolas, sendo os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio mostrados em cinza escuro, cinza claro e vermelho, respectivamente.

Os peróxidos do linoleato são formados pela adição de oxigênio no C9, C11 e C13 (Fig.37). Embora a densidade de spin no C9 e C13 sejam menores que no C11 no radical **iv_a**, a análise da energia livre da reação de peroxidação mostra que os produtos iniciais (sem considerar beta-fragmentação) são o **iv_p9** e **iv_p13**, em que é possível a conjugação das insaturações.

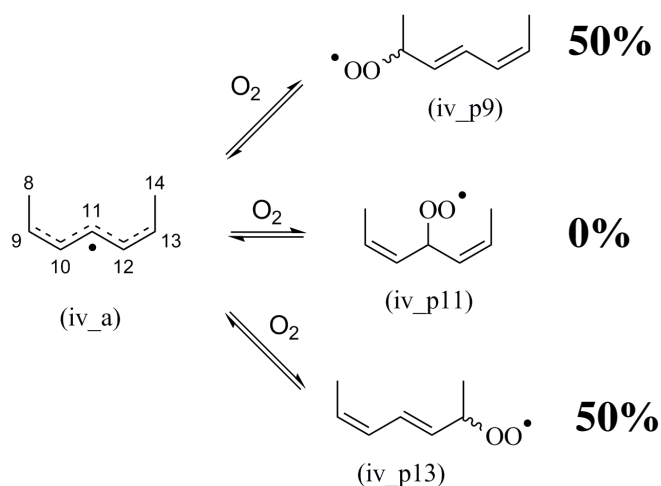


Figura 37: Peróxidos do linoleato.

A temperatura ambiente, a distribuição populacional de Boltzmann aponta que 100% dos peróxidos formados inicialmente são o **iv_p9** e **iv_p11**. A detecção do peróxido **iv_p11** já foi realizada experimentalmente em condições de controle cinético da reação (30)(31). Em condições de controle termodinâmico (altas temperaturas e sem antioxidantes) a beta-fragmentação leva à formação de peróxidos nas posições C9 e C13 e insaturações (*E, E*).

5.2. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

5.2.1. Estabilidade Oxidativa por Termogravimetria (TG)

Os ensaios de TG em atmosfera de oxigênio serviram de base para a verificação dos primeiros eventos da autoxidação, principalmente a formação de hidroperóxidos ($L + O_2 \rightarrow LOOH$) na propagação e sua decomposição/volatilização na terminação, dado pela variação na massa da amostra. Na Fig.38 são mostradas as curvas termogravimétricas, empregando atmosfera de oxigênio e nitrogênio, dos FAMES estearato, oleato, ricinoleato e linoleato.

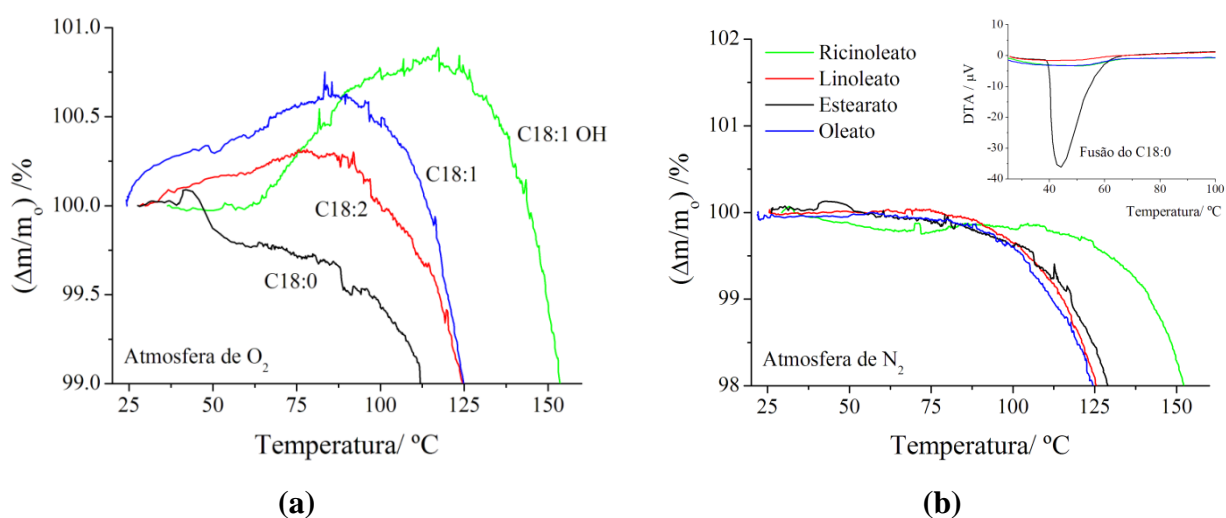


Figura 38: Curvas termogravimétricas dos FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1; 12-OH}$, em atmosfera de oxigênio (a) e nitrogênio (b).

Nas curvas termogravimétricas do estearato de metila não foi observado nenhum evento de ganho de massa. Durante a fase sólida observa-se uma linha de base sem variação de massa, e logo após a fusão (39 °C, determinado por DTA – *Differential Thermal Analysis* – e mostrada na Fig.38 b) observa-se o início da perda de massa por volatilização, atingindo 1% por volta de 115 °C em ambas as atmosferas. A ausência de ganho de massa para esse FAME em atmosfera oxidante não exclui a possibilidade de formação dos hidroperóxidos em temperaturas abaixo de 100 °C, uma vez que sua formação pode estar abaixo do limite de detecção da técnica e/ou estes, uma vez formados, possam se decompor rapidamente.

A simples presença da insaturação no oleato faz com que o mesmo inicie o ganho de massa desde o início do ensaio até 85 °C, quando começa a perda de massa por volatilização.

O perfil da curva termogravimétrica do linoleato assemelha-se à do oleato, com mesmo intervalo de ganho e perda de massa. No entanto, é impossível precisar por TG qual desses dois FAMES é mais estável à autoxidação. Em relação à curva do $C_{18:1}$, observa-se um

menor ganho de massa para o linoleato, provavelmente devido à instabilidade dos hidroperóxidos que rapidamente são decompostos nas etapas de terminação. Em atmosfera de nitrogênio o perfil da curva do linoleato assemelha-se a do estearato e oleato.

A curva termogravimétrica do ricinoleato em atmosfera de oxigênio mostra aproximadamente 1 % de ganho de massa, com início em 57 °C e temperatura de pico de 117 °C. A partir dessa temperatura ocorre a volatilização desse FAME, como observado em atmosfera de nitrogênio. Dentre os FAMES que tiveram ganho de massa ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1; 12-OH}$) o ricinoleato mostrou-se menos susceptível à autoxidação, se comparadas as temperaturas iniciais de ganho de massa.

A presença da hidroxila no ricinoleato é responsável pela sua menor volatilização (Fig.38 b), devido às ligações de hidrogênio intermoleculares, permitindo uma maior formação de hidroperóxidos antes da volatilização do FAME. Outro fator que leva a um maior ganho de massa no ricinoleato em relação ao oleato é a estabilidade dos hidroperóxidos no $C_{18:1OH}$ que podem fazer ligações de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares, tornando-os mais estáveis termodinamicamente, acarretando retardo nas etapas de terminação.

5.2.2. Estabilidade Oxidativa por PDSC: modo Dinâmico

Na Fig.39 são mostradas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura, em várias taxas de aquecimento (β), para o linoleato de metila em atmosferas de ar e oxigênio.

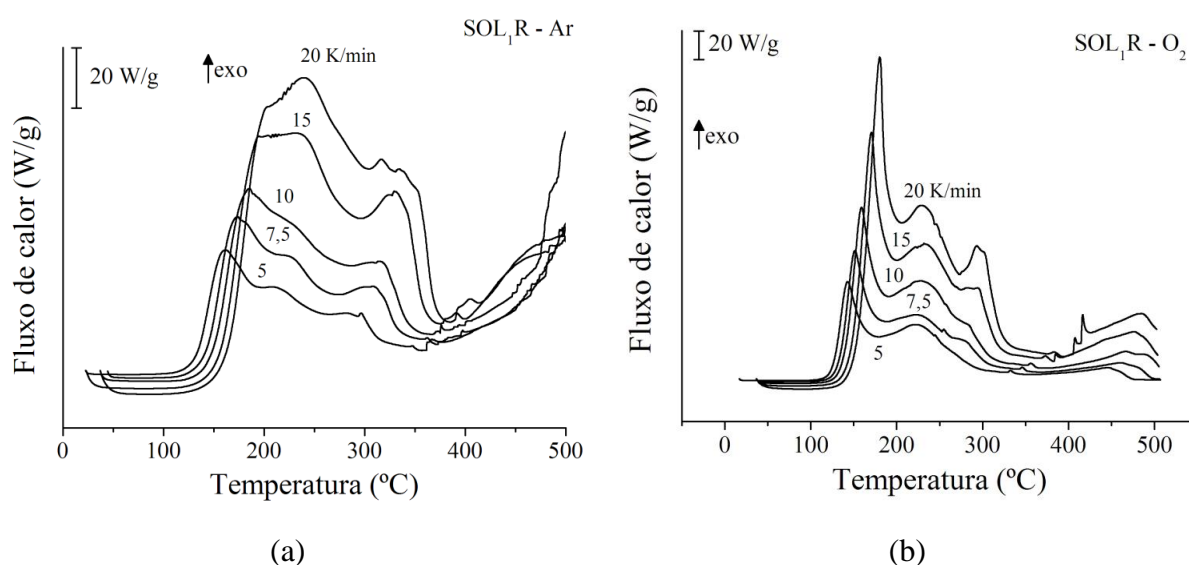


Figura 39: Curvas do PDSC no modo dinâmico para o linoleato de metila em atmosfera de ar (a) e oxigênio (b).

As curvas obtidas por PDSC no modo dinâmico para os demais FAMEs apresentam o mesmo perfil que as curvas do C_{18:2}. O aumento da taxa de aquecimento leva a um aumento deslocamento dos eventos para maiores temperaturas, assim como aumenta a intensidade do fluxo de calor (em módulo) dos eventos, sejam endotérmicos ou exotérmicos. A região de maior interesse nas curvas para se determinar a estabilidade oxidativa é o início do primeiro evento exotérmico.

Para valores de β abaixo de 10 °C/min, é possível observar eventos exotérmicos com baixo fluxo de calor que dificultam a determinação da OT, e foram observados nas taxas de aquecimento de 5 °C/min para o estearato, oleato e ricinoleato nas atmosferas de ar e O₂. Para os demais valores de β a linha de base se manteve linear e permitiu a fácil determinação do OT.

Na Tabela 8 são mostrados todos os parâmetros cinéticos, segundo o método OFW, obtidos em atmosferas oxidantes. Do gráfico de $\ln \beta$ versus 1/OT foi feita a regressão por mínimos quadrados e obtidos os coeficientes angulares ($a \pm \sigma_a$) e lineares ($b \pm \sigma_b$), que aplicados às equações de OFW forneceram a energia de ativação (Ea). A taxa de reação e o tempo de meia-vida foram determinados considerando a temperatura de 110 °C, por ser esta utilizada em outros ensaios acelerados de estabilidade oxidativa, como PetrOxy e Rancimat.

Em atmosfera de ar sintético todos os FAMEs apresentaram elevado coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0.95$) para o ajuste dos pontos de $\ln \beta$ versus 1/OT, o que pode ser interpretado pelo método OFW como sendo uma cinética de primeira ordem. Os valores de Ea seguem, em ordem decrescente: C_{18:0} > C_{18:1; 12-OH} > C_{18:1} > C_{18:2}. No entanto, mais geral que o valor de Ea para determinar a estabilidade oxidativa são a taxa de reação e o tempo de meia vida por levarem em consideração o fator pré-exponencial.

O $\tau_{1/2}$ a 25 e 110 °C, em atmosfera de ar sintético e pressão de 1400 kPa, segue a seqüência:

$$[ar, 25 \text{ }^\circ C] \tau_{1/2}: C_{18:0} (4.7 \text{ anos}) \gg \gg C_{18:1;12-OH} (10.4 \text{ meses}) > C_{18:1} (4.5 \text{ meses}) > C_{18:2} (1.2 \text{ dia})$$

$$[ar, 110 \text{ }^\circ C] \tau_{1/2}: C_{18:0} (21.3 \text{ h}) \gg C_{18:1;12-OH} \sim C_{18:1} (77 \text{ min}) > C_{18:2} (5.7 \text{ min})$$

A diferença de estabilidade oxidativa entre o ricinoleato e o oleato torna-se maior em temperaturas próximas à ambiente, sendo o tempo de meia-vida do FAME hidroxilado cerca de duas vezes maior que o do C_{18:1}.

Tabela 8: Parâmetros a e b da equação de OFW com seus desvios padrão (σ_a e σ_b), coeficiente de regressão quadrático (R^2) e parâmetros cinéticos calculados: Energia de Ativação (E_a) com seu desvio padrão e coeficiente de variação (CV%), Fator Pré-Exponencial (Z), taxa de oxidação k e tempo de meia vida $\tau_{1/2}$ à 110°C; para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:10H}$ obtidos por PDSC em atmosferas de AR e O_2

Atmosfera de AR sintético				
Parâmetros	C_{18:0}	C_{18:1}	C_{18:2}	C_{18:1;12-OH}
$\beta/(K.min^{-1})$	OT/°C	OT/°C	OT/°C	OT/°C
5	-	-	130.7	-
7.5	-	175.4	140.5	169.0
10	208.6	180.5	147.1	174.0
12.5	211.6	184.6	-	176.3
15	216.5	188.3	155.2	180.3
20	219.6	193.9	160.9	185.3
$a \pm \sigma_a$	-6055.68 ± 751.91	-4809.41 ± 44.72	-3498.03 ± 141.22	-5321.19 ± 257.71
$b \pm \sigma_b$	13.57 ± 1.54	11.60 ± 0.09	9.34 ± 0.34	12.91 ± 0.57
R^2	0.95513	0.99965	0.99351	0.99068
$E_a/(kJ.mol^{-1})$	110.3 ± 13.7	87.6 ± 0.8	63.7 ± 2.6	96.9 ± 4.7
CV/%	12.42	0.93	4.04	4.84
Z/min^{-1}	$5.83 \cdot 10^{11}$	$7.80 \cdot 10^9$	$5.90 \cdot 10^7$	$1.45 \cdot 10^{11}$
$k (110°C)/min^{-1}$	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$8.99 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$8.97 \cdot 10^{-3}$
$\tau_{1/2}/min$	1279.9	77.1	5.7	77.3
Atmosfera de Oxigênio				
Parâmetros	C_{18:0}	C_{18:1}	C_{18:2}	C_{18:1;12-OH}
$\beta/(K.min^{-1})$	OT/°C	OT/°C	OT/°C	OT/°C
5	-	-	125.8	-
7.5	-	170.0	131.8	175.9
10	202.9	175.2	138.7	177.9
12.5	209.8	180.4	-	180.2
15	211.3	184.4	147.1	182.9
20	215.9	190.0	153.9	188.3
$a \pm \sigma_a$	-5319.55 ± 406.54	-4296.70 ± 105.71	-3580.45 ± 138.04	-6929.21 ± 847.30
$b \pm \sigma_b$	12.17 ± 0.84	10.57 ± 0.23	9.69 ± 0.33	16.34 ± 1.86
R^2	0.98839	0.99758	0.99408	0.95645
$E_a/(kJ.mol^{-1})$	96.9 ± 7.4	78.2 ± 1.9	65.2 ± 2.5	126.2 ± 15.4
CV/%	7.64	2.46	3.86	12.23
Z/min^{-1}	$2.62 \cdot 10^{10}$	$8.23 \cdot 10^8$	$1.29 \cdot 10^8$	$2.98 \cdot 10^{14}$
$k (110°C)/min^{-1}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-1}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$
$\tau_{1/2}/min$	423.8	39.0	4.1	369.4

Apesar do sistema de análise por PDSC manter condições de volume, pressão de ar e temperatura bastante diferentes das condições de armazenamento de biodiesel (troca de ar com o ambiente, baixa razão entre volume de amostra/volume de ar no head space¹⁰, temperatura ambiente, recipiente de aço-carbono, entre outros), o $\tau_{1/2}$ (25°C) pode ser usado para estimar o tempo de prateleira desses FAMEs, o que corrobora com dados que apontam, em estudos sistematizados de armazenamento, maior estabilidade à oxidação em biodieseis cujo ricinoleato é o componente majoritário que naqueles onde predominam o oleato e linoleato (135).

Para os tempos de meia-vida encontrados a 110 °C há dois parâmetros em comum com a técnica Rancimat, na qual se baseia a norma adotada pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) para a verificação da estabilidade oxidativa (EN 14112), a saber: temperatura e atmosfera. No entanto, o volume de amostra e pressão do gás diferem consideravelmente entre o Rancimat e PDSC. Além disso, como principal diferença entre essas técnicas podemos apontar os eventos oxidativos detectados. Enquanto que o PDSC analisa a diferença de energia entre a amostra um material de referência, sendo sensível às primeiras etapas da oxidação, o Rancimat analisa a variação na condutividade da água deionizada cujos voláteis (etapas de terminação da autooxidação) são coletados. Dessa forma, não podemos comparar a verdadeira estabilidade oxidativa (por PDSC, ou DSC) com o índice de estabilidade oxidativa (OSI) por Rancimat, que por definição assemelha-se mais com a resistência à rancificação (etapa do processo oxidativo onde são formadas substâncias – geralmente aldeídos e cetonas voláteis - responsáveis por alterar propriedades organolépticas de óleos e gorduras).

Recentemente, Knothe (3) determinou a estabilidade oxidativa dos FAMEs por Rancimat a 110 °C como: C_{18:0} (> 24 h) > C_{18:1} (2.79 h) > C_{18:2} (0.94 h) > C_{18:1;12-OH} (0.67 h) e sugeriu que o ricinoleato não é uma boa opção para compor os biodieseis, pois além de aumentar a viscosidade do combustível é menos estável que o linoleato. Tal afirmação desqualifica o mamona como oleaginosa para a produção de biodiesel. Em contrapartida, um recente trabalho de Dantas et al.(135) demonstrou viabilidade na aplicação do ricinoleato como FAME aditivo ao biodiesel de soja, conseguindo estabilidade oxidativa mínima de 6 h (como exigido pela ANP) para a blenda 80% : 20% (biodiesel de soja: biodiesel de mamona). Além disso, sequência de estabilidade oxidativa obtida por Knothe (3) não condiz com a sequência obtida dos valores de BDE (C-H) por cálculos quânticos computacionais, que

¹⁰ Volume de ar entre a superfície superior da amostra e o recipiente.

utilizando como exemplo os cálculos realizados com o conjunto de base B3LYP/6-311++G(2d,p), mostra:

$$BDE (C-H) /kJ.mol^{-1}: C_{18:0} (94.98) > C_{18:1} (79.21) \sim C_{18:1;12-OH} (79.06) > C_{18:2} (68.43)$$

Outro parâmetro comumente utilizado na literatura é a temperatura de oxidação determinada por (P)DSC no modo dinâmico com a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Apesar de ser uma análise pontual, a escolha de uma mesma razão de aquecimento intermediária como a OT (10°C/min) fornece a mesma sequência de estabilidade oxidativa que o BDE (C-H), como mostrado na Fig.40. Para essa comparação escolhemos os menores valores de BDE dentre os sítios de oxidação de cada FAME.

O ajuste linear mostrada na Fig.40 reforça a informação de que o primeiro evento exotérmico com elevado fluxo de calor no PDSC refere-se aos primeiros estágios da autooxidação, que por sua vez têm a abstração de hidrogênio como etapa controladora da velocidade. Tal correlação com a estabilidade oxidativa por Rancimat seria mera coincidência.

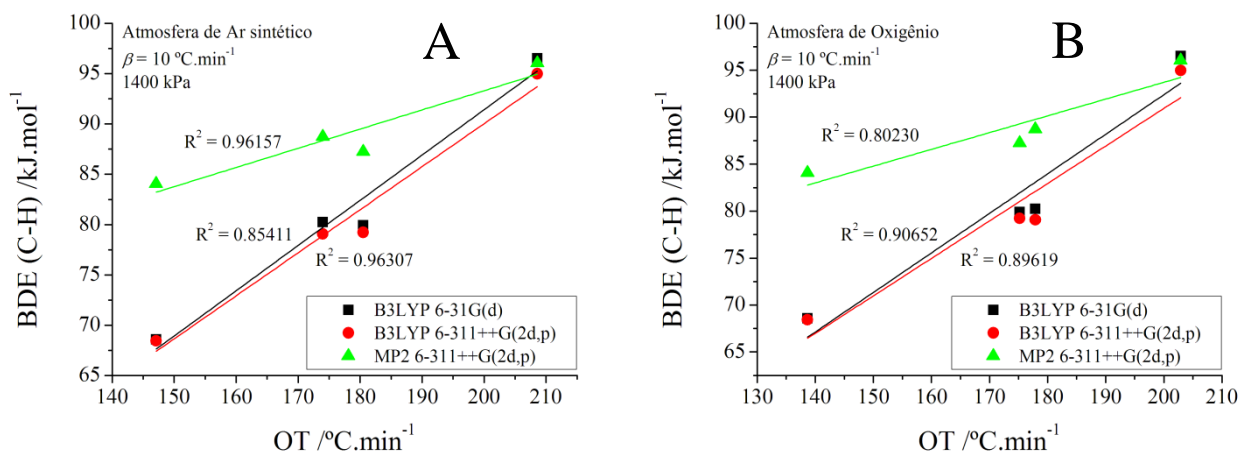


Figura 40: Correlação entre BDE (C-H) e OT (10°C/min) na atmosfera de AR sintético (a) e O₂ (b).

As curvas ajustadas aos pontos das Fig.40 (a) e (b) possuem excelente correlação linear ($0.80 < R^2 < 0.96$) se considerarmos que os cálculos computacionais foram realizados considerando as reações no vácuo e temperatura ambiente. Essa validação torna possível modelar novas cadeias graxas não convencionais buscando eliminar os sítios de oxidação mais vulneráveis (por epoxidação, acetilação, hidrogenação, entre outros).

Em atmosfera de oxigênio, de forma geral foi observada uma redução nos valores de OT em relação à atmosfera de ar sintético quando fixadas as mesmas taxas de aquecimento. Uma exceção foi observada para o ricinoleato que mostrou comportamento inverso. Aplicando o método OFW, o ajuste linear dos pontos de $\ln\beta$ versus $1/OT$ mostraram elevado coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0.95$), confirmando a cinética de primeira ordem assumida.

A energia de ativação obtida em O_2 para o estearato, oleato e linoleato mostrou valor menor ou igual que a obtida em ar sintético, ao contrário do ricinoleato. A diferença entre o fator pré-exponencial do $C_{18:1;12-OH}$ e $C_{18:1}$ é da ordem de 10^6 , o que torna o tempo de meia-vida do ricinoleato à 110 °C cerca de dez vezes maior que do oleato. Comparando o efeito da atmosfera, temos que o $\tau_{1/2}$ (110 °C) relativo AR : O_2 de cada FAME é: 3.0, 2.0, 0.2 e 1.4 para $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:1;12-OH}$ e $C_{18:2}$, respectivamente.

Considerando um controle cinético da autoxidação do $C_{18:1;12-OH}$, a anomalia na sua E_a e $\tau_{1/2}$ em atmosfera de O_2 em relação aos demais FAMES, principalmente em relação ao $C_{18:1}$, pode ser atribuída à diminuição na entropia de transição (ΔS^\ddagger) ocasionado pelas interações intermoleculares do radical iniciador da autoxidação com a hidroxila ligada ao C-12, o que leva a uma redução nos graus de liberdade do complexo ativado (Fig. 41).

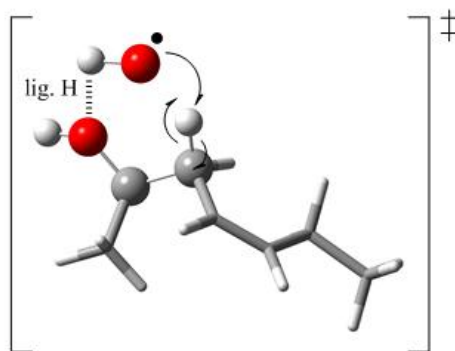


Figura 41: Estado de transição para a primeira etapa da autoxidação do ricinoleato. (Obs.: TS não calculado)

Esse raciocínio pode ser estendido também para a atmosfera de ar sintético, onde observa-se maior E_a do ricinoleato em relação ao oleato. Nessa atmosfera suas constantes de reação à 110 °C possuem a mesma ordem de grandeza devido a diferença entre seus fatores pré-exponencial ser menor que em atmosfera de O_2 .

5.2.3. Estabilidade Oxidativa por PDSC: modo Isotérmico

Na PDSC no modo isotérmico a temperatura inicial (20 a 30 °C) é elevada até a temperatura constante de análise a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e a partir desse ponto - t_0 - é considerada a isoterma para a determinação do HPOIT, como mostrado na Fig.42. Nesse mesmo intervalo inicial observa-se um aumento da pressão do gás no forno, que torna-se aproximadamente constante após t_0 , mas acima dos 1400 kPa iniciais. O modelo do equipamento de DSC utilizado nesse trabalho não permite o controle automático da pressão.

Em relação à análise de PDSC no modo dinâmico, o modo isotérmico apresentou como desvantagens: (i) o elevado tempo de análise, podendo chegar a 10 h, dependendo do FAME e da atmosfera; (ii) menor quantidade de informação a respeito dos processos oxidativos, pois apenas um evento exotérmico é geralmente observado para os FAMES; (iii) arbitrariedade na definição do HPOIT quando a linha de base não é bem definida (geralmente quando o HPOIT é pequeno). Em casos em que esse último problema gera imprecisão na determinação do HPOIT o tempo de pico (t_p) pode ser usado no cálculo dos parâmetros cinéticos como uma boa aproximação, substituindo o HPOIT na Eq.55.

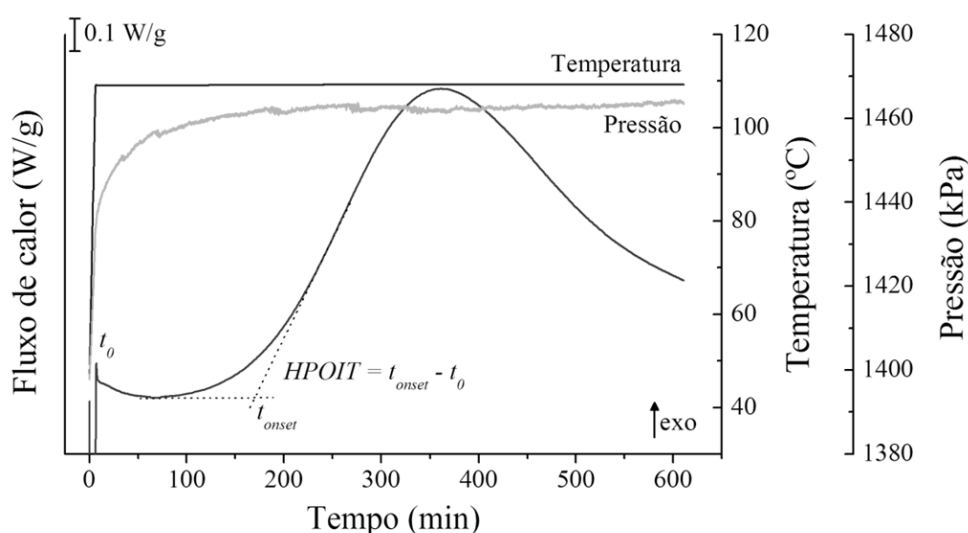


Figura 42: Curva modelo de uma isoterma de FAME na atmosfera de ar sintético a 110 °C. São mostradas as curvas de fluxo de calor, pressão e temperatura em função do tempo, assim como a determinação do HPOIT.

Na Fig.43 são mostradas as curvas do linoleato de metila em cinco temperaturas diferentes e nas atmosferas de AR e O₂. As curvas para os demais FAMES apresentam o mesmo perfil, embora não tenha sido possível utilizar as mesmas temperaturas de análise para todos os FAMES devido às diferenças de estabilidade oxidativa.

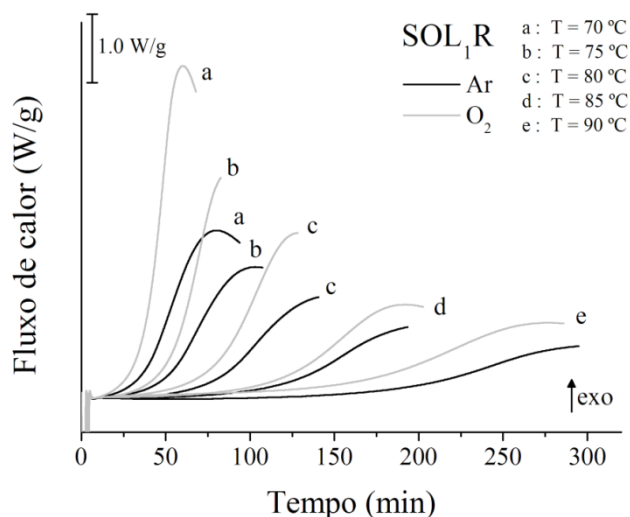


Figura 43: Curvas isotermas do linoleato de metila em atmosferas de ar e oxigênio.

De forma geral, quanto maior a temperatura de análise menor o HPOIT e t_p . Pequenas diferenças entre o valor das isotermas (5 °C) levaram a uma variação significativa no tempo de oxidação. Na Tabela 9 são mostrados os valores de HPOIT e t_p em AR e os parâmetros calculados: energia de ativação, fator pré-exponencial, entropia de ativação, entalpia de ativação, taxa de reação e tempo de meia-vida. Esses últimos dois parâmetros são calculados considerando a temperatura de 110 °C, a fim de comparação com demais técnicas aceleradas que utilizam essa mesma temperatura de análise.

A elevada correlação ($R^2 > 0.97$) para o ajuste linear indicou a dependência da oxidação dos FAMES com a temperatura, de acordo com a teoria do complexo ativado. O estearato e o ricinoleato apresentaram menor correlação linear, tanto no modo isotérmico como no modo dinâmico (Tabela 8), para o ajuste com os modelos cinéticos adotados. Em relação ao oleato e linoleato, FAMES mais comportados, o C_{18:0} e C_{18:1 OH} apresentam como particularidades a elevada viscosidade, sendo o primeiro um sólido à temperatura ambiente e o segundo um álcool graxo.

Tabela 9: Parâmetros da reação de oxidação para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1;12-OH}$ obtidos por PDSC em atmosferas de AR com base no HPOIT e t_p (em negrito).

Atmosfera de AR								
θ / °C	HPOIT/ t_p / min	R^2	E_a / kJ.mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	ΔS^\ddagger / J.mol ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ.mol ⁻¹	k (110°C) / min ⁻¹	$\tau_{1/2}$ / min
$C_{18:0}$								
151.0	291.4/ 381.8	0.9167 ^a						
156.1	88.8/ 142.5	0.9494^a	207.8	$1.52 \cdot 10^{23}$	181.6	198.1	$7.13 \cdot 10^{-6}$	67.5 dias
161.0	74.0/ 110.2	0.9089 ^b	184.8	$1.67 \cdot 10^{20}$	124.9	175.1	$1.07 \cdot 10^{-5}$	45.0 dias
166.2	46.2/ 69.5	0.9438^b						
171.6	13.6/ 26.8							
$C_{18:1}$								
103.8	184.8/ 508.7	0.9980 ^a						
109.2	122.1/ 323.8	0.9992^a	92.9	$4.05 \cdot 10^{10}$	-62.1	81.9	$8.77 \cdot 10^{-3}$	79.1
114.5	77.9/ 222.6	0.9975 ^b	92.0	$1.11 \cdot 10^{10}$	-72.8	81.1	$3.19 \cdot 10^{-3}$	217.5
119.5	55.3/ 157.0	0.9990^b						
124.8	39.2/ 106.3							
$C_{18:2}$								
67.7	181.6/ 291.1	0.9985 ^a						
72.9	113.6/ 191.1	0.9954^a	86.7	$1.08 \cdot 10^{11}$	-60.1	73.5	$1.64 \cdot 10^{-1}$	4.2
78.1	72.9/ 138.6	0.9982 ^b	66.7	$5.99 \cdot 10^7$	-122.4	53.5	$4.84 \cdot 10^{-2}$	14.3
83.3	45.4/ 98.6	0.9938^b						
88.4	32.0/ 74.9							
$C_{18:1;12-OH}$								
103.9	132.0/ 358.1	0.9816 ^a						
109.2	105.0/ 290.6	0.9819^a	93.2	$5.75 \cdot 10^{10}$	-59.2	82.2	$1.13 \cdot 10^{-2}$	61.2
114.3	60.2/ 177.3	0.9763 ^b	83.8	$1.07 \cdot 10^9$	-92.3	72.8	$4.03 \cdot 10^{-3}$	172.0
119.6	43.2/ 126.6	0.9760^b						
124.7	29.5/ 94.5							

a,b: R^2 referente as Eq.55 e 56, respectivamente.

A entropia de ativação positiva para o estearato indicou a não-especificidade de sítios de peroxidação, uma vez que este possui apenas grupos metilênicos, diferentemente dos demais FAMES, que por possuírem sítios preferenciais (hidrogênio alílicos e bis-alílicos) de oxidação reduzem os graus de liberdade do complexo ativado na primeira etapa da autoxidação e conseqüentemente possuem ΔS^\ddagger negativo.

A entalpia de ativação mostrou-se maior para o estearato, seguido do ricinoleato e oleato (aproximadamente iguais), e por último o linoleato, como esperado. Os valores encontrados através do t_p foram sempre menores que os obtidos pelo HPOIT, indicando que outras reações referentes a etapa de propagação e/ou terminação estão envolvidas após o HPOIT.

O fator pré-exponencial mostrou valores maiores para o estearato que os demais, diferentemente do observado pelo método OFW, no qual o ricinoleato apresentou a mesma ordem de grandeza que o $C_{18:0}$.

Pelos valores de HPOIT e t_p em atmosfera de ar, obteve-se, aplicando a Eq.55, a seqüência decrescente de energia de ativação dos FAMES (comparado com os valores de E_a por PDSC dinâmico (OT,OFW) e BDE (C-H) no método B3LYP/6-311++G(2d,p)):

$$\text{HPOIT} - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (207.8) > C_{18:1;12-OH} (93.2) \sim C_{18:1} (92.9) > C_{18:2} (86.7)$$

$$t_p - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (184.8) > C_{18:1} (92.0) > C_{18:1;12-OH} (83.8) > C_{18:2} (66.7)$$

$$\text{OT, OFW} - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (110.3) > C_{18:1;12-OH} (96.9) > C_{18:1} (87.6) > C_{18:2} (63.7)$$

$$\text{BDE (C-H)} / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (94.98) > C_{18:1} (79.21) \sim C_{18:1;12-OH} (79.06) > C_{18:2} (68.43)$$

As quatro seqüências acima não deixam dúvidas quanto a elevada estabilidade do estearato e a instabilidade do linoleato. Quantitativamente a E_a obtida pela aplicação do t_p mostrou valores mais próximos do BDE (C-H) e E_a (OT,OFW) para esses dois FAMES que as energias de ativação obtidas pelos valores de HPOIT, que mostraram-se superestimados.

As variações na seqüências ficam por conta dos FAMES com estruturas mais semelhantes, $C_{18:1}$ e $C_{18:1;12-OH}$. Até mesmo para as E_a obtidas por HPOIT e t_p a seqüência muda. Assim como o BDE (C-H) a E_a por HPOIT mostrou aproximadamente igual para o oleato e ricinoleato. Pelo t_p o oleato apresentou maior energia de ativação que o ricinoleato.

Os tempos de meia-vida à 110 °C em atmosfera de ar pelos métodos isotérmico e com paração com o método dinâmico são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Comparação dos tempos de meia-vida à 110 °C e atmosfera de ar, obtidos nos métodos isotérmico e dinâmico do PDSC.

FAME	PDSC, Atmosfera de AR, 110 °C, 1400 kPa		
	Isotérmico, HPOIT	Isotérmico, t_p	PDSC Din OFW
$C_{18:0}$	67.5 dias	45.0 dias	21.3 h
$C_{18:1}$	79.1 min	217.5 min	77.1 min
$C_{18:1;12-OH}$	61.2 min	172.0 min	77.3 min
$C_{18:2}$	4.2 min	14.3 min	5.7 min

Os valores a partir do HPOIT estão de acordo com os obtidos pelo método não-isotérmico OFW para os FAMES $C_{18:1}$, $C_{18:1;12-OH}$ e $C_{18:2}$; para o $C_{18:0}$ há uma enorme diferença, passando de 67.5 dias por HPOIT e 45 dias pelo t_p para 21.3 h por OT OFW. O uso do t_p superestimou todos os tempos de meia-vida em relação ao método OFW.

Na Tabela 11 são mostrados os parâmetros de oxidação em atmosfera de O_2 com base no HPOIT e t_p .

Tabela 11: Parâmetros da reação de oxidação para os FAMES $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ e $C_{18:1;12-OH}$ obtidos por PDSC em atmosferas de O_2 com base no HPOIT e t_p (em negrito).

Atmosfera de O_2								
θ / °C	HPOIT/ t_p / min	R^2	E_a / kJ.mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	ΔS^\ddagger / J.mol ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ.mol ⁻¹	k (110°C) / min ⁻¹	$\tau_{1/2}$ / min
$C_{18:0}$								
135.2	151.4/ 438.1	0.8306 ^a						
140.5	119.1/ 300.9	0.9625^a	144.8	$1.69 \cdot 10^{16}$	47.8	134.8	$3.08 \cdot 10^{-4}$	1.6 dia
145.8	105.5/ 231.5	0.8078 ^b	124.3	$1.64 \cdot 10^{13}$	-9.9	114.3	$1.86 \cdot 10^{-4}$	2.6 dia
150.7	46.6/ 126.8	0.9556^b						
156.2	17.8/ 72.4							
$C_{18:1}$								
104.0	164.0/ 405.1	0.9914 ^a						
109.2	102.4/ 254.2	0.9782^a	95.8	$1.16 \cdot 10^{11}$	-53.3	84.9	$1.01 \cdot 10^{-2}$	68.6
114.3	69.3/ 185.5	0.9890 ^b	92.2	$1.48 \cdot 10^{10}$	-70.5	81.3	$3.99 \cdot 10^{-3}$	173.7
119.4	52.5/ 140.6	0.9718^b						
124.7	31.6/ 78.7							
$C_{18:2}$								
67.7	163.4/ 272.9	0.9978 ^a						
72.8	113.8/ 189.1	0.9984^a	80.7	$1.37 \cdot 10^{10}$	-77.3	67.5	$1.37 \cdot 10^{-1}$	5.1
78.0	74.9/ 126.0	0.9964 ^b	79.4	$5.23 \cdot 10^9$	-85.3	66.2	$7.84 \cdot 10^{-2}$	8.8
83.3	48.6/ 82.5	0.9972^b						
88.4	32.4/ 55.3							
$C_{18:1;12-OH}$								
104.0	115.9/ 335.6	0.9200 ^a						
109.2	80.6/ 227.3	0.9762^a	71.7	$7.30 \cdot 10^7$	-114.6	60.7	$1.23 \cdot 10^{-2}$	56.5
114.3	62.7/ 160.1	0.8907 ^b	83.5	$1.11 \cdot 10^9$	-92.0	72.6	$4.59 \cdot 10^{-3}$	150.9
119.4	57.4/ 133.1	0.9685^b						
124.7	31.2/ 78.0							

a,b: R^2 referente as Eq.55 e 56, respectivamente.

Da mesma forma que em atmosfera de ar, em atmosfera de O_2 puro observou-se elevada correlação linear no ajuste das Eq. 55 e 56.

A entropia de ativação apresentou valor positivo para o estearato, como esperado, porém menor que em atmosfera de ar sintético. De forma inesperada, obteve-se $\Delta S^\ddagger < 0$ quando foram considerados t_p nas Eq. 55 e 56 para esse FAME. Para o oleato, linoleato e ricinoleato a entropia de ativação mostrou valor negativo, sendo o menor valor para o $C_{18:1;12-OH}$.

A entalpia de ativação, com base no HPOIT, mostrou maior valor para o estearato, como esperado, seguido do oleato, linoleato e ricinoleato. O $\Delta H^\ddagger(C_{18:2}) > \Delta H^\ddagger(C_{18:1;12-OH})$ não condiz com os dados da análise em atmosfera de ar e os valores de BDE (C-H).

Considerando o HPOIT, a maior mudança nos valores do fator pré-exponencial ocorreram para o estearato, de 10^{23} em atmosfera de ar para 10^{16} em atmosfera de O_2 . Para os

demais FAMES também houve uma redução, com exceção do oleato que manteve a mesma ordem de grandeza.

Pelos valores de HPOIT e t_p em atmosfera de O_2 , obteve-se, aplicando a Eq.55, a sequência decrescente de energia de ativação dos FAMES (comparado com os valores de E_a por PDSC dinâmico (OT,OFW) em O_2 e BDE (C-H) no método B3LYP/6-311++G(2d,p)):

$$\text{HPOIT} - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (144.8) > C_{18:1} (95.2) > C_{18:2} (80.7) > C_{18:1;12-OH} (71.7)$$

$$t_p - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (124.3) > C_{18:1} (92.2) > C_{18:1;12-OH} (83.5) > C_{18:2} (79.4)$$

$$\text{OT OFW} - E_a / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:1;12-OH} (126.2) > C_{18:0} (96.9) > C_{18:1} (78.2) > C_{18:2} (65.2)$$

$$\text{BDE (C-H)} / \text{kJ.mol}^{-1}: C_{18:0} (94.98) > C_{18:1} (79.21) \sim C_{18:1;12-OH} (79.06) > C_{18:2} (68.43)$$

Há muitas divergências nas séries acima, como o fato do $C_{18:2}$ possuir maior E_a que o $C_{18:1;12-OH}$, considerando o HPOIT, enquanto que pelo método OFW o ricinoleato possui a maior E_a da série. As séries que apresentam a mesma sequência são a obtida a partir do t_p e a BDE (C-H), embora seus valores absolutos difiram entre 4 e 30 kJ mol^{-1} .

Na Tabela 12 são comparados os tempos de meia-vida pelo método isotérmico em atmosferas de O_2 e ar, assim como o método dinâmico em atmosfera de O_2 .

Observa-se uma enorme diferença entre os tempos de meia-vida para o $C_{18:0}$ em atmosfera de O_2 nos métodos dinâmico (7.1 h) e isotérmico (1.6 dias). A menor diferença foi observada para o linoleato.

No modo isotérmico o efeito da mudança de atmosfera, de ar sintético para oxigênio, foi a redução do tempo de meia-vida para todos os FAMES, como esperado, com exceção do $C_{18:2}$, que na comparação do $\tau_{1/2}$ pelos valores de HPOIT apresentou ligeiro aumento. Para esse FAME a redução fica mais evidente quando o tempo de meia-vida é obtido pelo t_p .

Tabela 12: Comparação dos tempos de meia-vida à 110 °C e atmosfera de O_2 , obtidos nos métodos isotérmico e dinâmico do PDSC e em atmosfera de AR.

FAME	PDSC, Atmosfera de O_2 , 110 °C, 1400 kPa				
	Isotérmico HPOIT (O_2)	Isotérmico t_p (O_2)	PDSC Din OFW (O_2)	Isotérmico HPOIT (AR)	Isotérmico t_p (AR)
$C_{18:0}$	1.6 dias	2.6 dias	7.1 h	67.5 dias	45.0 dias
$C_{18:1}$	1.1 h	2.9 h	39.0 min	1.3 h	3.6 h
$C_{18:1;12-OH}$	56.5 min	2.5 h	6.2 h	1.0 h	2.9 h
$C_{18:2}$	5.1 min	8.8 min	4.1 min	4.2 min	14.3 min

De forma geral observou-se uma diminuição do tempo de meia-vida para todos os FAMES, em ambas as atmosferas e modos (dinâmico e isotérmico), com o aumento da temperatura, como apresentado na Figura 44.

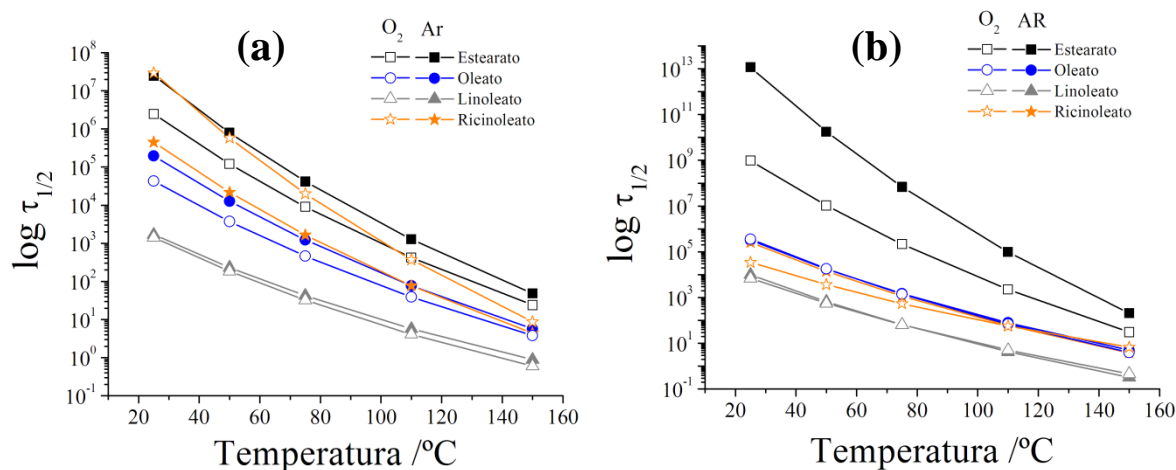


Figura 44: Tempo de meia-vida (em escala logarítmica) em função da temperatura: (a) PDSC modo dinâmico, (b) PDSC modo isotérmico.

Pela Fig.44 torna-se clara a mudança na sequência de estabilidade dos FAMES de acordo com o método empregado e a atmosfera. O ricinoleato apresenta o comportamento menos esperado, uma vez que em torno de 110 °C este apresenta-se tão estável quanto o oleato, mas menos estável que este acima de 110 °C (no modo dinâmico) ou mais estável (no modo isotérmico). Portanto, os ensaios acelerados a 110 °C podem não apresentarem a mesma tendência observada à temperatura ambiente quando o ricinoleato de metila estiver presente no biodiesel.

Diante dos dados cinéticos obtidos pode-se determinar a susceptibilidade relativa à oxidação dos FAMES pela razão entre suas taxas de reação a 110 °C (Tabela 13).

Tabela 13: Susceptibilidade relativa de oxidação a 110 °C.

Modo/Método/Atmosfera	FAMES			
	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:1;12-OH}	C _{18:2}
Iso./HPOIT/AR	1	1230	1585	23001
Iso./HPOIT/O ₂	1	33	40	445
Iso./ t _p /AR	1	298	373	4523
Iso./ t _p /O ₂	1	21	25	422
Din./OFW/AR	1	17	17	226
Din./OFW/O ₂	1	11	1	102

Em todos os métodos e atmosferas o FAME mais estável foi o estearato e o menor estável foi o linoleato, como esperado. No método isotérmico o ricinoleato mostrou-se mais susceptível à oxidação que o oleato, nas proporções aproximadas de 1.00 : 1.27 (C_{18:1} : C_{18:1;12-OH}) em atmosfera de ar e de 1.00 : 1.20 em atmosfera de O₂. No modo dinâmico esses dois FAMES apresentam a mesma susceptibilidade à oxidação em atmosfera de ar, e o ricinoleato é mais estável que o oleato em atmosfera de O₂.

Com a razão entre as taxas de reação (k_{O_2}/k_{ar}), observamos o efeito da atmosfera (Tabela 14) sobre a oxidação dos FAMES.

Tabela 14: Razão entre as taxas de reação em oxigênio e ar sintético.

FAMES	Iso. HPOIT (k_{O_2}/k_{ar})	Iso. t_p (k_{O_2}/k_{ar})	Din. OFW (k_{O_2}/k_{ar})
C _{18:0}	43.2	17.4	3.0
C _{18:1}	1.2	1.3	2.0
C _{18:1;12-OH}	1.1	1.1	0.2
C _{18:2}	0.8	1.6	1.4

Com exceção do C_{18:2} no modo isotérmico usando o HPOIT e o C_{18:1OH} no modo dinâmico observou-se uma razão maior que 1.0 entre as taxas de reação em atmosfera de oxigênio e ar sintético. O efeito do N₂ presente na atmosfera de ar sintético é responsável pela formação de NO_x, que em contato com o FAME não oxidado pode agir como radical propagador da oxidação. Assim, embora o tempo de análise nessa atmosfera seja um pouco maior que em atmosfera de oxigênio puro, as condições de análise tornam-se mais próximas das reais, sem retirar as características e propósitos do ensaio acelerado.

Não foram encontrados dados de PDSC no modo isotérmico, seja em atmosfera de oxigênio ou ar sintético, para nenhum FAME puro. Dessa forma, esse trabalho dá uma contribuição à literatura no entendimento do processo oxidativo utilizando esta técnica que cada vez mais vem sendo investigada para a substituição do método Rancimat, considerado o método de referência das normas americana (ASTM) e europeia (EN) no controle de qualidade do biodiesel, mas que apresenta diversas limitações.

Na próxima seção é mostrada a modelagem de misturas de FAMES, a fim de determinar a influência de cada FAME sobre os demais, com base na temperatura de oxidação pelo PDSC dinâmico em atmosfera de ar sintético.

5.2.4. Modelagem de Misturas Ternárias

As misturas ternárias dos sistemas de FAMEs *SOL*, *SOR*, *SLR* e *OLR* foram ajustadas segundo o um modelo quadrático que forneceu como resposta as seguintes equações (Eq. 62-65):

$$OT(S, O, L) = 207.0S + 181.0O + 146.0L - 32.6SO - 109.5SL - 31.3OL \quad (\text{Eq. 62})$$

$$OT(S, O, R) = 208.5S + 180.3O + 174.1R - 30.5SO - 38.6SR + 12.7OR \quad (\text{Eq. 63})$$

$$OT(S, L, R) = 208.5S + 147.7L + 173.8R - 107.4SL - 39.9SR - 36.8LR \quad (\text{Eq. 64})$$

$$OT(O, L, R) = 180.9O + 147.3L + 173.5R - 31.1OL + 12.3OR - 37.7LR \quad (\text{Eq. 65})$$

Todas as equações foram obtidas com $R^2 > 0.99$ (Fig. 45), de sorte que não foi necessária a inclusão de termos cúbicos.

Nas Eq.62-65 o coeficiente de cada termo individual é o seu valor de OT, ou seja, quando os outros dois componentes da mistura têm fração molar igual a zero. Os coeficientes dos termos de interação indicam a extensão, positiva ou negativa, da influência de um componente sobre outro na mistura. Dentre estes, o coeficiente do termo *SL* é o mais negativo, indicando que a adição de linoleato ao estearato resulta na maior redução de OT dentre as misturas dos quatro FAMEs. De fato, o mistura SL (1:1) possui OT de 150.8 °C, valor mais próximo do OT do linoleato (147.1°C) que do estearato (208.6 °C).

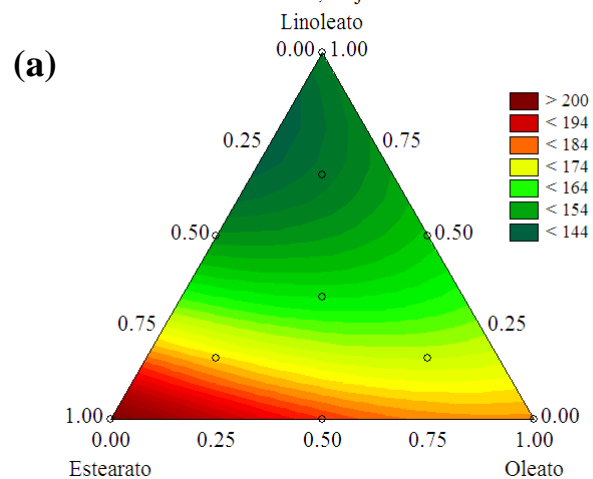
Na Fig.45 são mostrados os diagramas ternários, em que o gradiente de cores indica os valores de OT. Na Fig. 45 (a) observamos um ponto de mínimo global para a mistura binária teórica S_1L_3 , o que não era esperado, pois o estearato contém apenas sítios de oxidação mais estáveis à oxidação que o linoleato, não se explicando o sinergismo observado.

Se considerarmos o diagrama da mistura SOL uma forma geral para os diagramas Saturados/Monoinsaturados/Polinsaturados podemos retirar informações válidas para uma larga gama de biodieseis, e a partir destas prever a estabilidade oxidativa de uma nova blenda biodiesel:biodiesel, de um biodiesel winterizado¹¹, entre outras modificações no biocombustível. As regiões de nível do diagrama ligam composições bastante diferentes em composição mas com mesmo OT. Por exemplo, o ponto central do diagrama (referente à mistura $S_1O_1L_1$) apresenta OT próximo à mistura binária O_3L_2 .

¹¹ O processo de winterização consiste na retirada, por resfriamento, dos FAMEs com maior ponto de fusão. Geralmente são reduzidos os componentes saturados de longa cadeia graxa.

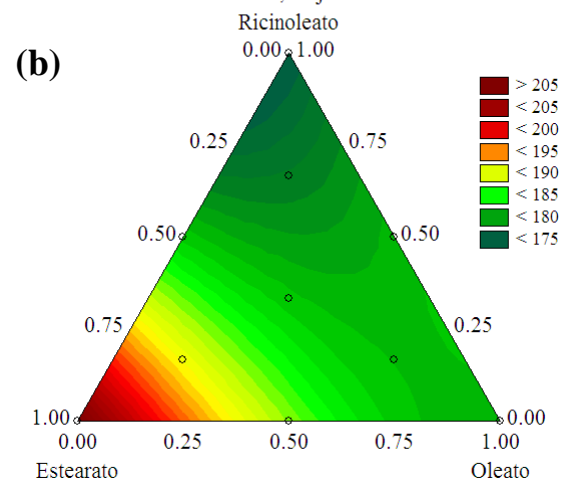
$$OT(S, O, L) = 207.9 S + 181.0 O + 147.9 L - 32.6 SO - 109.5 SL - 31.3 OL$$

$$R^2 = 0.9938; \text{Adj} = 0.986$$



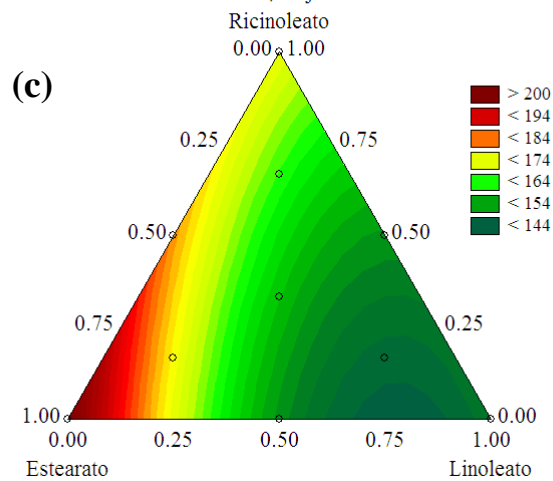
$$OT(S, O, R) = 208.5 S + 180.3 O + 174.1 R - 30.5 SO - 38.6 SR + 12.7 OR$$

$$R^2 = 0.9992; \text{Adj} = 0.9983$$



$$OT(S, L, R) = 208.5 S + 147.7 L + 173.8 R - 107.4 SL - 39.9 SR - 36.8 LR$$

$$R^2 = 0.9984; \text{Adj} = 0.9965$$



$$OT(O, L, R) = 180.9 O + 147.3 L + 173.5 R - 31.1 OL + 12.3 OR - 37.7 LR$$

$$R^2 = 0.997; \text{Adj} = 0.9933$$

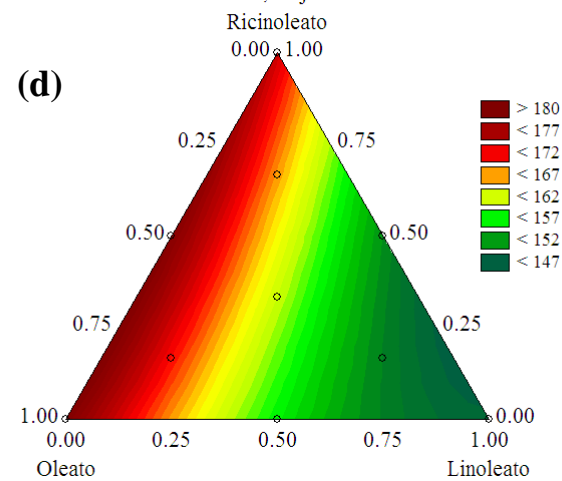


Figura 45: Diagramas ternários de OT dos sistemas de FAME: SOL (a), SOR (b), SLR (c) e OLR (d).

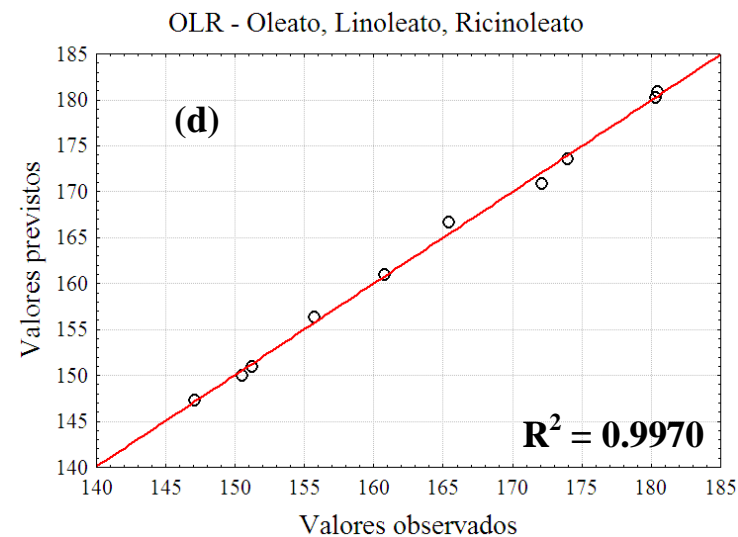
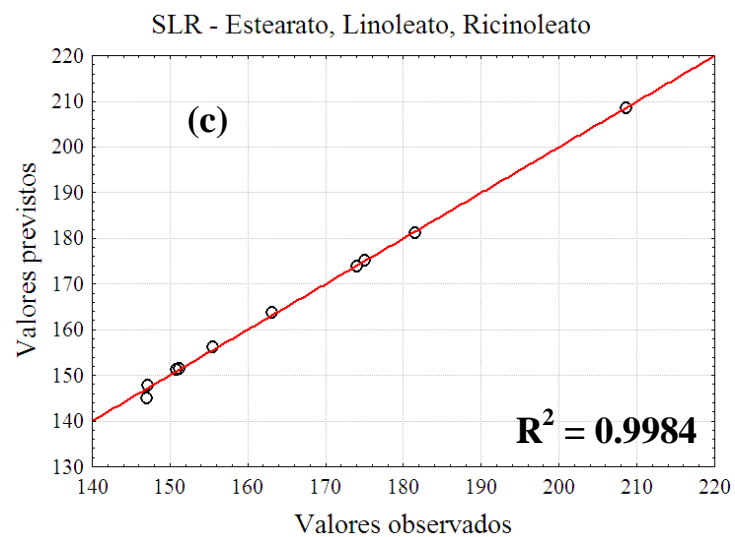
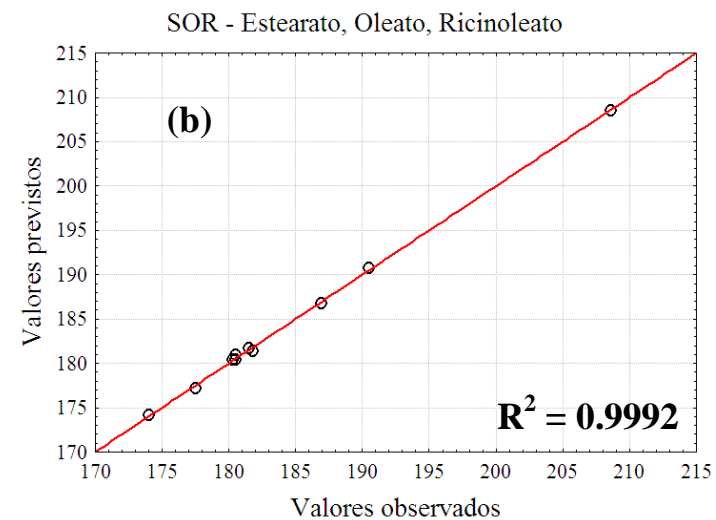
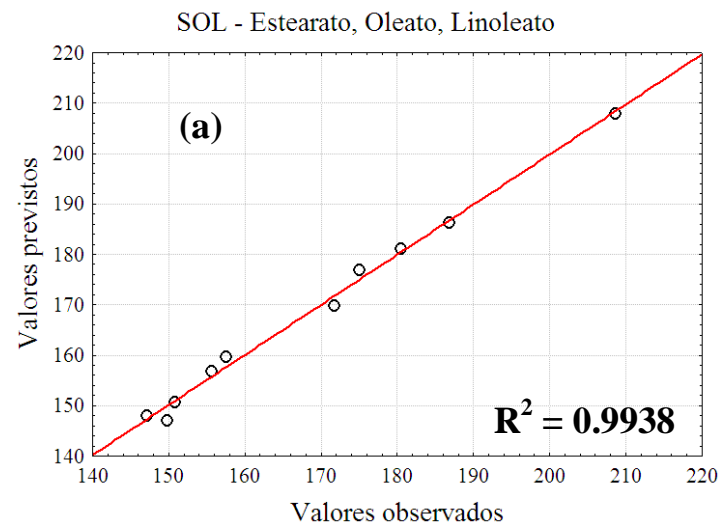


Figura 46: Correspondência linear entre os valores observados e previstos pelas equações quadráticas das misturas ternárias.

O diagrama da Fig.45 (b), sistema SOR, mostra ponto de mínimo para o ricinoleato de máximo para o estearato, como esperado. As misturas com predominância de oleato e ricinoleato mostram comportamento semelhante uma vez que seus termos de interação com o estearato possuem valores próximos. Esse diagrama pode ser considerado na modelagem de novas blends de biodiesel que envolvam FAMES saturados, monoinsaturados e hidroxilados, como por exemplo no sistema Babaçu/Moringa/Mamona.

No diagrama dos sistema SLR, Fig.45 (c) observa-se comportamento muito semelhante ao sistema SOL, com valores de máximo e mínimo para o estearato e mistura S₁L₃, respectivamente.

O diagrama do sistema OLR, Fig.45 (d) é o que mais se aproxima do comportamento linear. Pelos eixos, que indicam misturas binárias, observa-se uma redução mais rápida no OT para misturas LR que OL, a medida que se aumenta a fração molar do linoleato. Esse fato é condizendo com o menor coeficiente do termo LR em relação ao OL. Isso corrobora a idéia de que a correção da estabilidade oxidativa (com base no OT) de biodieseis muito instáveis podem ser feita parcialmente pela adição de biodieseis com alto teor de monoinsaturados, sem a necessidade de antioxidantes.

5.2.5. Fórmula Molecular para misturas de FAMES

Na Tabela 15 são mostradas as fórmulas moleculares $C_a H_b H_c^* H_d^{**} H_e^{***} (O_2)_f (OH)_g$ para os 27 sistemas de FAMES. As grandes vantagens dessa formulação consistem (i) na simplificação de apresentação dos dados para biodieseis com um número muito grande de componentes, o que torna mais palpável o estudo de relação estrutura-propriedade; (ii) no fato da própria fórmula molecular apresentar descritores moleculares altamente relacionados às propriedades de interesse no controle de qualidade dos biodieseis, como propriedades de fluxo, viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de iodo, entre outras.

Embora o número de misturas de FAMES possa ser considerado reduzido para a formulação de um modelo geral, esse é apenas o primeiro passo que pode ser incrementado com mais FAMES, como o linolenato de metila (C_{18:3}), palmitato de metila (C_{16:0}), eicosapentanoato de metila (C_{20:5}), entre outros. Além disso, pode-se gerar um modelo específico para um determinado biodiesel, a fim de acompanhar suas modificações ao longo do controle de qualidade.

Tabela 15: Fórmula molecular para mistura de FAMEs para os 27 sistemas propostos.

Grupos	FAME	C _a	H _b	H* _c	H** _d	H*** _e	(O ₂) _f	(OH) _g	OT (°C)*
A	S ₁ O ₀ L ₀ R ₀	C _{19,0}	H _{38,0}	H* _{0,0}	H** _{0,0}	H*** _{0,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	208.6
	S ₀ O ₁ L ₀ R ₀	C _{19,0}	H _{30,0}	H* _{4,0}	H** _{0,0}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	180.5
	S ₀ O ₀ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{24,0}	H* _{4,0}	H** _{2,0}	H*** _{4,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	147.1
	S ₀ O ₀ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{29,0}	H* _{4,0}	H** _{0,0}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{1,0}	174.0
B	S ₄ O ₁ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{34,33}	H* _{1,33}	H** _{0,33}	H*** _{1,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	175.0
	S ₁ O ₄ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{30,33}	H* _{3,33}	H** _{0,33}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	171.7
	S ₁ O ₁ L ₄ R ₀	C _{19,0}	H _{27,33}	H* _{3,33}	H** _{1,33}	H*** _{3,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	149.8
	S ₄ O ₁ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{35,17}	H* _{1,33}	H** _{0,0}	H*** _{0,67}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	190.9
	S ₁ O ₄ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{31,17}	H* _{3,33}	H** _{0,0}	H*** _{1,67}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	180.5
	S ₁ O ₁ L ₀ R ₄	C _{19,0}	H _{30,67}	H* _{3,33}	H** _{0,0}	H*** _{1,65}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,67}	177.5
	S ₄ O ₀ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{34,17}	H* _{1,33}	H** _{0,33}	H*** _{1,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	174.9
	S ₁ O ₀ L ₄ R ₁	C _{19,0}	H _{27,17}	H* _{3,33}	H** _{1,33}	H*** _{3,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	147.2
	S ₁ O ₀ L ₁ R ₄	C _{19,0}	H _{29,67}	H* _{3,33}	H** _{0,33}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,67}	163.2
	S ₀ O ₄ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{28,83}	H* _{4,0}	H** _{0,33}	H*** _{2,33}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	172.1
	S ₀ O ₁ L ₄ R ₁	C _{19,0}	H _{25,83}	H* _{4,0}	H** _{1,33}	H*** _{3,33}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,17}	150.5
	S ₀ O ₁ L ₁ R ₄	C _{19,0}	H _{28,33}	H* _{4,0}	H** _{0,33}	H*** _{2,33}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,67}	165.4
C	S ₁ O ₁ L ₀ R ₀	C _{19,0}	H _{34,0}	H* _{2,0}	H** _{0,0}	H*** _{1,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	186.9
	S ₁ O ₀ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{31,0}	H* _{2,0}	H** _{1,0}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	150.8
	S ₁ O ₀ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{33,5}	H* _{2,0}	H** _{0,0}	H*** _{1,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,50}	181.5
	S ₀ O ₁ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{27,0}	H* _{4,0}	H** _{1,0}	H*** _{3,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	155.7
	S ₀ O ₁ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{29,5}	H* _{4,0}	H** _{0,0}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,50}	180.3
	S ₀ O ₀ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{26,5}	H* _{4,0}	H** _{1,0}	H*** _{3,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,50}	151.2
D	S ₁ O ₁ L ₁ R ₀	C _{19,0}	H _{30,67}	H* _{2,67}	H** _{0,67}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,0}	157.6
	S ₁ O ₁ L ₀ R ₁	C _{19,0}	H _{32,33}	H* _{2,67}	H** _{0,0}	H*** _{1,33}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,33}	181.8
	S ₁ O ₀ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{30,33}	H* _{2,67}	H** _{0,67}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,33}	155.5
	S ₀ O ₁ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{27,67}	H* _{4,0}	H** _{0,67}	H*** _{2,67}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,33}	160.8
E	S ₁ O ₁ L ₁ R ₁	C _{19,0}	H _{30,25}	H* _{3,0}	H** _{0,5}	H*** _{2,0}	(O ₂) _{1,0}	(OH) _{0,25}	162.6

Obs.: $a = const.$; $b = 2(a - e) - (c + d + g)$; $f = const.$

Os hidrogênios bis-álílicos (H^{**}), bem como os álílicos (H^*), são os principais sítios de abstração de hidrogênios e centros iniciadores do processo radicalar da autooxidação, podendo ser relacionados com os resultados de análises por PDSC. O índice a fornece o tamanho médio das cadeias dos ésteres; os hidrogênios vinílicos (H^{***}) fornecem a informação exata de quantas ligações duplas ($C=C$) existem na amostra, permitindo inferir acerca da viscosidade, devido a sua configuração *cis* que diminui o empacotamento molecular, sendo inversamente proporcional à viscosidade. A presença de hidroxilas, dada pelo índice g , também permite inferir acerca das propriedades de fluxo e verificar suas influências nas demais propriedades. Os termos p , q , m e n indicam o número de metilenos na cadeia graxa, sendo particularmente importantes nas moléculas saturadas.

Como o foco desse trabalho é a estabilidade oxidativa de FAMES e suas misturas, foram selecionados os descritores que não permaneceram constantes ou não são função dos demais nas fórmulas moleculares das 27 amostras da Tabela 15 e submetemos ao ajuste dos seus coeficientes para a função resposta OT por combinação linear. Esse procedimento não gerou resultados satisfatórios.

Analisando os valores de OT em relação apenas a H^{**} observa-se um comportamento decrescente com o aumento dos hidrogênios bis-álílicos, como esperado (Fig.47). No entanto, para mesmos valores de H^{**} observa-se variações de até 35 °C na OT, o que deve-se à dependência da temperatura de oxidação com demais descritores, principalmente H^* (insert da Fig.47).

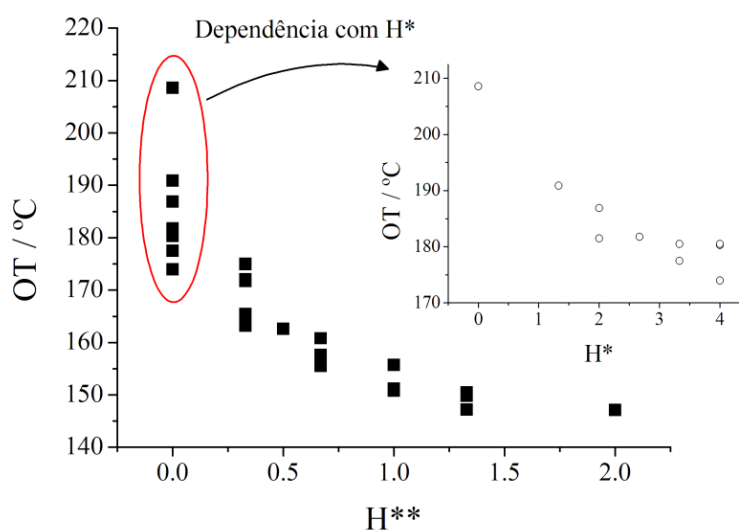


Figura 47: OT como função de H^{**} .

Considerando apenas os descritores H^* e H^{**} (principais sítios iniciadores da autooxidação) pode-se obter uma superfície de temperatura de oxidação (Fig. 48).

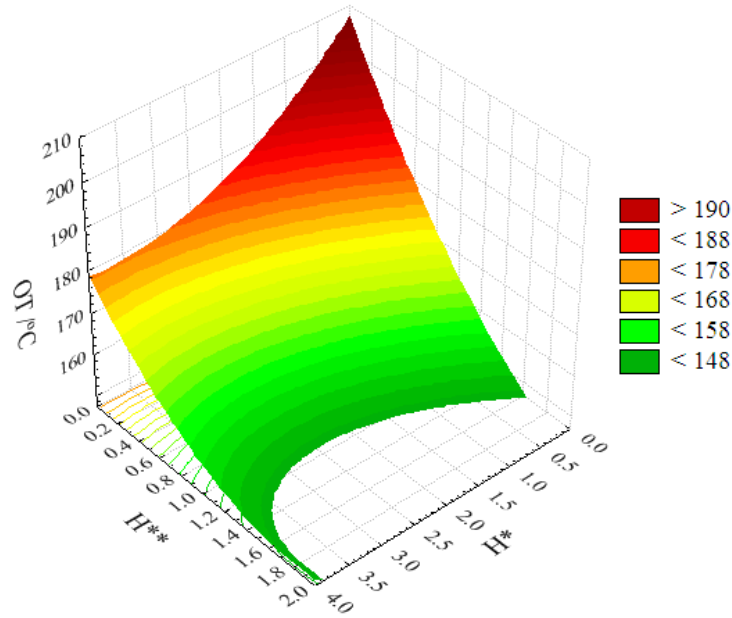


Figura 48: Superfície de OT como função de H^* e H^{**} .

A equação obtida por um ajuste quadrático é dada pela expressão:

$$OT(H^*, H^{**}) = 207.8 - 16.1H^* - 52.5H^{**} + 4.7H^*H^{**} + 2.2H^{*2} + 9.4H^{**2} \quad (\text{Eq.66})$$

e possui $D^{exp} = \{(H^*, H^{**}) \in \mathbb{R}^2; 0 \leq H^* \leq 4, 0 \leq H^{**} \leq 2, 0\}$ como domínio empírico, limitado às 27 FAMES e suas misturas. Embora na Fig.48 sejam plotados pontos fora do domínio determinado pelas condições experimentais, as curvas de nível apontam como ponto de mínimo uma mistura com $H_{1.5}^*H_2^{**}$ (não mostrado na Fig.48), impossível de ser formada com oleato e linoleato. Dentro de D^{exp} o ponto de mínimo é para a mistura $H_4^*H_2^{**}$, referente ao linoleato de metila puro.

Na Fig.49 são mostrados os valores observados *versus* os valores previstos de OT obtidos pela Eq.60, em que é observada alta correlação linear. Os maiores resíduos são encontrados para as misturas hidroxiladas. O maior desvio no valor de OT ocorre para o sistema com maior coeficiente do termo OH, $C_{19}H_{29}H_4^*H_0^{**}H_2^{***}O_2(\mathbf{OH})_1$ (ricinoleato de metila), e esse valor é de 4.6 °C. No entanto, para sistemas não hidroxilados também são encontrados desvios da mesma magnitude, como da mistura $S_1O_4L_1R_0$.

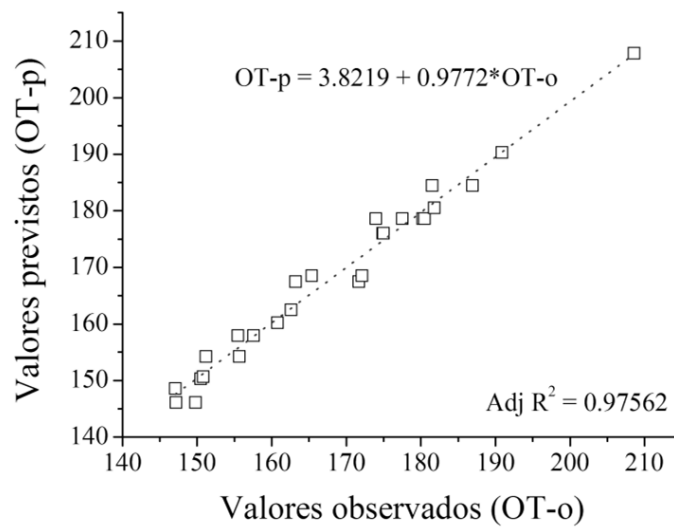


Figura 49: Valores observados versus valores previstos de OT aplicando a função $OT(H^*, H^{**})$.

Com o intuito de determinar propriedades termo-oxidativas de biodieseis com composições nunca antes testadas, possibilitando a simulação de misturas de n biodieseis, no Anexo 1 é apresentado o código-fonte de um programa em linguagem de programação C que possui como dados de entrada apenas a composição inicial dos FAMES estearato, oleato, ricinoleato e linoleato, e fornece como saída a fórmula molecular para a mistura e o valor de OT previstos segundo as Eq.62-66.

6. CONCLUSÃO

Através de cálculos de química computacional e experimentos de análise térmica obtivemos dados sobre a estabilidade de quatro ésteres metílicos de ácido graxo naturais que podem estar presentes nos biodiesel (estearato, oleato, ricinoleato e linoleato), bem como formulamos um modelo para representar uma mistura de FAMES por uma fórmula molecular, a partir da qual várias propriedades físico-químicas podem ser inferidas.

Através da investigação teórica da etapa controladora da velocidade da autoxidação dos FAMES, abstração homolítica do hidrogênio, realizada em DFT e MP2 foi possível determinar os sítios de reação mais susceptíveis à autoxidação. De forma geral a seqüência de estabilidade, com base na BDE(C-H), foi linoleato < oleato < ricinoleato < estearato para o B3LYP 6-31G(d) e MP2 6-311++G(2d,p) e linoleato < ricinoleato < oleato < estearato para B3LYP 6-311++G(2d,p). Pela análise da distribuição populacional de Boltzman, considerando todos os FAMES na proporção 1:1:1:1 e a condição de controle termodinâmico da autoxidação, a oxidação dar-se quase que exclusivamente no linoleato. Na mistura oleato : ricinoleato (1:1) os radicais são distribuídos na proporção aproximada de 60:40 a 25 °C e 110 °C.

A densidade de spin relativa dos radicais da primeira etapa da oxidação, juntamente com a superfície de densidade de spin permitiram uma discussão a respeito dos fatores que levam à estabilidade intrínseca dos radicais, como ressonância e hiperconjugação. Essa análise permitiu afirmar que a hidroxila do ricinoleato não age como pró-oxidante, pois os radicais formados no C12 ou OH não são estabilizados pela insaturação no C9, comportando-se, portanto, como um álcool alquílico secundário em relação a esses sítios. Em relação aos hidrogênios alílicos o ricinoléico comporta-se como o oléico quando avaliados os parâmetros termodinâmicos.

Na segunda etapa da autoxidação, a peroxidação, determinamos a porcentagem inicial de cada peróxido aplicando DFT no conjunto de funções de base duplo e triplo zeta. De forma geral, os peróxidos que mantêm insaturações *E* são preferenciais às *Z*, e as que geram ligações duplas conjugadas são altamente favorecidas no linoleato. No ricinoleato os peróxidos nos carbonos C8 e C10 são preferenciais aos peróxidos no C9 e C11, devido à maior estabilidade do radical precursor *iii_a*. Não há dados experimentais a respeito da distribuição de peróxidos e hidroperóxidos do ricinoleato. Assim, nossas previsões feitas em fase gasosa podem diferir dos experimentos devido a reações paralelas como beta-fragmentação e hidrólise.

Na investigação experimental por TG foi possível observar a formação dos hidroperóxidos através do ganho de massa em atmosfera de oxigênio. Enquanto que o estearato apresentou somente volatilização, o oleato e linoleato ganharam massa até 85 °C, e o ricinoleato, por ser menos volátil e mais polar ganhou mais massa que os demais ésteres. Dados relativos ao ganho de massa desses FAMES puros também não foram encontrados na literatura.

Os cálculos cinéticos pelo método OFW, em atmosfera de ar sintético, mostraram a susceptibilidade relativa à oxidação de 1 : 17 : 17 : 226 ($C_{18:0}$: $C_{18:1}$: $C_{18:1,12-OH}$: $C_{18:2}$). Em atmosfera de O_2 essa proporção foi de 1 : 11 : 1 : 102.

Ainda pelo modo dinâmico, a temperatura de oxidação na taxa de aquecimento de 10 °C/min mostrou-se bastante correlacionada com a BDE (C-H) obtidas por DFT e MP2, confirmando a relação entre o primeiro evento exotérmico da PDSC e a força da ligação C-H.

A entropia de ativação negativa presumida pelos dados do PDSC dinâmico foi confirmada pelo método isotérmico para todos os FAMES, com exceção do estearato. Tal fato mostra que a seletividade na primeira etapa da reação por hidrogênio alílicos e bis-alílicos reduzem os graus de liberdade do estado de transição, ao contrário do estearato em que todos os grupos metilênicos são igualmente susceptíveis à oxidação e a redução dos graus de liberdade não é tão grande.

Pelo modo isotérmico o PDSC apresentou energia de ativação próxima à obtida pelo modo dinâmico, mas como desvantagem teve tempos maiores de análise. A relação entre as taxas de oxidação em O_2 e ar mostrou expressivo valor para o $C_{18:0}$ (43.2), mas quase constante para os demais FAMES.

No estudo das misturas foram obtidas quatro equações ternárias com elevada correspondência linear entre os valores observados e previstos de OT em ar. Tais equações podem ser usadas na previsão da estabilidade oxidativa de biodieseis cujos FAMES estearato, oleato, ricinoleato ou linoleato são os componentes majoritários. Numa visão mais abrangente, foi desenvolvido um modelo de representação do biodiesel expressando seus principais sítios de oxidação e descritores moleculares para diversas propriedades físico-químicas de interesse desse biocombustível. Essa representação é dada pela fórmula molecular $C_a H_b H_c^* H_d^{**} H_e^{***} (O_2)_f (OH)_g$ e tem como vantagens: (i) simplificação de apresentação dos dados para biodieseis com um número muito grande de componentes, o que torna mais palpável o estudo de relação estrutura-propriedade; (ii) no fato da própria fórmula molecular apresentar descritores moleculares altamente relacionados às propriedades de

interesse no controle de qualidade dos biodieseis, como propriedades de fluxo, viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de iodo, entre outras.

Especificamente com relação à estabilidade oxidativa, com base na temperatura de oxidação em atmosfera de ar sintético, observou-se uma dependência da OT com os descritores H^* e H^{**} , hidrogênios alílicos e bis-alílicos. A partir do conjunto de dados foi obtida uma expressão quadrática de $OT(H^*, H^{**})$, com $R^2 > 0.97$ para o ajuste linear entre os valores previstos e observados, mostrando o sucesso do modelo.

A partir das equações para ternárias e $OT(H^*, H^{**})$ foi elaborado um programa em linguagem C que permita simulação de misturas de n FAMES (biodiesel), tendo como dados de entrada apenas a composição inicial dos FAMES estearato, oleato, ricinoleato e linoleato, e fornece como saída a fórmula molecular para a mistura, sua massa molar e o valor de OT.

Diante da quantidade de dados, teóricos e experimentais, e modelos desenvolvidos para o entendimento da estabilidade oxidativa de ésteres metílicos de ácidos graxos foi possível responder inúmeras questões até então obscuras a respeito do comportamento dos principais componentes de óleos vegetais, gorduras, membranas lipídicas e biodiesel (foco deste trabalho) frente às condições de estresse oxidativo, possibilitando a previsão do comportamento à oxidação de misturas nunca antes testadas.

7. REFERENCIAS

1. SMITH, M.B.; MARCH, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Sixth Edition. New Jersey : John Wiley and Sons, 2007. pp. 967-970.
2. SANDUN, F.; CHRIS, H.; SAROJ, J. NO_x Reduction from Biodiesel Fuels. *Fuel*. 2006, Vol. 20, pp. 376-382.
3. KNOTHE, G. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*. 2008, Vol. 22, pp. 1358–1364.
4. VASCONCELOS, A.F.F. *Tese de doutorado*. João Pessoa : Departamento de Química, 2009.
5. ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z.; LIU, Z.S.; PEREZ, J.M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*. 2000, Vol. 364, pp. 87-97.
6. ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z.; PEREZ, J.M. Wax appearance temperatures of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry: effect of triacylglycerol structure and its modification. *Thermochimica Acta*. 2003, Vol. 395, pp. 191–200.
7. KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. 2007, Vol. 88, pp. 669–677.
8. BACHRACH, S.M. *Computational organic chemistry*. s.l. : Editora Wiley-Interscience, 2007.
9. DEREK A.P.; JEREMY H.M.; PORTER, N.A. Theoretical Calculations of Carbon-Oxygen Bond Dissociation Enthalpies of Peroxyl Radicals Formed in the Autoxidation of Lipids. *Journal of American Chemical Society*. 2003, Vol. 125, pp. 5801-5810.
10. TALLMAN, K.A.; ROSCHEK, B. JR.; PORTER, N.A. Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, Vol. 126, pp. 9240-9247.
11. OLIVELLA, S.; SOLÉ, A. Mechanism of 1,3-Migration in Allylperoxyl Radicals: Computational Evidence for the Formation of a Loosely Bound Radical-Dioxygen Complex. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, Vol. 125, pp. 10641-10650.
12. MOSER, B. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2009, Vol. 86(7), pp. 699-706.
13. SINGH, S.P; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, Vol. 2010, pp. 200–216 .
14. <http://www.biodiesel.gov.br>. *Portal do Biodiesel*. [Online] [Citado em: 21 de setembro de 2010.]
15. NAWAR, W.W. *J. Agric. Food Chem.* 1969, Vol. 17(1), pp. 18–21.

16. RANBY, B.E.; RABEK, J.F. *Photodegradation Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*. New York : John Willey & Sons, 1975.
17. RAWLS, H.R.; VAN SANTEN P.J. *J Amer Oil Chem Soc.* 1970, Vol. 47(4), pp. 121-125.
18. SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil & fats products. *Edible oil and fat products: chemistry, properties, and health effects*. 6^a. 2004, Vol. 1.
19. CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced Organic Chemistry – Part A: Structure and Mechanism*. Fifth Edition. 2007.
20. SWERN, D. Primary products of olefinic autoxidations. [ed.] Lundberg W.O. *Autoxidation and antioxidants*. New York : John Wiley and Sons, 1961, Vol. 1, pp. 1-54.
21. FRANKEL, E.N.; NEFF, W.E.; ROHWEDDER, W.K.; KHAMBAY, B.P.S.; GARWOOD R.F., WEEDON, B.C.L. Analysis of autoxidised fats by gas chromatography-mass spectrometry: I. methyl oleate. *Lipids*. 1977, Vol. 12, pp. 901-907.
22. GARDNER, H.W. Reactions of hydroperoxides - products of high molecular weight. [ed.] Chan H.S.W. *Autoxidation of unsaturated lipids*. London : Academic Press, 1987, pp. 51-93.
23. PORTER, N.A.; CALDWELL, S.A.; MILLS, K.A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids*. 1995, Vol. 30, pp. 277-290.
24. HALLIWELL, B.E.; GUTTERIDGE, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*. 3^a edição. New York : Oxford University Press, 1999.
25. PRATT, D. A.; MILLS, J. H. ; PORTER, N.A. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, Vol. 125.
26. VAN SICKLE, D.E.; ET AL. Intramolecular propagation in the oxidation of n-alkanes. Autoxidation of n-pentane and n-octane. *J.Org. Chem.* . 1973, Vol. 38 (26).
27. GARWOOD, R.F.; KHAMBAY, B.P.S.; WEEDON, B.C.L; FRANKEL, E.N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, pp. 364–365 .
28. FRANKEL, E.N.; NEFF, W.E; BESSLER, T.R. *Lipids*. 1979, Vol. 14(12), pp. 961–967 .
29. GROSCH, W. ; HASLBECK, G. Autoxidation of phenyl linoleate and phenyl oleate: HPLC analysis of the major and minor monohydroperoxides as phenyl hydroxystearates. *Lipids*. 1983, Vol. 18(1), pp. 706–713.
30. BRASH, A. R. *Lipids*. 2000, Vol. 35, pp. 947-952.
31. TALLMAN, K. A.; PRATT, D. A. ; PORTER, N. A. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, Vol. 123, pp. 11827-8.
32. KITAGUCHI, H.; OHKUBO, K.; OGO, S.; FUKUZUMI, S. Direct ESR Detection of Pentadienyl Radicals and Peroxyl Radicals in Lipid Peroxidation: Mechanistic Insight into Regioselective Oxygenation in Lipoxygenases. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, Vol. 127, pp. 6605-9.
33. BRILL, W. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1984, Vol. 2, pp. 621-627.

34. PORTER, N. A.; ZURAW, P. J. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1985, p. 1472.
35. BECKWITH, A. L. J., ET AL. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1989, Vol. 2, pp. 815-824.
36. PORTER, N. A.; WUJEK, J. S. *J. Org. Chem.* 1987, Vol. 52, p. 5085.
37. PORTER, N. A.; KAPLAN, J. K.; DUSSAULT, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, Vol. 112, pp. 1266-1267.
38. BOYD, S. L.; BOYD, R. J.; BARCLAY, L. R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, Vol. 112(15), pp. 5724-5730.
39. BOYD, S. L., ET AL. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, Vol. 115(2), pp. 687-693.
40. PORTER, N. A. Mechanisms for the Autoxidation of Polyunsaturated Lipids. *Acc. Chem. Res.* 1986, Vol. 19, pp. 262-268.
41. CHAN, H.W.S.; LEVETT, G. ; MATTHEW, J.A. *Chem Phys Lipids.* 1979, Vol. 24, p. 245.
42. MCCORMICK, RL; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Process Technol.* 2007, Vol. 88, pp. 651-7.
43. FRANKEL, E.N. *Lipid oxidation*. 2^a edição. s.l. : Bridgewater: The Oily Press, 2005.
44. WAYNICK, J.A. *Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products*. s.l. : CRC Project no. AVFL-2b. National Renewable Energy Laboratory, 2005.
45. GARDNER, H.W. Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Rad. Biol.Med.* 1989, Vol. 7, pp. 65-86.
46. SUMATHI, R.E.; GREEN, W.H. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, Vol. 5, p. 3402.
47. JENSEN, R.K.; KORCEK, S.; ZINBO, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, Vol. 114, p. 7742.
48. JENSEN, R. K., ET AL. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, Vol. 103, p. 1742.
49. FRENETTE, M.; SCAIANO, J. C. Evidence for Hydroxyl Radical Generation During Lipid (Linoleate) Peroxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, Vol. 130, p. 30.
50. TAINA, I.; HÄMÄLÄINEN, SUSANNA, S.; TAPIO, H.; HOPIA, A. Stereochemistry of the Hydroperoxides Formed During Autoxidation of CLA Methyl Ester in the Presence of α -Tocopherol. *Lipids.* 2002, Vol. 37(6).
51. THOMSEN, M.K.; KRISTENSEN, D.; SKIBSTED, L.H. Electron spin resonance spectroscopy for determination of the oxidative stability of food lipids. *J Am Oil Chem Soc.* 2000, Vol. 77, pp. 725-730.
52. LEE, A.K.Y.; CHAN, C.K. Heterogeneous Reactions of Linoleic Acid and Linolenic Acid Particles with Ozone: Reaction Pathways and Changes in Particle Mass, Hygroscopicity, and Morphology. *J. Phys. Chem. A.* 2007, Vol. 111 (28), pp. 6285-6295.

53. SZTERK, A.; ROSZKO, M.; SOSINSKA, E.; DEREWIAKA, D.; LEWICKI, P.P. Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils. *J Am Oil Chem Soc.* 2010, Vol. 87, pp. 637–645.
54. RODRIGUES, F.M.G., ET AL. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009, Vol. 97, pp. 605-609.
55. VELASCO, J.; ANDERSEN, M.L.; SKIBSTED, L.F. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry.* 2004, Vol. 85, pp. 623–632.
56. VAN AARDT, M.; DUNCAN, S.E.; LONG, T.E.; O'KEEFE, S.F.; MARCY, J.E.; SIMS, S.R. Effect of Antioxidants on Oxidative Stability of Edible Fats and Oils: Thermogravimetric Analysis. *J. Agric. Food Chem.* 2004, Vol. 52(3), pp. 587-591.
57. VASCONCELOS, A. F. F., ET AL. Influence of drying processes on oxidative stability of ethyl corn biodiesel by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009, Vol. 97, pp. 657-660.
58. AOCS recommended practice cg 4-94. Volatile organic compounds (VOC) in fats and oils by gas chromatography. s.l. : Official methods and recommended practices of the AOCS, 2006. 5th edn, 2nd printing.
59. STEENHORST-SLIKKERVEER, L.; LOUTER, A.; JANSSEN, H.; BAUER-PLANK, C. *J Am Oil Chem Soc.* 2000, Vol. 77(8), p. 837.
60. PAPADIMITRIOU, V.; SOTIROUDIS, T.G.; XENAKIS, A.; SOFIKITI, N.; STAVYIANNOUDAKI, N; CHANIOTAKIS, N.A. Oxidative stability and radical scavenging activity of extra virgin olive oils: An electron paramagnetic resonance spectroscopy study. *Anal Chim Acta.* 2006, Vol. 573/574, pp. 453–458.
61. FRANKEL, E. N. *Trends Food Sci. & Technol.* 1993, Vol. 4, p. 220.
62. SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO LIPÍDICA E DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE. . *QUÍMICA NOVA.* 1999, Vol. 22(1).
63. European Committee for Standardization (2003) . *Automotive fuels fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines requirements and test methods. Method EN 14214.* Brussels : European Committee for Standardization Press, 2003.
64. ROBERTSON, G.L. SHELF LIFE OF PACKAGED FOODS, ITS MEASUREMENTS AND PREDICTION. [ED.] A.L. BRODY AND J.B. LORD. *Developing New Food Products for a Changing Marketplace.* Lancaster : Technomic Publishing, 2000, pp. 329–353.
65. DUNN, R.O. *Fuel Processing Technology.* 2005, Vol. 86, pp. 1071–1085.
66. CROSS, C.K. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1970, Vol. 47, pp. 229– 230.

67. BROWN, M.E. [ed.]. *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Principles and practice*. 1998. ISBN 0-444-82085-X.
68. LITWINIENKO, G. *Ind. Eng. Res.* Vol. 200(39), pp. 13-17.
69. —. *Ind. Eng. Res.* Vol. 200(39), pp. 7-12.
70. LITWINIENKO, G. AUTOOXIDATION OF UNSATURATED FATTY ACIDS AND THEIR ESTERS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001, Vol. 65, pp. 639-646.
71. LITWINIENKO, G.; MUSIALIK, M. DSC STUDY OF LINOLENIC ACID AUTOXIDATION INHIBITED BY BHT, DEHYDROZINGERONE AND OLIVETOL. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 88(3), pp. 781–785.
72. LITWINIENKO, G.; ANDREJ, D.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T. Study on Autoxidation Kinetics of Fats by Differential Scanning Calorimetry 1. Saturated C12-C18 Fatty Acids and Their Esters. *Ind Eng Chem Res*. 2000, Vol. 39, pp. 7-12.
73. OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J Them Anal*. 1970, Vol. 2, pp. 301-324.
74. FLYNN, J.H.; WALL, L.A. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci B, Polym Lett*. 1996, Vol. 4, pp. 323-328.
75. TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. Application of Arrhenius Kinetics to Evaluate Oxidative Stability in Vegetable Oils by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. *JAACS*. 2001, Vol. 78(11).
76. MORGON, N.H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova*. 1995, Vol. 18(1), pp. 44-55.
77. Gaussian 03, Revision C.01. Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2004.
78. GORDON, M. S. GAMESS. Iowa State University, Ames, IA 50011-3111. : s.n.
79. STEWART, J. J. P. MOPAC 93.00 Manual. Tokyo, Japan. : Fujitsu Limited, 1993.
80. HyperChem(TM) Professional 7.51. Gainesville, Fl 32601, USA. : Hypercube, Inc. .
81. HÜCKEL, E. Quantum-Theoretical Contributions to the Benzene Problem. I. The Electron Configuration of Benzene and Related Compounds. *Z. Physik*. 1931, Vol. 70, pp. 204-288.
82. —. Quantum-Theoretical Contributions to the Problem of Aromatic and Non-Saturated Compounds. III. *Z. Physik*. 1932, Vol. 76, pp. 628-648.
83. EL-NAHAS, A.M.; NAVARRO, M.V.; SIMMIE, J.M.; BOZZELLI, J.W.; CURRAN, H.J.; DOOLEY, S.; METCALFE, W. Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate. *J. Phys. Chem. A*. 2007, Vol. 111, pp. 3727-3739.
84. LEVINE, I. N. *Química Cúantica*. 5ª edición. Madrid : Pearson Education, S.A., 2001.

85. GRINTER, R. *The quantum in chemistry : an experimentalist's view*. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ : John Wiley & Sons Ltd, 2005.
86. ALCÁCER, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. 1ª edição. s.l. : Editora: Inst. Técnico Superior, 2007.
87. CRAMER, C.J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 1UD : John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- 88., FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2ª edição. Pittsburgh : s.n., 1996.
89. ROGERS, DONALD W. *Computational chemistry using the PC*. 3ª edição. New Jersey : John Wiley & Sons.
90. MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo : Livraria da Física, 2007. Vol. v. 1.
91. SCHRÖDINGER, E. *Naturwissenschaften*. 1935, Vol. 23, p. 82.
92. HARTREE, D. R. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 1927, Vol. 24, p. 89.
93. FOCK, V. Z. *Phys.* 1930, Vol. 61, p. 126.
94. ECHENIQUE, P.; ALONSO, J.L. A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in Quantum Chemistry. *Molecular Physics*. 2007, Vols. 105(23,24), pp. 3057 – 3098.
95. ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*. 1951, Vol. 23, pp. 69–89.
96. HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proceedings of the Royal Society London A*. 1951, Vol. 205, pp. 541–552.
97. POPLE, J.A.; NESBET, R.K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *The Journal of Chemical Physics*. 1954, Vol. 22 (3), p. 571.
98. BALLY, T.; BORDEN, W. T. *Rev. Comp. Chem*. 1999, Vol. 13, pp. 1–97.
99. SLATER, J. C. *Phys. Rev.* 1930, Vol. 36, pp. 54-57.
100. ZENER, C. *Phys. Rev.* 1930, Vol. 36, pp. 51-56.
101. POPLE, J. A. *Rev. Mod. Phys.* 1999, Vol. 71, pp. 1267–1274.
102. BOYS, S. F. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*. 1950, Vol. 200, pp. 541–554.
103. HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.* 1972, Vol. 56, pp. 2257–2261.
104. HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.* 1969, Vol. 51, pp. 2657–2664.
105. DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.* 1971, Vol. 54, pp. 724–728.
106. HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. *Theor. Chim. Acta*. 1973, Vol. 28, pp. 213–222.

107. FRISCH, M. J.; POPLE, J.A.; BINKLEY, J.S. *J. Chem. Phys.* 1984, Vol. 80, pp. 3265–3269.
108. SPITZNAGEL, G.W.; CLARK, T.; CHANDRASEKHAR, J.; SCHLEYER, P R. *J. Comp. Chem.* Vol. 3, pp. 363–371.
109. THOMAS, L. H. *Proc. Cambridge Philos Soc.* 1927, Vol. 23, p. 542.
110. FERMI, E. *Z. Phys.* 1928,, Vol. 48, p. 73.
111. DIRAC, P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930, Vol. 26, p. 376.
112. VON WEISZÄCKER, C. F. *Z. Phys.* 1935, Vol. 96, p. 431.
113. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev.* 1964, Vol. 136, pp. B864-B871.
114. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* 1965, Vol. 140, pp. A1133-A1138.
115. BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, Vol. 98, pp. 5648–5652.
116. LEE, C.; YANG, W; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988, Vol. 37, pp. 785–789.
117. BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988, Vol. 38, pp. 3098–3100.
118. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2008, Vol. 41 (2), pp. 157-167.
119. LUO, Y. *Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. Boca Raton, FL : CRC press LLC, 2002.
120. —. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. s.l. : CRC Press. Taylor & Francis Group., 2007.
121. Santos, R.M.B.; Nunes, P.M.; Simões, J.A.M. The a C–H BDE in tetralin. A time-resolved photoacoustic calorimetry study. *J Therm Anal Calorim.* 2010, Vol. 100, pp. 381–384.
122. GRONERT, S. Evidence that Alkyl Substitution Provides Little Stabilization to Radicals: The C–C Bond Test and the Nonbonded Interaction Contradiction. *J. Org. Chem.* 2006, Vol. 71, pp. 7045-7048.
123. HAYES, C.J.; HADAD, C.M. Combustion Pathways of the Alkylated Heteroaromatics: Bond Dissociation Enthalpies and Alkyl Group Fragmentations. *J. Phys. Chem. A.* 2009, Vol. 113, pp. 12370–12379.
124. PORTER, N.A.; PRATT, D.A. Role of Hyperconjugation in Determining Carbon-Oxygen Bond Dissociation Enthalpies in Alkylperoxyl Radicals. *ORGANIC LETTERS.* 2003, Vol. 5(4), pp. 387-390.
125. LABUZA, T.P. Enthalpy/Entropy Compensation in Food Reactions. *Ibid.* 1980, Vol. 34(2), pp. 67–77.

126. LIZHI, H.U, TOYODA, K., IHARA, I. Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. *Journal of Food Engineering*. 2008, Vol. 88, pp. 151–158.
127. LEACH, A.R. A survey of methods for searching the conformational space of small and médium-sized molecules, in: *Reviews in computational chemistry*. [ed.] K.B. and Boyd, D.B. Lipkowitz. New York : VCH Publishers, 1991, Vol. 2, pp. 1-55.
128. —. *Molecular modelling PRINCIPLES AND APPLICATIONS*. . New York : Pearson Education, 2001.
129. DEWAR, M.J.S., et al. *J. Am. Chem. Soc.* . 1985, Vol. 107.
130. MØLLER, C.; PLESSET, M.S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 1934, Vol. 46 (7), pp. 618–622.
131. BELL, R.P. The Theory of Reactions Involving Proton Transfers. *Proc. Roy. Soc.* 1936, Vol. 154A.
132. EVANS, M.G.; POLANYI, M. Inertia and driving force of chemical reactions. *Trans. Faraday Soc.* 1938, Vol. 34, pp. 11–24.
133. HAMMOND, G.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, Vol. 77, p. 334.
134. BASCETTA, E.; GUNSTONE, F.D.; WALTON, J.C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*. 1983, pp. 603-613.
135. DANTAS, M.B. Tese de doutorado. João Pessoa : DQ/UFPB, 2010.
136. SLATER, J. C. *Phys. Rev.* 1930, Vol. 35, pp. 210–211.
137. SANTEN, H.R; RAWLS; VAN, P.J. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1970, Vol. 47(4), pp. 121–125.
138. MORGON, N.H. Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. *Quim. Nova*. 2001, Vol. 24(5), pp. 676-682.
139. KRISHNAN, R.; BINKLEY, J.S.; SEEGER, R.; POPLE, J.A. *J. Chem. Phys.* 1980, Vol. 72, pp. 650–654.
140. SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. *Final Report, Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus*. Golden, CO : National Renewable Energy Laboratory, 1998. pp. 206–261. NREL-SR-580-24089.
141. HEAD-GORDON M.; POPLE, J.A.; FRISCH, M.J. *Chem. Phys. Lett.* 1988, Vol. 153, p. 503.
142. HEAD-GORDON M.; HEAD-GORDON, T. *Chem. Phys. Lett.* 1994, Vol. 220, p. 122.
143. HASSEL, R.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1976, Vol. 53, pp. 179–181.
144. CHAN, H.W.S. The mechanism of autoxidation. *Autoxidation of unsaturated lipids*. London : Academic Press, 1987, pp. 1-16.
145. FRISCH, M.J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J.A. *Chem. Phys. Lett.* 1990, Vol. 166, p. 275.

146. CLARK, T.; CHANDRASEKHAR, J.; SPITZNAGEL, G.W.; SCHLEYER, P. *J. Comp. Chem.* 1983, Vol. 4, pp. 294–301.
147. BINKLEY, J.S.; POPLE, J.A.; HEHRE, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, Vol. 102, pp. 939–947.
148. BECKE, A.D.; PARR, R.G. *J. Phys. Chem.* 1996, Vol. 100, p. 12974.

8. ANEXO 1

Código-fonte do programa OT_PDSC:

```
/*PROGRAMA PARA PREVISAO DA TEMPERATURA DE OXIDACAO DE FAMES E MISTURAS  
CONDICOES: PDSC, ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO, 1400 KPa, beta 10 oC/MIN  
FAMES: ESTEARATO, OLEATO, LINOLEATO, RICINOLEATO E SUAS MISTURAS.
```

```
DISSERTACAO DE MESTRADO
```

```
Anderson dos Reis Albuquerque, 2010.
```

```
email: andersonreisaalbuquerque@gmail.com*/
```

```
#include <stdlib.h>
```

```
#include <stdio.h>
```

```
//constantes usadas
```

```
#define OPCA0_1 49
```

```
#define OPCA0_2 50
```

```
#define OPCA0_3 51
```

```
#define OPCA0_4 52
```

```
#define OPCA0_5 53
```

```
//funcoes
```

```
void menuTernarias();
```

```
void menuOutras();
```

```
void calculaSOL();
```

```
void calculaS0R();
```

```
void calculaSLR();
```

```
void calculaOLR();
```

```
//declaracoes das funcoes
```

```
void menuPrincipal(){
```

```
    system("cls");
```

```
    printf("Calculo da estabilidade oxidativa de FAMES e suas  
misturas\n\n");
```

```
    printf("Obs: Considere S-Estearato, O-Oleato, L-Linoleato, R-  
Ricinoleato\n");
```

```
    printf("        Escolha uma das opcoes:\n");
```

```
    printf("        1) Misturas ternarias\n");
```

```
    printf("        2) Outras misturas\n");
```

```
    printf("        3) Sair\n");
```

```
}
```

```
void menuTernarias(){
```

```

int opcao = 0;
while (opcao != OPCA0_5){
    system("cls");
    printf("Calculo da estabilidade oxidativa de FAMES e suas
misturas\n\n");
    printf("Obs: Considere S-Estearato, O-Oleato, L-Linoleato, R-
Ricinoleato\n");
    printf("          Escolha o sistema ternario:\n");
    printf("          1) SOL\n");
    printf("          2) SOR\n");
    printf("          3) SLR\n");
    printf("          4) OLR\n");
    printf("          5) voltar\n");

    opcao = getchar();
    switch(opcao){
        case OPCA0_1: calculaSOL();
                    break;
        case OPCA0_2: calculaSOR();
                    break;
        case OPCA0_3: calculaSLR();
                    break;
        case OPCA0_4: calculaOLR();
                    break;
    }
}

void menuOutras(){
    system("cls");
    float S, O, L, R, SOMA, H, He, Hee, Heee, OH, OT;
    printf("Calculo da estabilidade oxidativa de FAMES e suas
misturas\n\n");
    printf("Obs: Considere S-Estearato, O-Oleato, L-Linoleato, R-
Ricinoleato\n");
    printf("\nDigite a fracao molar do\nEstearato de Metila:\n");
    scanf("%f", &S);
    printf("Oleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &O);
    printf("Linoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &L);
    printf("Ricinoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &R);

    SOMA = S + O + L + R;

```

```

H = (38*S + 30*O + 24*L + 29*R)/SOMA;
He = (0*S + 4*O + 4*L + 4*R)/SOMA;
Hee = (0*S + 0*O + 2*L + 0*R)/SOMA;
Heee = (0*S + 2*O + 4*L + 2*R)/SOMA;
OH = (0*S + 0*O + 0*L + 1*R)/SOMA;

OT = 207.8 - 16.1*He - 52.5*Hee + 4.7*He*Hee + 2.2*He*He +
9.4*Hee*Hee;

printf("\n\nA formula molecular desse FAME eh: \n\n[C
19.00\n[H]   %.2f\n[H*]   %.2f\n[H**]   %.2f\n[H***]   %.2f\n[O2]\n[OH]
%.2f\n\n",H,He,Hee,Heee,OH);
printf("\n\nO valor de OT previsto eh de %.1f graus Celsius\n\n",
OT);
system("pause");

}

void calculaSOL(){
float S, O, L, SOMA, OT;
printf("Digite a fracao molar do Estearato de Metila:\n");
scanf("%f", &S);
printf("Digite a fracao molar do Oleato de Metila:\n");
scanf("%f", &O);
printf("Digite a fracao molar do Linoleato de Metila:\n");
scanf("%f", &L);
SOMA = S + O + L;
OT = ((207*S+181*O+146*L)/SOMA)+(-32.6*S*O-109.5*S*L-
31.3*O*L)/(SOMA*SOMA);
printf("\n\nO valor de OT previsto eh de %.1f graus Celsius\n\n", OT);
system("pause");
}

void calculaSOR(){
float S, O, R, SOMA, OT;
printf("Digite a fracao molar do Estearato de Metila:\n");
scanf("%f", &S);
printf("Digite a fracao molar do Oleato de Metila:\n");
scanf("%f", &O);
printf("Digite a fracao molar do Ricinoleato de Metila:\n");
scanf("%f", &R);
SOMA = S + O + R;
OT = ((208.5*S+180.3*O+174.1*R)/SOMA)+(-30.5*S*O-
38.6*S*R+12.7*O*R)/(SOMA*SOMA);
printf("\n\nO valor de OT previsto eh de %.1f graus Celsius\n\n", OT);
system("pause");
}

```

```

}

void calculaSLR(){
    float S, L, R, SOMA, OT;
    printf("Digite a fracao molar do Estearato de Metila:\n");
    scanf("%f", &S);
    printf("Digite a fracao molar do Linoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &L);
    printf("Digite a fracao molar do Ricinoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &R);
    SOMA = S + L + R;
    OT = ((208.5*S+147.7*L+173.8*R)/SOMA)+(-107.4*S*L-39.9*S*R-
36.8*L*R)/(SOMA*SOMA);
    printf("\n\nO valor de OT previsto eh de %.1f graus celsius\n\n", OT);
    system("pause");
}

void calculaOLR(){
    float O, L, R, SOMA, OT;
    printf("Digite a fracao molar do Oleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &O);
    printf("Digite a fracao molar do Linoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &L);
    printf("Digite a fracao molar do Ricinoleato de Metila:\n");
    scanf("%f", &R);
    SOMA = O + L + R;
    OT = ((180.9*O+147.3*L+173.5*R)/SOMA)+(-31.1*O*L+12.3*O*R-
37.7*L*R)/(SOMA*SOMA);
    printf("\n\nO valor de OT previsto eh de %.1f graus Celsius\n\n", OT);
    system("pause");
}

int main(){
    int opcao;
    while (opcao != OPCA0_3){
        menuPrincipal();
        opcao = getchar();
        switch(opcao){
            case OPCA0_1: menuTernarias(); break;
            case OPCA0_2: menuOutras(); break;

        }
    }

    return 0;
} //fim

```