



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais
visando a Produção de Biodiesel***

MARIA ANDREA MENDES FORMIGA MELO

João Pessoa

Outubro/2010

SAPIENTIA ÆDIFICAT



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel

MARIA ANDREA MENDES FORMIGA MELO

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. José Rodrigues de Carvalho Filho

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

João Pessoa

Outubro/2010

Dedicatória

Aos meus pais, Josmar e Zuleica, por toda dedicação e amor. À Marco, Nanda (meu doce!) e Lipe, por fazerem minha vida melhor.

Agradecimentos

À **Deus**, força indispensável para chegar até aqui e esperança para ir mais adiante;

À **Marco**, por acreditar em mais um projeto para nossas vidas, toda dedicação e incentivo à realização deste trabalho;

À **Helena** e **Marcone**, pelo apoio em muitos momentos.

À Marilene (sogra), pelo incentivo e apoio para mais essa jornada.

À Família Henrique da Silva (**QUESALON**), pela demonstração de parceria e incentivo ao meu crescimento profissional.

Ao amigo **Gilvanci** (**QUESALON**), pelo companheirismo e apoio ao longo da caminhada.

Ao **Prof. Dr. José Rodrigues Filho**, pela orientação, incentivo e imensurável colaboração na realização deste trabalho e ainda por contribuir para ao meu crescimento profissional e pessoal;

Ao Coordenador do LACOM, **Profº Dr. Antonio Gouveia de Souza**, pela orientação, sugestões, apoio e por disponibilizar recurso humano e tecnológico para viabilizar este trabalho;

Aos professores **Dra. Ilda Toscano, Dra. Denise Domingos** e **Dr. Ary Maia**, pelas críticas e sugestões proferidas, sempre bem vindas!

Aos amigos **Rosa, Luzenir, Clediana, Geuza, Manoel “Calixto”, Marcos Pequeno, Maria Lins (Teta), Lécia, Flávia** e **Sarah**, pela dedicada amizade e contribuição ao trabalho;

À **Andrea Suame**, pelas retas, picos, curvas e boas risadas.

Pela troca de experiências e convivência à **Jaqueline, Dr. Gabriel, Christiano, Poliana, Kassandra, Carlos, Nataly, Lúcia, Dr. Raul, e Dra. Evaneide**.

À **Sra Lourdinha** e **Alony** pela presteza com que sempre me atenderam na Secretaria do LACOM;

Aos pesquisadores de Iniciação Científica pelo apoio e convivência agradável, em especial agradeço a **Rebeca, Analine, Marli e Verônica**;

À **Petrúcio Henrique** (UFPB/UNAVIDA/UVA), pela incentivo e colaboração na realização deste trabalho.

À **Thais Mansur** pela contribuição na realização de ensaios de oxidação para compor este estudo;

Aos colegas de curso, funcionários e professores do LACOM, pela amistosa convivência;

Os meus sinceros agradecimentos, a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Deus costuma usar a solidão

Para nos ensinar sobre a convivência.

Às vezes, usa a raiva para que possamos

Compreender o infinito valor da paz.

Outras vezes usa o tédio, quando quer

nos mostrar a importância da aventura e do abandono.

Deus costuma usar o silêncio para nos ensinar

sobre a responsabilidade do que dizemos.

Às vezes usa o cansaço, para que possamos

Compreender o valor do despertar.

Outras vezes usa a doença, quando quer

Nos mostrar a importância da saúde.

Deus costuma usar o fogo,

para nos ensinar a andar sobre a água.

Às vezes, usa a terra, para que possamos

Compreender o valor do ar.

Outras vezes usa a morte, quando quer

Nos mostrar a importância da vida.

(Fernando Pessoa)

Título: Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel

Autor: Maria Andrea Mendes Formiga Melo

Orientadores: Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Resumo

A maior conscientização dos países na busca por combustíveis alternativos que minimizem a emissão de poluentes tem contribuído para que sejam desenvolvidos combustíveis a partir de biomassas renováveis. Dentre estas, os óleos vegetais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do diesel mineral, uma vez que o processo de transesterificação resulta na produção do biodiesel. O presente estudo teve por objetivos estabelecer a composição em metilésteres dos óleos vegetais de Amendoim, Andiroba, Babaçu, Buriti, Crambe, Dendê, Gergelim, Linhaça, Macaúba, Moringa, Oiticica, Pequi, Pinhão Manso e Semente de Uva por cromatografia gasosa; determinar os índices de acidez, de peróxido, de iodo e viscosidade cinemática; avaliar o comportamento reológico e utilizar técnicas aceleradas de oxidação em temperatura controlada, a diferentes pressões, nos equipamentos PetroOxy, PDSC e Rancimat. A análise cromatográfica mostrou o perfil de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, tendo sido encontrados valores concordantes com dados da literatura. Os dados de viscosidade cinemática mostram correlação com a composição em ácidos graxos insaturados e tamanho das cadeias. De acordo com a análise reológica foi atribuído o comportamento newtoniano para todos os óleos, apresentando viscosidade constante em diferentes taxas de cisalhamento. Quanto à estabilidade térmica e oxidativa, dentre as oleaginosas analisadas, no equipamento Rancimat, os maiores valores encontrados para o período de indução (PI) foram superiores à 24h para o Babaçu, Buriti, Andiroba, Macaúba e Crambe; Pinhão Manso (12,36h); Moringa (7,60h). No PetroOxy, os valores foram de 6,48h; 3,05h; 4,49h; 6,35h; 4,09h; 4,57h e 3,20h, respectivamente. O tempo de indução oxidativa (OIT) na PDSC foi maior que 10h para o Babaçu; Buriti (3,84h); Macaúba e Moringa (1,73h); Andiroba (1,19h); Pinhão Manso (0,49h), sendo que o Crambe não foi testado neste equipamento.

Palavras-chave: Óleos vegetais, Propriedades, Estabilidade Oxidativa , Biodiesel

Title: Evaluation of Vegetable Oils Properties for Biodiesel Production

Author: Maria Andrea Mendes Formiga Melo

Advisers: Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Abstract

Awareness of countries in search for alternative fuels to minimize the emission of pollutants has contributed to develop fuels from renewable biomass. Vegetable oils appear as an excellent alternative to replace petroleum diesel, since the transesterification process easily results in biodiesel. The aim of this study is to establish the composition of methyl ester from Peanut, Andiroba, Babassu, Buriti, Crambe, Palm, Sesame, Linseed, Macaúba, Moringa, Oiticica, Pequi, Jatropha and Grape Seed by gas chromatography. Levels of acidity, peroxide, iodine and kinematic viscosity were also determined. Rheological behavior and the use of accelerated oxidation techniques in controlled temperature at different pressures were performed by using PetroOxy, CSDP and Rancimat equipments. Chromatographic analyses showed that the profile of the fatty acids in vegetable oils studied were consistent with values found in the literature. Kinematic viscosity data showed a good correlation with unsaturated fatty acid composition and size of chains. Rheological analysis assigned the Newtonian behavior for all oils, with constant viscosity at different shear rates. The values of thermal and oxidative stability, in Rancimat, were: higher than 24 for the Babassu, Buriti, Andiroba, Macaúba and Crambe; Jatropha (12.36 h), and Moringa (7.60 h). The values found in PetroOxy, were 6.48 h 3.05 h 4.49 h 6.35 h 4.09 h 4.57 h and 3.20 h, respectively. The oxidative induction time (OIT) in PDSC was greater than 10h for Babassu; Buriti (3.84 h), Moringa and Macaúba (1.73 h), Andiroba (1.19 h), Jatropha (0.49 h). Crambe was not tested in this equipment.

Keywords: Vegetable oils, properties, oxidative stability, Biodiesel

Sumário

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XV
LISTA DE EQUAÇÕES	XVI
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Óleos Vegetais	19
3.2 Aspectos Relacionados à Estabilidade Oxidativa dos Óleos Vegetais	24
3.2.1 Oxidação Primária	25
3.2.2 Oxidação Secundária.....	28
3.2.3 Foto-oxidação dos Óleos Vegetais.....	30
3.2.4 Degradação Hidrolítica.....	31
3.3 Métodos de Análise dos Óleos Vegetais	32
3.3.1 Métodos Clássicos de Análise dos Óleos.....	33
3.3.1.1 Índice de Acidez (IA).....	33
3.3.1.2 Índice de Peróxido (IP).....	33

3.3.1.3 Índice de Iodo (II).....	34
3.3.2 Análise Térmica.....	35
3.3.3 Análise de Oxidação: Determinação do Tempo de Indução (OIT) e Período de Indução (PI).....	37
3.3.4 Análise Cromatográfica dos Óleos Vegetais.....	39
3.3.5 Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais.....	39
3.3.5.1 Viscosidade Cinemática (v).....	39
3.3.5.2 Análise Reológica.....	41
4. METODOLOGIA.....	45
4.1 Obtenção dos Óleos Vegetais.....	45
4.2 Técnicas de Caracterização.....	46
4.2.1 Análise Física e Química dos Óleos Vegetais.....	46
4.2.1.1 Índice de Acidez dos Óleos (IA).....	46
4.2.1.2 Índice de Peróxido dos Óleos (IP).....	47
4.2.1.3 Índice de Iodo dos Óleos (II).....	47
4.2.2 Análise Cromatográfica - CGAR.....	48
4.2.2.1 Procedimento para Esterificação dos Óleos.....	48
4.2.2.2 Condições das Análises Cromatográficas.....	48
4.2.3 Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais.....	49
4.2.3.1 Viscosidade Cinemática a 40°C.....	49
4.2.3.2 Análise Reológica.....	50
4.2.4 Ensaios de Estabilidade à Oxidação.....	50

4.2.4.1	Análise do Período de Indução pelo Equipamento Rancimat	50
4.2.4.2	Análise do Período de Indução pelo Equipamento PetroOXY.....	51
4.2.4.3	Índice de Estabilidade Oxidativa (OIT) por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Análise Física e Química dos Óleos Vegetais	55
5.1.1	Caracterização dos Óleos Vegetais.....	55
5.1.1.1	Índices de Acidez (I.A), Iodo (I.I) e Peróxidos (I.P).....	55
5.2	Análise Cromatográfica dos Óleos Vegetais	58
5.3	Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais	60
5.3.1	Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	60
5.3.2	Análise Reológica.....	63
5.4	Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Óleos Vegetais	65
5.4.1	Período de Indução (PI) pelo Equipamento Rancimat.....	68
5.4.2	Período de Indução (PI) pelo Equipamento PetroOxy.....	70
5.4.3	Índice de Estabilidade Oxidativa (OIT) por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).....	72
6	CONCLUSÃO	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	94

Lista de Figuras

Figura 3.1 Produção de Oleaginosas no Brasil por Região.....	20
Figura 3.2 Estrutura Geral de um Triacilglicerol (R_1 , R_2 , R_3 = Grupo Alquil Saturado ou Insaturado; Podendo ser Igual ou Diferente.....	22
Figura 3.3 Representação do Ácido Graxo Oléico, Elaídico e Esteárico; Destaque para os Isômeros Cis e Trans.....	23
Figura 3.4 Posições nas Cadeias Graxas mais Propensas a Oxidação.....	24
Figura 3.5 Representação da Ação da Luz Ultravioleta Sobre a Cadeia Graxa.....	26
Figura 3.6 Representação da Decomposição de Hidroperóxidos pela Presença de Cátions Metálicos.....	26
Figura 3.7 Representação da Ação do Oxigênio Singleto na Região Insaturada de um Ácido Graxo.....	26
Figura 3.8 Mecanismo Geral de Auto-Oxidação.....	27
Figura 3.9 Produtos Formados na Etapa de Terminação.....	28
Figura 3.10 Reação Diels-Alder.....	29
Figura 3.11 Representação da Formação do Oxigênio Singleto.....	30
Figura 3.12 Formação de Hidroperóxidos por Ação do 1O_2 no Processo Foto-oxidativo.....	31
Figura 3.13 Curva Típica para Determinação do OIT.....	38
Figuras 3.14 (a) Ácido Esteárico C18:0; (b) Ácido Oléico C18:1; (c) Ácido Linoléico C18:2; (d) Ácido Linolênico C18:3.....	40
Figura 3.15 Interações Intermoleculares de Van der Waals Presentes nas Moléculas Graxas e Configuração (Cis) / (Trans).....	41
Figura 3.16 Curvas de Fluxo e Viscosidade Representando Diferentes Tipos de Comportamento de Fluidos.....	43

Figura 4.1 Prensa Mecânica Utilizada para Obtenção dos Óleos.....	46
Figura 4.2 Viscosímetro Usado no Estudo Reológico dos Óleos Vegetais.....	50
Figura 4.3 Equipamento Rancimat.....	51
Figura 4.4 Esquema do Ensaio de Estabilidade à Oxidação pelo Equipamento Rancimat.....	51
Figura 4.5 Equipamento PetroOxy Usado para Determinar o Período de Indução das amostras de óleos vegetais.....	52
Figura 5.1 Comportamento Reológico de Óleos Vegetais a 25 °C.....	65
Figura 5.2 Representação das Posições Bis-álílicas nas Estruturas dos Ácidos Graxos.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Produção Nacional de Óleos Vegetais.....	19
Tabela 3.2	Características de Culturas Oleaginosas Quanto ao Teor de Óleo, Demanda de Área para Produção de 1.000t de óleo, Meses de Colheita e Rendimento por Hectare.....	21
Tabela 3.3	Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação de Ácidos Graxos mais Comuns nos Óleos Vegetais.....	22
Tabela 3.4	Fatores que Atuam na Peroxidação dos Lipídios.....	32
Tabela 3.5	Classificação das Técnicas Termoanalíticas.....	36
Tabela 4.1	Óleos Vegetais Selecionados para Análise.....	45
Tabela 4.2	Programação de Temperatura para a Análise Cromatográfica	49
Tabela 5.1	Índices de Acidez, Iodo e Peróxidos dos Óleos Vegetais.....	56
Tabela 5.2	Composição dos Óleos Vegetais por CGAR-MS.....	59
Tabela 5.3	Viscosidade Cinemática (40° C) dos Óleos Vegetais.....	61
Tabela 5.4	Valores de Viscosidade Dinâmica Obtida para os Óleos Vegetais.....	64
Tabela 5.5	Índice de Oxidação (IO) para os Óleos Vegetais.....	67
Tabela 5.6	Período de Indução dos Óleos Vegetais pelo Equipamento Rancimat.....	69
Tabela 5.7	Período de Indução dos Óleos Vegetais pelo Equipamento PetroOxy.....	70
Tabela 5.8	Dados de PDSC dos Óleos Vegetais, em Atmosfera Oxidante (Fluxo de Oxigênio), pelo Método Não-Isotérmico (OT_{onset}) e Isotérmico (OIT_{onset}).....	72

Lista de Equações

Equação 1 Relação entre Taxa de Cisalhamento, Tensão de Cisalhamento e Viscosidade Dinâmica.....	42
Equação 2 Taxa de Cisalhamento.....	42
Equação 3 Tensão de Cisalhamento.....	42
Equação 4 Viscosidade Cinemática.....	49
Equação 5 Índice de Oxidação Calculado.....	66

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
AGL – Ácido graxo livre;
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
AOCS - American Oil Chemists' Society;
ASTM – American Society for Testing and Materials;
CGAR – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução;
IAL - Instituto Adolfo Lutz;
IA – Índice de Acidez;
II – Índice de Iodo;
IP – Índice de Peróxidos;
LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais;
MS - Mass Spectrometry (Espectrometria de massas)
OIT – Tempo de Indução Oxidativa;
OSI – Oil Stability Index (Índice de Estabilidade Oxidativa);
PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;
R – Radical graxo do éster;
TR – Tempo de Retenção
 γ – Taxa de Cisalhamento;
 τ – Tensão de Cisalhamento;
 μ – Viscosidade Dinâmica;
 ν – Viscosidade Cinemática.

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

O desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia tem sido motivado pela grande demanda dos recursos energéticos pelos sistemas de produção (FUKUDA *et al*, 2001; ANTOLIN *et al*, 2002).

O potencial do uso dos biocombustíveis vem se mostrando promissor no mundo inteiro, destacando-se como um mercado que cresce de forma acelerada devido a vários fatores como, a contribuição ao meio ambiente e por ser fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel.

As características que melhor representam as vantagens dos biocombustíveis sobre os de origem fóssil dizem respeito à ausência de enxofre e de compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas (HC, CO e CO₂), baixa toxicidade, além de ser biodegradável (FERRARI *et al*, 2005).

A maior conscientização dos países na busca por combustíveis alternativos que minimizem a emissão de poluentes tem contribuído para que sejam desenvolvidos combustíveis a partir de biomassa renovável, fazendo com que a demanda por tecnologia nessa área cresça rapidamente (HAAS *et al*, 2001).

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do diesel mineral. Óleos e gorduras sofrem um processo de transesterificação que resulta na produção de biodiesel (FERRARI *et al*, 2005).

A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, tendo em vista que o País possui em abundância espécies vegetais de onde se extraem óleos, matérias primas necessárias para a produção deste combustível, que já tem na produção de álcool de cana-de-açúcar um excelente exemplo nesse aspecto (HAAS *et al*, 2001).

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônômicas, por apresentar regiões climáticas favoráveis, com altas taxas de luminosidade e

temperaturas médias anuais que apresentam variação, de acordo com a região, de abaixo de 20° C nas regiões sudeste e sul ou ainda superiores a 25 °C nas regiões norte e nordeste. Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de matéria-prima, em especial de oleaginosas e, por conseguinte, de energia renovável (BIODIESELBR, 2009).

Neste contexto, a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que contemplem estudos sobre a viabilidade da utilização de fontes de oleaginosas não comestíveis, a exemplo de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso), *Crambe Hochst Abyssinica* (crambe), *Licania rigida Benth* (oiticica), *Ricinus communis* (mamona), *Carapa guianensis Aubl.* (andiroba), dentre outras, pode ser uma alternativa a estes questionamentos, aliado ao desenvolvimento na área de biotecnologia, pleiteando o melhoramento do perfil genético de algumas espécies, em especial na produtividade por hectare plantado.

No Brasil, menos de um terço de sua área agricultável é explorada, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo, apresentando uma potencialidade de expansão de aproximadamente 150 milhões de hectares. Destes, 90 milhões são referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa a utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios (ROCHA, 2007).

Deve-se considerar ainda a grande diversidade de opções de oleaginosas para produção de biodiesel, tais como a *Elaeis Guineensis* N. (dendê) e *Orbignya phalerata* (babaçu) no norte, *Glycine max* (soja), *Helianthus annuus* (girassol) e *Arachis hipogaea* (amendoim) nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e no semi-árido nordestino, *Ricinus communis* (mamona), *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) destacam-se também como alternativa às demais regiões do país. Além destas, as oleaginosas *Mauritia flexuosa* L. (buriti), *Caryocar brasiliense Camb* (pequi), *Crambe Hochst Abyssinica* (crambe), *Licania rigida Benth* (oiticica), *Sesamum indicum* (gergelim), *Carapa guianensis Aubl* (andiroba), dentre outras oleaginosas vem sendo investigadas em suas propriedades físico-químicas, reológicas e de resistência a degradação térmica e oxidativa, direcionadas a produção de biocombustível.

Capítulo 2

Objetivos

2 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a composição química, propriedades física e química, comportamento reológico e estabilidade térmica e oxidativa de óleos vegetais visando à produção de biodiesel.

2.1 Objetivos Específicos

- ❖ Determinar a composição dos ácidos graxos presentes nos óleos selecionados, por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS);
- ❖ Avaliar as propriedades física, química e de fluxo dos óleos vegetais;
- ❖ Avaliar o comportamento reológico dos óleos vegetais;
- ❖ Verificar a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), PetroOxy e Rancimat;

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1. Óleos Vegetais

O governo e a sociedade brasileira têm debatido a matriz energética do país com o propósito de identificar alternativas que diminuam a sua dependência dos derivados de petróleo, destacando-se o processamento de óleos vegetais e gorduras animais para obtenção de biocombustíveis. Neste cenário, o biodiesel desponta como o produto considerado mais promissor na substituição de parte do diesel fóssil consumido no Brasil (OSAKI & BATALHA, 2008). A Tabela 3.1 ilustra a produção nacional de óleos vegetais e percentual disponível por oleaginosa.

Tabela 3.1 – Produção Nacional de Óleos vegetais

Oleaginosa	Produção 2007/2008 (mil toneladas)	Porcentagem (%)
Soja	6.258	85,9
Algodão* (caroço)	278	3,8
Girassol*	50	0,7
Colza*	59	0,8
Dendê (palma)*	215	2,9
Mamona*	56	0,8
Outros	366	5,0
TOTAL	7.282	100

Fonte: ABIOVE. * Estimativa do Oil World 2007/2008.

A disponibilidade de matéria-prima de origem vegetal para produção do biodiesel é variável, de acordo com a região do país. Apesar da região Nordeste se destacar em variedade, as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste destacam-se em produtividade, Figura 3.1.



Figura 3.1 – Produção de Oleaginosas no Brasil por Região.

Fonte: Meirelles (2003) *Appud* Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais/ Adaptado pelo Departamento Econômico da FAESP.

A viabilidade de cada oleaginosa para produção do biocombustível dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como o teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade (relacionada ao ciclo de vida da planta), e distribuição territorial de acordo com as condições edafoclimáticas (RAMOS, 2003). A Tabela 3.2 mostra características de algumas culturas oleaginosas relacionando o teor de óleo, demanda de área para produção de 1.000t de óleo, período de colheita e rendimento de óleo por hectare plantado.

Tabela 3.2 – Características de culturas oleaginosas quanto ao teor de óleo, demanda de área para produção de 1.000t de óleo, meses de colheita e rendimento de óleo por hectare.

Cultura Oleaginosa	Teor de óleo (%)	Área média cultivada (ha) p/1.000t de óleo	Colheita (meses/ano)	Rendimento t/ha
Algodão	15	6.250	3	0,1 – 0,3
Amendoim	40-43	1.420	3	1,3 - 1,9
Babaçu	66	8.900	12	0,1 - 0,3
Coco	55-60	550	12	0,5 - 1,9
Colza/Canola	40-48	1.430	3	0,5 - 0,9
Dendê	26	200	12	3,0 - 6,0
Girassol	38-48	1.090	3	0,6 - 0,8
Mamona	45-50	1.400	3	0,2 - 0,4
Soja	18	2.850	3	0,1 - 0,6

Fonte: Adaptado do Anuário Brasileiro da Agroenergia (2006).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2009), os óleos vegetais são produtos obtidos de espécies vegetais, constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres. Por serem susceptíveis a processos de decomposição e volatilização durante as etapas de processamento, os óleos refinados e desodorizados tendem a apresentar menores quantidades destes compostos quando comparados aos óleos brutos (CMOLÍK et al. 1995).

Os ácidos graxos que esterificam com o glicerol apresentam cadeias alifáticas saturadas e insaturadas, em proporções variáveis, Figura 3.2. Os óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos e que, dependendo do comprimento da cadeia e do grau de insaturação, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades desses compostos (KNOTHE, 2005). Além destes, o fator genético e ambiental podem determinar as proporções dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos vegetais (MORETTO E FETT, 1998).

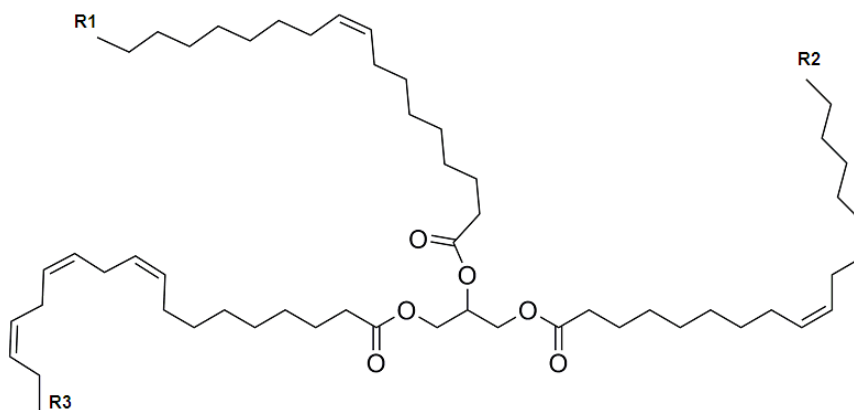


Figura 3.2 – Estrutura geral de um triacilglicerol (R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente).

Na Tabela 3.3, podemos observar ponto de fusão (PF), nomenclatura e grau de insaturação de alguns ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

Tabela 3.3 – Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação de Ácidos Graxos mais Comuns nos Óleos Vegetais.

ÁCIDO GRAXO	NOME QUÍMICO DO ÁCIDO GRAXO	PF (° C)
SATURADOS		
Butírico (C4:0)	Butanóico	-4,2
Capróico (C6:0)	Hexanóico	-3,4
Caprílico (C8:0)	Octanóico	16,7
Cáprico (C10:0)	Decanóico	31,6
Láurico (C12:0)	Dodecanóico	44,2
Mirístico (C14:0)	Tetradodecanóico	54,4
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	62,9
Estearico (C18:0)	Octadecanóico	69,6
Araquídico (C20:0)	Eicosanóico	75,4
Behenico (C22:0)	Docosanóico	80,0
Lignocérico (C24:0)	Tetradocosanóico	84,2
INSATURADOS		
Oléico (C18:1)	cis-9 - Octadecenóico	16,0 – 17,0
Linoléico (C18:2)	cis-9, cis-12 - Octadecadienóico	-5,0
Linolênico (C18:3)	cis-9, cis-12, cis-15 - Octadecatrienóico	-11,0
Erúcido (C22:1)	cis-13 - Docosenóico	33,8

Fonte: Adaptado de UIEARA, 2004 / VIANNI, 1996.

As cadeias saturadas e insaturadas nos óleos determinam as diferenças entre as propriedades químicas e físicas destes, tais como: ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa (ARAÚJO *et al*, 2005).

Segundo Semma (2002), nos óleos vegetais ou gorduras animais, o isômero cis é mais comumente encontrado. O isômero trans apresenta maior linearidade de cadeia que o isômero cis, o que explica as diferenças nas propriedades físicas, inclusive no que se refere à sua estabilidade térmica (LARQUÉ, *et al*, 2001), Figura 3.3. Ainda de acordo com Semma (2002), os isômeros geométricos trans dos ácidos graxos insaturados são também formados nos processos de fritura e no refino de óleos.

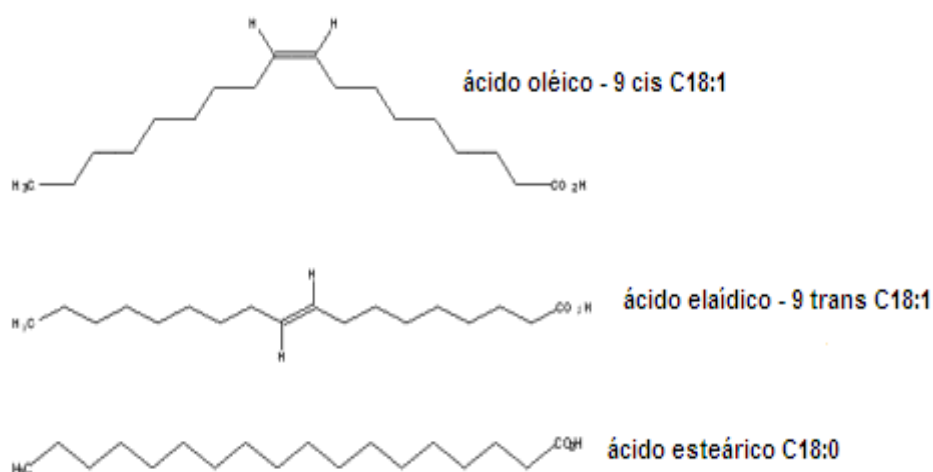


Figura 3.3 - Representação do ácido graxo oléico, elaídico e esteárico; destaque para os isômeros cis e trans. **Fonte:** SEMMA, 2002.

Os biodieseis produzidos por esses óleos irão apresentar também algumas propriedades peculiares originadas desses óleos, assim há necessidade da caracterização dos mesmos, pois cada biodiesel terá a sua característica própria quanto à suas propriedades físico-químicas, decorrentes dessas cadeias (GREGÓRIO & ANDRADE, 2004).

3.2 Aspectos Relacionados à Estabilidade Oxidativa dos Óleos Vegetais

Dois tipos de degradação nos óleos vegetais e derivados (Biodiesel) são de particular interesse, podendo ocorrer por processos oxidativos (auto-oxidação e foto-oxidação) ou hidrolíticos.

A ocorrência da degradação oxidativa está diretamente relacionada à disponibilidade de ar, temperatura e a presença de compostos insaturados nos óleos (BAILEY, 1996).

Os óleos vegetais compostos por ácidos graxos que apresentam polinsaturações são mais propensos a processos oxidativos, principalmente aqueles com proporções variáveis dos ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (KNOTHE, 2006). A velocidade das reações de oxidação para estas moléculas depende do número e da posição das duplas ligações (FREEDMAN & BAGBY, 1989).

Algumas oleaginosas possuem características químicas mais susceptíveis ao processo oxidativo, as quais são incorporadas pelo biodiesel. Os pontos mais propensos a oxidação nos ácidos graxos insaturados, podem ser visualizados na Figura 3.4.

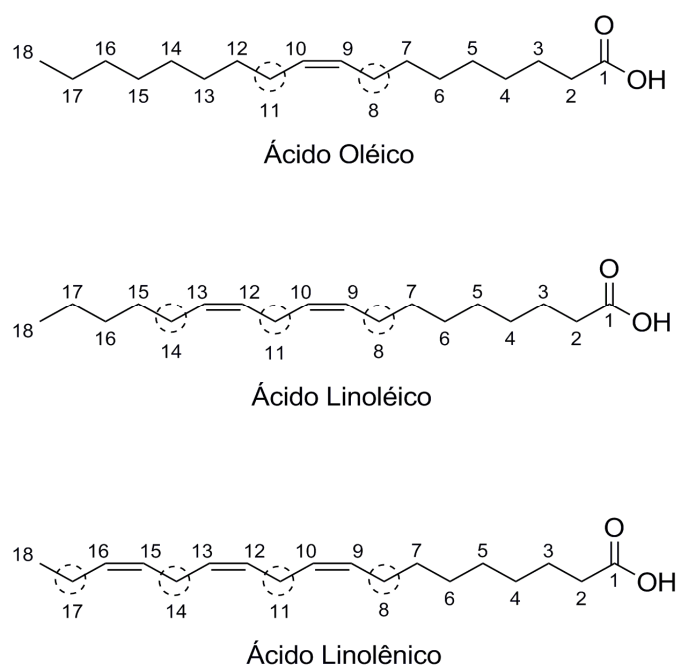


Figura 3.4 – Posições nas cadeias graxas mais propensas à oxidação. **Fonte** DANTAS, 2010.

A facilidade de abstração do hidrogênio e conseqüente formação de radicais nas posições alílicas e bis-alílicas pode ser confirmada pelas energias de dissociação da ligação C-H, sendo de 96, 85, e 76 Kcal/mol, para o monoinsaturado, di-insaturado com uma posição bis-alílica (C11) e tri-insaturado com duas posições bis-alílicas (C11 e C14), respectivamente (KODALI, 2003). As energias tendem a decrescer à medida que se formam intermediários de reação mais estáveis.

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra (óleos vegetais, biodiesel, etc) à oxidação. Ela é expressa pelo período de indução (PI), medido em equipamento apropriado, dada como o tempo decorrido entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação. Em geral o PI é dado em horas (GARCIA-MESA, 1993).

De acordo com Smouse (1995), a qualidade do óleo é dada pelo seu estado atual de aceitabilidade, sendo que a estabilidade refere-se à resistência destes às alterações futuras.

A auto-oxidação de ácidos graxos insaturados produz uma redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais, causando uma diminuição no tempo de indução oxidativa – OIT (do inglês Oxidation Induction Time) (SOUZA *et al*, 2004). Fatores como a mudança de coloração, aumento da viscosidade e alterações sensoriais podem ser observadas no processo de degradação dos óleos vegetais (BELINATO, 2009).

Outros estudos descrevem a química da auto-oxidação de ácidos graxos como processos de oxidação primária e secundária (GULGUN, 2003; LIN CHERNG-YUAN, 2006).

3.2.1 Oxidação Primária

É o principal processo de oxidação de óleos, e está associada à elevada reatividade do oxigênio com ácidos graxos insaturados, principalmente se este é colocado em contato com o ar/água, através da formação de radicais livres (JAIN, 2010). Três etapas distintas caracterizam o mecanismo de oxidação primária, sendo estas: iniciação ou indução da cadeia; propagação da cadeia e terminação.

a) Iniciação ou indução da cadeia

Diversos trabalhos relatam que o processo oxidativo pode ser iniciado pela atuação de vários fatores, que individualmente ou por sinergismo podem levar a formação dos primeiros radicais livres, e estes darão andamento ao processo de degradação de óleos e gorduras. Dentre os fatores que favorecem o início do processo degradativo, merecem destaque a ação da luz, Figura 3.5, a catálise por ação de cátions metálicos, Figura 3.6 e o ataque do oxigênio singlete (1O_2) diretamente a dupla ligação, Figura 3.7 (KNOTHE & DUNN, 2003; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

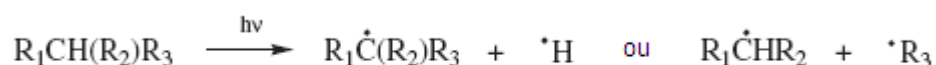


Figura 3.5 – Representação da ação da luz ultravioleta sobre a cadeia graxa.

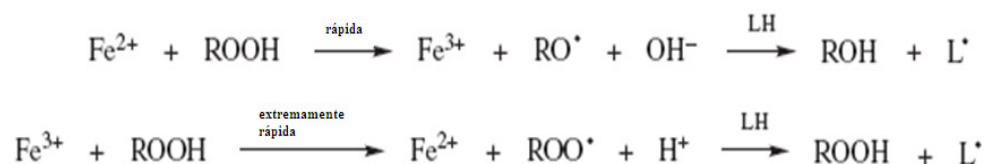


Figura 3.6 – Representação da decomposição de hidroperóxidos pela presença de cátions metálicos.

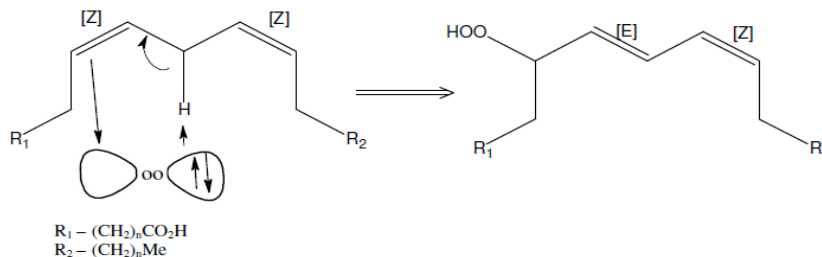


Figura 3.7 – Representação da ação do oxigênio singlete na região insaturada de um ácido graxo.

b) Propagação da cadeia

O ataque dos radicais livres, formados na etapa de iniciação, favorece a remoção de hidrogênio a partir de um carbono da cadeia graxa ($-CH_2-$), entre as duas ligações duplas. A saída desse hidrogênio produz um radical que é um híbrido de ressonância, estabilizado por deslocalização ao longo de três ou mais átomos de carbono da cadeia (SOLOMONS, 2009), Figura 3.8.

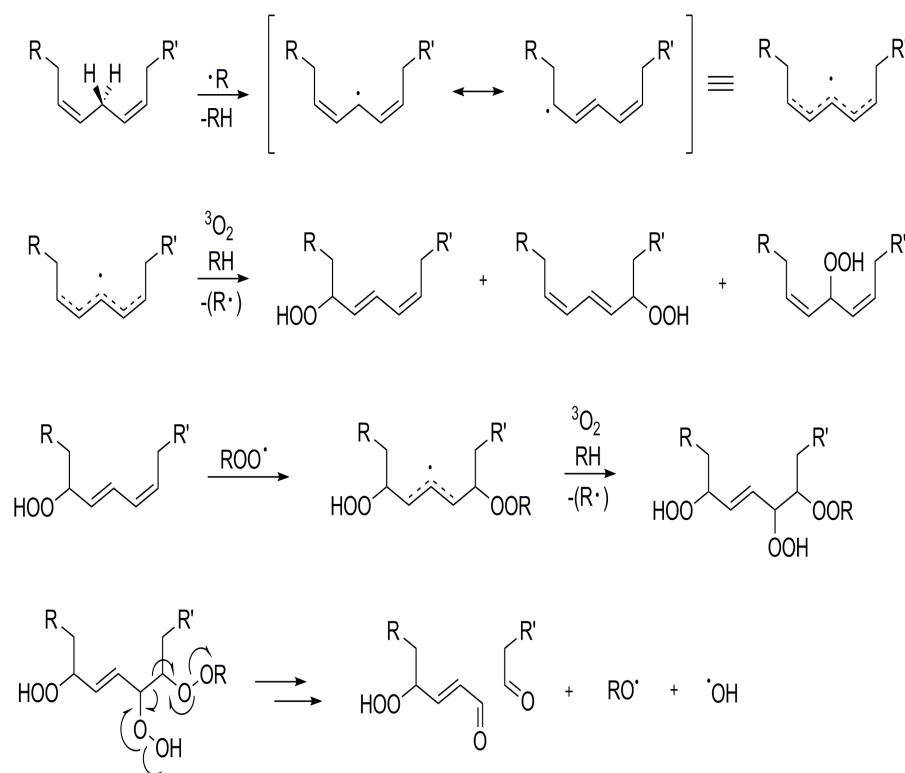


Figura 3.8 - Mecanismo geral de auto-oxidação. **Fonte:** DANTAS, 2010.

Os radicais livres do ácido graxo insaturado, em presença do oxigênio molecular, reagem e são convertidos em outros radicais, denominados peróxidos. Considerados como produtos primários de oxidação, os peróxidos podem abstrair um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa levando a formação de hidroperóxido e outro radical graxo (SOLOMONNS, 2009). Os produtos reativos dão seqüência ao mecanismo, servindo como propagadores da reação, que resulta em um processo autocatalítico.

A ocorrência da etapa de iniciação depende da facilidade com que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos. As posições bis-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. A presença de poliinsaturações na cadeia graxa torna-os consideravelmente mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE, 2006).

Segundo JAIN e SHARMA (2010), durante o período inicial de oxidação, a concentração de hidroperóxidos é baixa até um intervalo de tempo conhecido como período de indução. Depois que o período de indução é alcançado o nível de

hidroperóxidos aumenta rapidamente indicando o início do processo de oxidação global.

c) Terminação

Ao final, na etapa de terminação da oxidação primária, pode ocorrer a combinação de dois radicais livres levando à formação de outros produtos mais estáveis, Figura 3.9.

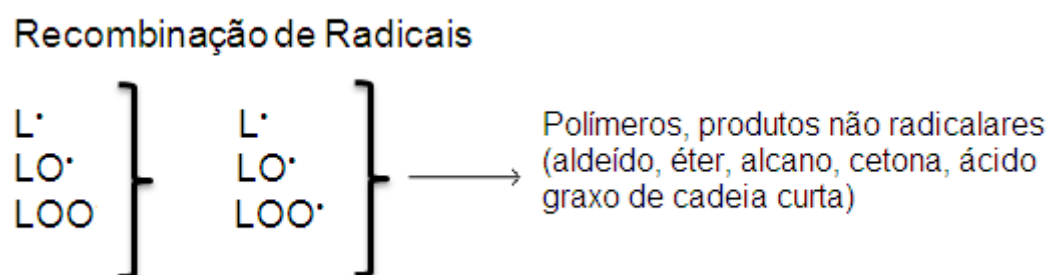


Figura 3.9 Produtos formados na etapa de terminação.

São características da etapa de terminação: baixo consumo de oxigênio, diminuição da concentração dos peróxidos e forte alteração sensorial, podendo haver alteração na cor e na viscosidade.

3.2.2 Oxidação Secundária

A formação de compostos poliméricos devido à influência da temperatura nas cadeias graxas, entre 250-300 °C ou mais, pode favorecer reação entre um grupo dieno conjugado com um grupo oleofínico para formar um anel ciclohexeno (FORMO *et al*, 1979). Os produtos formados são também chamados dímeros. Tais produtos alteram as propriedades físicas dos óleos comprometendo seu potencial de uso, tendo como consequência o aumento da viscosidade (DOBARGANES *et al*, 2000; SANTOS, 2008). A reação, ilustrada na Figura 3.10, é chamada reação Diels Alder.

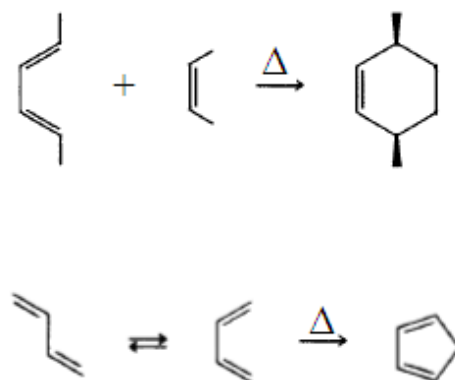


Figura 3.10 Reação Diels-Alder.

Nesta etapa formam-se os produtos secundários de oxidação, obtidos por quebra e rearranjo dos peróxidos formando compostos voláteis e não voláteis como por exemplos: epóxidos, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos e ésteres de cadeia curta (SILVA *et al.*, 1999).

Neste aspecto a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos pode ser um fator limitante na escolha do óleo para obtenção de biodiesel dentro dos parâmetros especificados na Resolução ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) nº 07 de 23/03/2008. Conforme este mesmo regulamento, a estabilidade à oxidação constitui um parâmetro de controle na qualidade do biodiesel.

Segundo SOUZA *et al* (2004), a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados produz uma redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais, diminuindo o tempo de indução oxidativa. Outros processos de degradação de óleos relacionam-se a baixa estabilidade que os mesmos apresentam quando expostos a luminosidade ou a presença de enzimas, como facilitadores da inserção do oxigênio à cadeia graxa insaturada desencadeando reações oxidativas.

3.2.3 Foto-oxidação dos Óleos Vegetais

A foto-oxidação é um tipo de reação que se caracteriza por ação da radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores como clorofila, mioglobina, riboflavina, entre outros, favorecendo no meio reacional a presença do oxigênio na forma singlete ($^1\text{O}_2$), comparativamente mais reativo que seu estado fundamental tripleto ($^3\text{O}_2$) (MELO & GUERRA, 2002). É também considerada uma rota alternativa para a formação de hidroperóxidos.

De modo geral, no estado fundamental a molécula de oxigênio apresenta-se no estado eletrônico tripleto [$^3\text{O}_2$], tendo os dois elétrons de maior energia com spins paralelos em orbitais moleculares diferentes (GORDON, 2001). Em presença de radiação ultravioleta ou de molécula sensibilizadora no estado excitado, recebe energia levando a formação do oxigênio no estado singlete [$^1\text{O}_2$], que é uma forma altamente reativa por apresentar os dois elétrons de maior energia alinhados de forma antiparalela, podendo ocupar o mesmo orbital molecular, Figura 3.11.

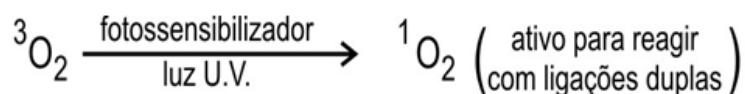


Figura 3.11 - Representação da formação do oxigênio singlete.

A facilidade com que o oxigênio singlete reage com substâncias de alta densidade eletrônica, a exemplo dos ácidos graxos insaturados, chega a ser 1500 vezes mais rápido que a forma tripleto (FRANKEL, 1991; NAMIKI, 1990; GORDON, 2001).

No processo fotoxidativo se formam hidroperóxidos de teor diferente dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (RAMALHO, 2006), Figura 3.12.

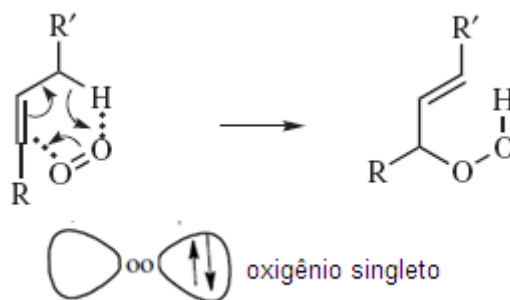


Figura 3.12 – Formação de hidroperóxidos por ação do $^1\text{O}_2$ no processo foto-oxidativo.

3.2.4 Degradação Hidrolítica

A degradação hidrolítica de óleos pode ocorrer por via enzimática e não-enzimática. A primeira acontece por ação das enzimas lipoxigenases que catalisam a reação de adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada insaturada do ácido graxo. A capacidade que as enzimas lipoxigenases apresentam de co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc.), pode ser responsável pela iniciação de novos processos oxidativos.

As más condições de processamento e estocagem da matéria-prima para produção de biocombustíveis, pode resultar no surgimento da rancificação hidrolítica não-enzimática, que ocorre, principalmente devido à presença de água no meio, tendo como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos que podem envolver-se em diferentes reações de degradação, semelhantes às observadas para os processos de auto-oxidação, originando diversos outros produtos de oxidação (HALLIWEL *et al*, 1995).

A estabilidade do óleo à oxidação tem sido correlacionada ao conteúdo total de antioxidante natural e também a composição de ácidos graxos (CONI, 2004). A avaliação da estabilidade oxidativa de óleos permite analisar o estado de conservação da matéria prima e dos produtos finais, além da determinação da presença de antioxidantes (KODALI, 2005).

Diante do exposto, considera-se que a oxidação representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

É importante ressaltar que uma vez iniciada a degradação oxidativa, não há mais como controlá-la, pois os antioxidantes agem apenas evitando o início do processo de oxidação, não conseguindo combatê-los, caso já esteja instalado (SOUZA, 2007). Na Tabela 3.4, alguns fatores que atuam favorecendo ou inibindo o processo de peroxidação dos lipídios (BARROS, 2009).

Tabela 3.4 – Fatores que atuam na peroxidação dos lipídios.

FAVORECEM	INIBEM
↑ proporção de ácidos graxos polinsaturados	↑ proporção de ácidos graxos saturados
Alta temperatura	Baixa temperatura
Presença de metais	Quelatos
Presença de água	Ausência de água
Presença de microrganismos	Ausência de microrganismos
Ausência de antioxidantes	Presença de antioxidantes

Fonte: BARROS, 2009.

3.3 Métodos de Análise dos Óleos Vegetais

Geralmente não é possível prever qual o melhor indicador da oxidação do lipídio e caracterizar a degradação oxidativa dos óleos vegetais e derivados. Por essa razão o estudo da estabilidade oxidativa requer o uso de vários métodos e técnicas de análises (SOUZA, 2007).

As análises clássicas, como índice de peróxidos, acidez e iodo, são comumente utilizadas no controle de qualidade de óleos vegetais. Porém, esses métodos não fornecem com clareza informações sobre alterações moleculares produzidas no processo. Além disso, qualquer variação no procedimento pode resultar em grande variação nos resultados. Isso porque são métodos pouco sensíveis, de baixa confiabilidade e seletividade, com grande dependência da eficiência do analista.

3.3.1 Métodos Clássicos de Análise dos Óleos

3.3.1.1 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez revela o estado de conservação de óleos e gorduras e pode ser definido como o nº de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1,0 g da amostra (IAL, 2008). A hidrólise parcial dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (MORETTO & FETT, 1998). Entretanto, tal característica não pode ser considerada uma constante dos óleos vegetais, podendo variar conforme o grau de maturação e condições de armazenamento das sementes ou frutos usados para extração da matéria graxa, a temperatura e tempo do processo de extração e das condições de armazenagem do óleo.

3.3.1.2 Índice de Peróxido (IP)

O índice ou teor de peróxidos é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura. A sua presença é indício de deterioração, que poderá ser verificada com a mudança do sabor e do odor característicos dos óleos (REDA, 2004). No entanto, um nível baixo de peróxidos na amostra não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo, pelo contrário, ser sinônimo de alteração pronunciada (SILVA et al, 1999).

A determinação do índice de peróxidos ocorre pela adição de solução de iodeto de potássio saturada à amostra. Os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo I_2 . O excesso de I_2 não reage e fica em solução. Ao adicionar o amido, como indicador, este em presença de I_2 ficará azul. Ao titular-se a solução com tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrionato de sódio e o iodo é reduzido a I^- , causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra (BACCAN et al., 2003).

Ao efetuar esta determinação deve ser levado em consideração que: a) o iodo liberado pode fixar-se às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, dando um valor menor para o índice de peróxido; b) o oxigênio presente no meio pode levar à liberação de iodo e dar origem a um valor errôneo de índice de peróxido por excesso, sendo, portanto, aconselhável efetuar a desaeração prévia do meio, bem como evitar a agitação no decurso da reação; c) a determinação do ponto final da titulação é difícil quando o nível de peróxido é baixo (0,06 - 20,00 meq /Kg), mesmo tendo o amido como indicador (BERSET, 1996). Devido à dificuldade na visualização do ponto final de titulação, a determinação deste índice limita-se aos estágios iniciais de oxidação por causa de sua natureza transitória (GRAY, 1978).

3.3.1.3 Índice de Iodo (II)

O índice de iodo é usado para medir o grau de insaturação de óleos e gorduras pela absorção de halogênios nas cadeias graxas. É um importante indicador de provável desenvolvimento de degradação da matéria graxa, sendo usado para determinar as propriedades químicas e físicas dos óleos (REDA, 2004).

Valores elevados para o índice de iodo podem indicar maior propensão à ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado. Os ácidos graxos contendo ligações duplas carbono-carbono reagem com iodo, de modo que, quanto maior o número de insaturações maior é o índice de iodo, podendo ser expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido), em condições específicas de ensaio (IAL, 2008).

A reação de adição do iodo às duplas ligações é lenta (30-60 minutos), devendo ser conduzida sem aquecimento e na ausência de luz, para prevenir ou minimizar as reações indesejáveis de substituição alílica – que ocorrem na presença de luz e aquecimento - e assim, elevam o consumo de iodo no processo, conduzindo a resultados errôneos. O índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros. Nos métodos de determinação deste índice, a solução do iodo (tricloreto de iodo – solução de Wijs) adicionada de iodeto de potássio (KI) e amido, já titulados

com solução de tiosulfato de sódio, deixada em repouso, freqüentemente reverte a coloração anterior (MORETO & FETT, 1998; REDA, 2004).

3.3.2 Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas mostram-se de grande valia contribuindo nas áreas de conhecimento na química básica e aplicada. A aplicabilidade da análise térmica ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, combustíveis, polímeros, vidros e outras. Dentre as vantagens dessa técnica destacam-se o uso de pequenas quantidades de amostra, variedade de resultados em um único gráfico e não requer preparo prévio da amostra para o ensaio a ser realizado (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002; EYCHENNE, *et al*, 1998).

A utilização de diferentes técnicas termoanalíticas combinadas, permite melhorar a caracterização das substâncias. As técnicas que utilizam instrumentação controlada por microprocessadores são capazes de fornecer informações precisas sobre o comportamento térmico de substâncias em um tempo relativamente curto. Dentre elas se destacam as técnicas: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) (LIMA *et al.*, 2007; WENDLANDT, 1986; KNOTHE, 2007) e Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC).

Há algumas especificidades nos termos de uma técnica térmica, um deles é o termo termoanalítica. Segundo Wendlandt (1986), para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é preciso que esta seja enquadrada satisfatoriamente em três critérios:

- 1) uma propriedade física deve ser medida;
- 2) a medida deve ser expressa como uma função da temperatura;
- 3) a medida deve ser feita sob um programa de temperatura controlada.

Na Tabela 3.5 é mostrada uma classificação das técnicas termoanalíticas, de acordo com a propriedade física medida e técnicas derivadas.

Tabela 3.5 – Classificação das Técnicas Termoanalíticas.

Propriedade física	Técnica(s) derivada(s)	Abreviatura
MASSA	Termogravimetria	TG
	Determinação isobárica de variação de massa	
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGD
	Análise térmica por emanção	
TEMPERATURA	Determinação da curva de aquecimento	
	Análise térmica diferencial	DTA
ENTALPIA	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
DIMENSÕES	Termodilatometria	
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS	Medição termomecânica	
	Medição termomecânica dinâmica	
CARACTERÍSTICAS ACÚSTICAS	Termossonimetria	
	Termoacustimetria	
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	Termoptometria	
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	Termoeletrometria	
CARACTERÍSTICAS ELETROMAGNÉTICAS	Termomagnetometria	

Fonte: IONASHIRO, 2005.

A calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) utiliza um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob temperatura e pressão controladas. Esta técnica tem se mostrado eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade, podendo ser aplicada a óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa por permitir variações de temperatura e pressão, além de reduzir o tempo de análise (KODALI, 2005; CANDEIA, 2008)

3.3.3 Determinação do Tempo de Indução Oxidativa (OIT) e Período de Indução (PI)

Existem vários métodos empregados para determinar a resistência à oxidação, ou seja, o tempo de indução oxidativa (OIT) de uma substância. Dentre eles, citam-se o Método de estufa, Active Oxygen Method (AOM), Oil Stability Instrument (OSI), Rancimat, PetroOXY e Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC) (KNOTHE, 2007). Um método que se destaca na determinação do OIT é o PDSC, pois este induz a aceleração de reações que ocorrem lentamente, uma vez que possibilita fornecimento de numerosas moléculas de oxigênio, altas temperaturas e pressão.

O tempo de indução oxidativa (OIT) é definido como o tempo do início da oxidação de uma amostra exposta a um gás oxidante em uma determinada temperatura. Este parâmetro é também utilizado como ferramenta para controle de qualidade e classificação da eficiência de vários inibidores de oxidação que são adicionados em polímeros, lubrificantes, gorduras, óleos e biodiesel.

Segundo American Oil Chemists' Society - AOCS (1999) a determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, segue a metodologia Cd 12b-92. De acordo com esta metodologia, pode-se utilizar na determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, os equipamentos Rancimat ou OSI (ANTONIASSI, 2001), que medem o período de indução (PI), que pode ser estabelecido como o tempo necessário para formação de uma concentração de radicais reativos, detectáveis pelo equipamento.

Nos testes realizados no equipamento Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica, quando a amostra é submetida a envelhecimento prematuro por decomposição térmica e os produtos formados no processo são soprados por um fluxo de ar para a cela de medição. A etapa de propagação da reação de oxidação é facilmente observada pelo súbito aumento da condutividade da solução, decorrente da absorção dos compostos ácidos voláteis. O tempo decorrido até este súbito aumento é chamado de período de indução (PI) e é expresso em horas (SILVA, 2006).

A utilização do Rancimat é determinada pela ANP (2008) para controle de qualidade do biodiesel, baseado na normatização europeia EN 14112 (BRITISH STANDARD, 2003) referência na análise da estabilidade oxidativa de gorduras,

óleos e metilésteres de ácidos graxos, que indica o mínimo de 6h de ensaio para atestar a estabilidade da amostra.

Estudos conduzidos para obtenção do OIT de óleos/gorduras e de biodiesel por análise térmica, tem utilizado dados de PDSC, considerando que a oxidação é um processo exotérmico e pode ser observado como um pico súbito nas curvas PDSC (VELASCO *et al.*, 2004; DUNN, 2005).

No equipamento PDSC, as amostras são expostas a pressão de oxigênio em temperatura ambiente, e em seguida submetidas a aquecimento controlado até atingir a temperatura constante determinada para o teste (modo isotérmico). O início do tempo para medir o OIT (t_0) é registrado quando a temperatura programada alcança a temperatura teste (t_i). Transcorrido o tempo da primeira exposição ao oxigênio (t_0) até o início da oxidação (t_i) é definido como valor do OIT, Figura 3.13.

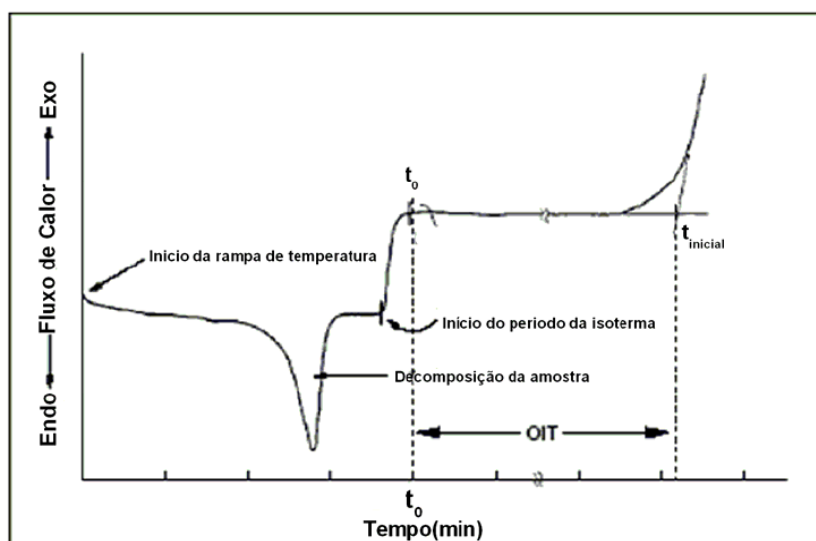


Figura 3.13 – Curva típica para determinação do OIT. Fonte: GALVÃO, 2007.

O PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra (DUNN, 2006). Para KODALI (2005), a técnica mostra-se eficaz nas modalidades dinâmica, para determinação da temperatura de oxidação, e no modo isotérmico, para a determinação do tempo de indução oxidativa.

No PDSC, o tempo de indução oxidativa (OIT), medido em horas, representa o tempo decorrente até o início da oxidação da amostra, onde pode ser observado uma elevada liberação de energia em relação à linha base do fluxo de calor (SANTOS, 2008).

É uma metodologia que se diferencia do método Rancimat, por proporcionar rapidez na análise e apresentar uma variável a mais – a pressão, possibilitando o trabalho a temperaturas baixas e utilizando pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

Utilizando o equipamento PetroOXY, registra-se o PI quando a amostra é exposta a oxidação através de fluxo intenso de oxigênio sob pressão a uma dada temperatura. Fundamenta-se na medida da absorção de oxigênio pela amostra, sendo o tempo de análise (PI) registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio, à qual foi submetida no procedimento (RODRIGUES FILHO, 2010). Novamente a pressão de oxigênio fornecida é um incremento que tende a diminuir o tempo de análise, quando comparado ao método Rancimat.

3.3.4 Análise Cromatográfica dos Óleos Vegetais

O desenvolvimento de técnicas que permitam a elucidação qualitativa e quantitativa de espécies químicas, a exemplo da Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução, acoplado a espectrômetro de massa (CGAR-MS), possibilitou a crescimento do estudo de óleos e gorduras, desvendando sua composição completa em ácidos graxos, em tempo relativamente curto.

De modo a viabilizar a análise cromatográfica de óleos vegetais, estes comumente passam por um processo de esterificação, onde os ácidos graxos são convertidos em compostos mais voláteis, como ésteres metílicos ou etílicos destes ácidos graxos (MILINSK, 2007), favorecendo o processo de eluição da amostra. O processo de esterificação é necessário para evitar reações entre os ácidos graxos presentes nos óleos e a fase estacionária das colunas capilares utilizadas utilizadas nas análises de CGAR.

3.3.5 Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais

3.3.5.1 Viscosidade Cinemática (ν)

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (PARK & LEITE, 2010). Esta propriedade é variável nos óleos vegetais e dependente, do grau de

insaturação e tamanho das cadeias graxas que os compõem. Podendo também ser influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações.

Quando comparados, os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível em estado de menor energia, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica, para cada dupla ligação presente, Figura 3.14. A presença dessas insaturações na molécula torna as interações moleculares menos eficientes (desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor (CURI *et al*,2002).

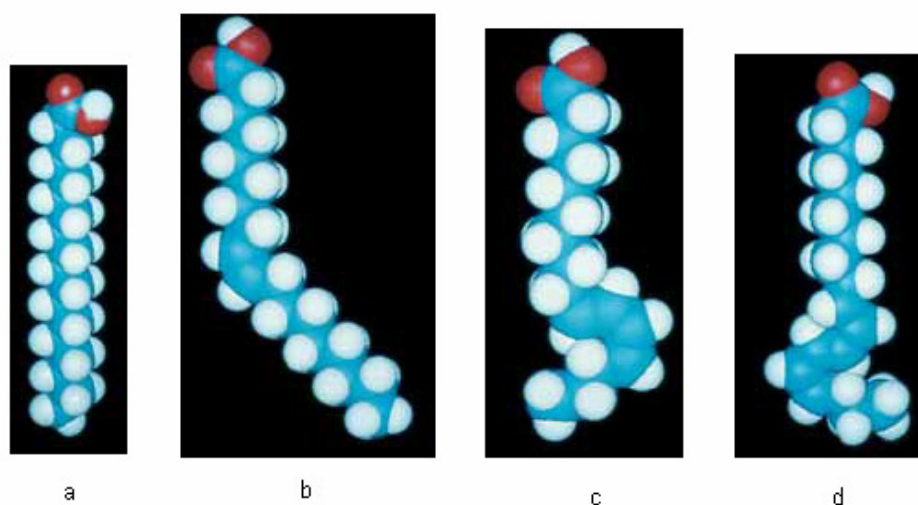


Figura 3.14 – (a) Ácido esteárico C18:0; (b) Ácido oléico C18:1; (c) Ácido linoléico C18:2; (d) Ácido linolênico C18:3. **Fonte:** CHRISTIE,1989.

O aumento no tamanho das cadeias graxas, favorece o aumento da área superficial, traduzindo-se em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas, Figura 3.15.a . Devido à presença de insaturações pode ocorrer isomeria na configuração cis (Z) ou trans (E) da cadeia graxa, Figura 3.15 b. A ocorrência da configuração trans promove um incremento na linearidade da cadeia carbônica, o que pode favorecer interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos se assemelhem ao seu correspondente saturado, apresentando maior viscosidade (CHRISTIE, 1989).

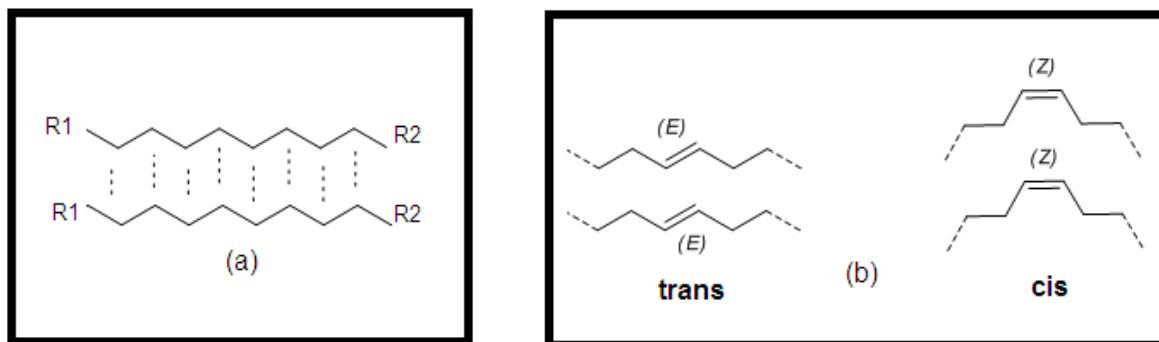


Figura 3.15 - Interações intermoleculares de Van der Walls nas moléculas graxas (a) e configuração (cis) / (trans) (b).

A determinação da viscosidade nos óleos vegetais é importante e pode limitar a escolha da matéria-prima que dará origem ao biodiesel. A viscosidade nos óleos pode favorecer as propriedades de lubricidade do biocombustível, entretanto, valor elevado para este parâmetro pode gerar um produto fora das especificações (ANP, 2008), mesmo quando estes são submetidos à reação de transesterificação. Tais características tendem a comprometer o fluxo e atomização do biodiesel. Para amenizar este problema são utilizadas etapas de tratamento prévio desses óleos, como o processo de refino.

3.3.5.2 Análise Reológica

Quando um fluido é submetido a esforços produzidos por forças externas, diz-se que está em processo de deformação ou escoamento. O estudo reológico dos óleos vegetais tem por finalidade descrever a força externa empregada e a resistência oferecida por estes quando expostos a forças distintas, através de equipamentos adequados, a exemplo dos reômetros.

O comportamento de fluxo e as propriedades reológicas de soluções, suspensões e misturas têm grande influência no processamento de produção e estabilidade desses produtos. A avaliação e controle destas propriedades são requisitos essenciais para a seleção de um material em determinadas aplicações industriais (TABILO-MUNIZAGA & BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Considerando a matéria no estado líquido, o escoamento é caracterizado por leis que descrevem a variação da taxa e do grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas (MACHADO, 2002).

A lei básica da viscometria foi primeiramente discutida por Isaac Newton, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal. A viscosidade de um líquido ideal pode ser avaliada pela relação estabelecida na Equação 1 (SCHRAMM, 2006):

$$\tau = \mu \gamma \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: τ – tensão de cisalhamento; μ – viscosidade dinâmica e γ – taxa de cisalhamento.

Para melhor entendimento deste tópico, cabe definir os parâmetros envolvidos no fluxo:

- a) Taxa de cisalhamento – É o deslocamento relativo das partículas do fluido, relacionados com a distância entre elas. Pode também ser denominada de grau de deformação ou gradiente de velocidade, expressa pela Equação 2:

$$\gamma = \Delta v / \Delta y \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo Δv a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e Δy , a distância entre elas. A dimensão da taxa de cisalhamento é T^{-1} e as unidades usuais são s^{-1} e min^{-1} . (MACHADO, 2002).

- b) Tensão de cisalhamento – É a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento gera a tensão e pode ser expressa pela Equação 3:

$$\tau = F / A \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo F a força aplicada na direção do escoamento e A a área da superfície exposta ao cisalhamento.

Na Figura 3.16. mostra curvas características que evidenciam a correlação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, que definem o comportamento de fluxo de diversos fluidos.

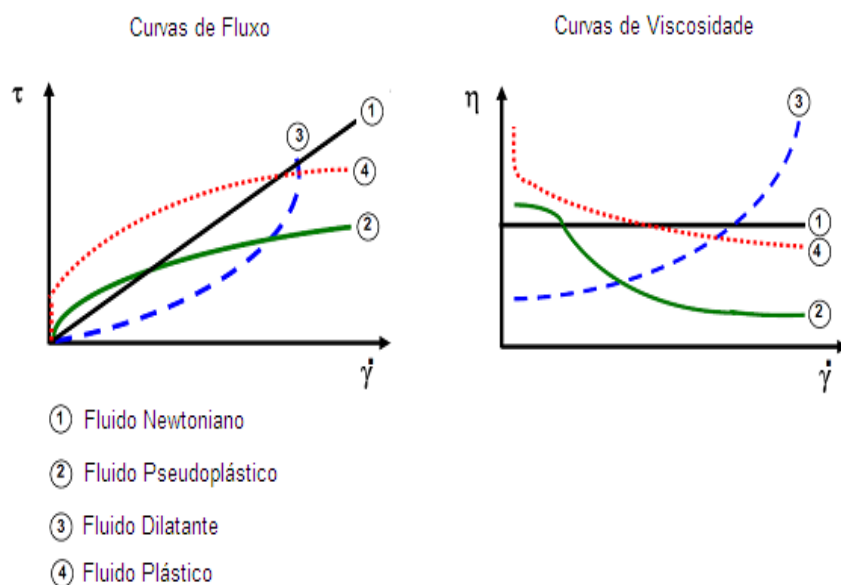


Figura 3.16 - Curvas de fluxo e viscosidade representando diferentes tipos de comportamento de fluidos.

Para os óleos vegetais, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia do triacilglicerol e decresce com a quantidade de insaturações presentes, sendo suas propriedades reológicas dependentes de outros fatores, destacando-se a temperatura, taxa de cisalhamento, tempo, pressão, aditivos e catalisadores, além de estarem diretamente relacionadas à dimensão e à orientação das moléculas (GALVÃO, 2007).

Capítulo 4

METODOLOGIA

4. Metodologia

4.1 Obtenção dos Óleos Vegetais

As amostras dos óleos vegetais, exceto 2 e 14 (marca União Vegetal), foram obtidas diretamente por prensagem mecânica, usando uma prensa hidráulica marca Ribeiro, conforme ilustra a Figura 4.1. As amostras 4, 6, 10, 12, foram submetidas à rápida cozedura, sob vapor d'água, no intervalo de 15-20 min., para favorecer a liberação do óleo antes da prensagem. A Tabela 4.1 mostra os óleos selecionados para este trabalho.

Tabela 4.1 – Óleos vegetais selecionados para análise.

ÓLEOS VEGETAIS	NOME CIENTÍFICO
Amendoim (1)	<i>Arachis hypogaea</i>
Andiroba (2)	<i>Carapa guianensis</i> Aubl.
Babaçu (3)	<i>Orbignya phalerata</i>
Buriti (4)	<i>Mauritia flexuosa</i>
Crambe (5)	<i>Crambe Hochst Abyssinica</i>
Dendê (6)	<i>Caraca guianensis</i>
Gergelim (7)	<i>Sesamum indicum</i>
Linhaça (8)	<i>Linum usitatissimum</i>
Macaúba (9)	<i>Acrocomia aculeta</i>
Moringa (10)	<i>Moringa oleifera</i>
Oiticica (11)	<i>Licania rigida</i> Benth
Pequi (12)	<i>Caryocar brasiliense</i>
Pinhão manso (13)	<i>Jatropha curcas</i>
Uva (14)	<i>Vitis sp</i>

O óleo de oiticica foi cedido pela Professora Marta Maria da Conceição do Laboratório de Biodiesel e Química Ambiental UFCG, Campus de Cuité/PB, obtido por prensagem mecânica, submetido aos processos de neutralização e degomagem.

Após a extração, cada óleo foi filtrado a vácuo e em seguida foram submetidos à secagem em estufa sob ar forçado, na temperatura de 60 °C, por 1 hora, para retirada do excesso de água. Posteriormente foi acondicionado em frasco de vidro âmbar à temperatura ambiente.



Figura 4.1 – Prensa mecânica utilizada na obtenção dos óleos vegetais.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Análise Física e Química dos Óleos Vegetais

As análises para obtenção dos índices de acidez, índice de peróxido e índice de iodo (Wijs) dos óleos, foram realizadas de acordo com metodologias descritas para óleos e gorduras pelo Instituto Adolfo Lutz – IAL (2008) e American Oil Chemists' Society – AOCS (1999).

4.2.1.1 Índice de Acidez (IA)

Pesou-se 2 g da amostra de óleo vegetal em um Erlenmeyer e foram adicionados 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizado com

uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Após adicionar duas gotas de indicador (fenolftaleína), titulou-se com solução de KOH 0,1 mol/L, previamente padronizada com solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L, até atingir a coloração rósea.

4.2.1.2 Índice de Peróxido (IP)

Seguindo a norma Cd 8-53 (AOCS), foram utilizados 5g do óleo, dissolvidos em 25 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguida da adição de 1,0 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após repouso (5 minutos, ao abrigo da luz), à mistura foram adicionados 75 mL de água destilada e 2,0 mL de solução de amido 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, até o desaparecimento da coloração azulada. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra.

4.2.1.3 Índice de Iodo (I.I) pelo método de Wijs

Utilizando a metodologia Cd 1-25 (AOCS), foram pesados 0,25 g em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionados 10 mL de ciclohexano. Foram acrescentados 25 mL da solução de Wijs. A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Decorrido o repouso, foram adicionados 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Para a titulação foi usado uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Cerca de 1 a 2 mL de solução indicadora (amido 1%) foi adicionada, prosseguindo a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Uma determinação em branco (sem amostra do óleo) foi realizada seguindo as mesmas condições anteriores

4.2.2 Análise Cromatográfica (CGAR)

4.2.2.1 Procedimento para Esterificação dos Óleos Vegetais

Para obtenção dos dados cromatográficos, as amostras de óleo vegetal foram previamente esterificadas, segundo metodologia testada por Maia e Rodriguez-Amaya (1993), adaptada a partir dos métodos desenvolvidos por Hatman e Lago (1973) e Metcalfe, Schmitz e Pelca (1966).

Inicialmente as amostras de óleo foram pesadas, em alíquotas de 30-100 mg, em tubos de ensaio de 20 mL com tampa rosqueável e submetidos a etapa de saponificação com a adição de 4 mL de solução de hidróxido de sódio em metanol a 0,5 mol/L. A mistura foi aquecida por cerca de 3-5 minutos, em banho de água fervente, ou até que os glóbulos de gordura estivessem completamente dissolvidos. Os tubos foram resfriados rapidamente em água corrente. Em seguida foi realizado o procedimento de esterificação das amostras com a adição de 5 mL da solução esterificante (10 g de cloreto de amônio dissolvidos lentamente em 300 mL de metanol, adicionado 15 mL de ácido sulfúrico concentrado em pequenas porções, sob agitação). Os tubos foram agitados e em seguida levados novamente ao aquecimento em banho de água fervente por 5 minutos. Os tubos foram novamente submetidos a rápido resfriamento em água corrente e em seguida foram adicionados 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e realizada intensa agitação por 30 segundos. E por último, acrescentou-se 5 mL de hexano. Cada tubo foi agitado vigorosamente por mais 30 segundos, colocados em repouso para a total separação das fases, sendo mantidos sob resfriamento até a execução da análise cromatográfica.

4.2.2.2 Condições das Análises Cromatográficas

O teor de ésteres dos óleos foi obtido por Cromatografia em Fase Gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor split (1:50) da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi DB-23 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), tendo como fase estacionária 50%-cianopropil-metilpolisiloxano e gás de arraste hélio, na vazão de 96 mL.min⁻¹. O

volume de injeção da amostra foi de 1,0 µL. Na Tabela 4.2 podem ser observadas as condições de programação do cromatógrafo para a realização das análises.

Tabela 4.2 - Programação de Temperatura para a Análise Cromatográfica

Razão de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Tempo (min)
-	90	1
10	200	1
3	230	5

Para a identificação dos ésteres foi feita uma comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do *software* (Mass Spectral Database NIST/ EPA/ NIH), e os percentuais dos ésteres foram determinados com base na área relativa de cada pico, em função da área total dos picos identificados.

4.2.3 Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais

4.2.3.1 Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática dos óleos foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40° C, de acordo com a norma ABNT NBR 10441. De acordo esta norma, a medida da viscosidade cinemática é obtida fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada da amostra através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, sob temperatura previamente fixada e mantida sob controle. O tempo necessário ao escoamento é posteriormente corrigido conforme o fator do tubo (Equação 4).

A viscosidade das amostras foi obtida usando a Equação 4.1:

$$v = K \times t \dots \dots \dots (\text{Eq. 4})$$

Sendo, v = viscosidade cinemática (mm². s⁻¹); K = constante capilar do viscosímetro (mm². s²); t = tempo (s).

4.2.3.2 Análise Reológica

Os valores para a viscosidade dinâmica das amostras de óleo vegetal foram obtidos usando um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LVDVII, sob temperatura de 25 °C, utilizado um cilindro (*spindle*) de referência SC4-31, Figura 4.2. Diferentes taxas de cisalhamento foram aplicadas para avaliar a capacidade de deformação dos óleos, na temperatura especificada, sendo o registro das leituras realizado de forma automática.



Figura 4.2 - Viscosímetro usado no estudo reológico dos óleos vegetais.

4.2.4 Ensaio de Estabilidade à Oxidação

4.2.4.1 Análise do Período de Indução pelo Equipamento Rancimat

Para avaliação da estabilidade à oxidação dos óleos, foi usado o equipamento Rancimat, marca Metrohm, modelo 743, segundo metodologia AOCS Cd 12b-92 e EN 14112, Figura 4.3.



Figura 4.3 - Equipamento Rancimat®

Para obtenção dos dados de estabilidade oxidativa pelo equipamento Rancimat, 3 g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110^o C) em célula de medição abastecida por água bidestilada. O período de indução (PI) foi determinado pela medida da condutividade, conforme ilustra a Figura 4.4.

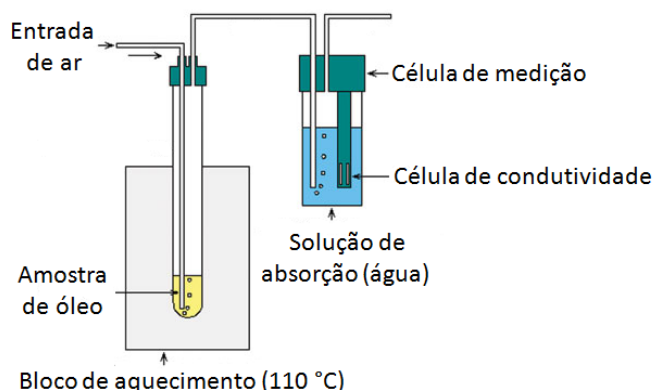


Figura 4.4 - Esquema do ensaio de estabilidade à oxidação pelo equipamento Rancimat.

4.2.4.2 Análise do Período de Indução pelo Equipamento PetroOxy

A análise para determinação da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais foi também realizada usando o equipamento modelo PetroOxy da Petrotest, Figura 4.5. O princípio deste equipamento fundamenta-se na avaliação do consumo de oxigênio ocasionado pelo processo de oxidação da amostra em condições específicas de temperatura.

No procedimento foi utilizado um volume de 5 mL da amostra, sob pressão de oxigênio puro a 700 kPa, a temperatura ambiente. Estabilizada a pressão, a temperatura foi elevada até 110° C. O período de indução oxidativa é dado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio disponibilizada para o teste.



Figura 4.5 - Aparelho PetroOxy usado para determinar o período de indução das amostras de óleo vegetal.

4.2.5.3 Índice de Estabilidade Oxidativa (OIT) por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

As curvas PDSC foram obtidas utilizando um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, da TA Instruments DSC 2920. Foram usadas condições de análises dinâmica (selecionar a temperatura no modo isotérmico) e isotérmica (determinação do OIT).

As análises no modo dinâmico foram processadas utilizando cadinho de platina, com cerca de 5 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 1400 kPa, com razão de aquecimento de 10° C.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25-600 °C. Para a obtenção das isotermas foram utilizadas as mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, porém com temperatura de isoterma de 90 °C para o óleo de oiticica e 110° C para os demais. O OIT foi determinado

pela diferença do tempo onset e o tempo inicial, sendo este último o tempo em que a amostra atingiu a temperatura de isoterma (KODALI, 2005).

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise Física e Química dos Óleos Vegetais

As caracterizações físicas e químicas foram realizadas, determinando-se alguns parâmetros, como: índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido e viscosidade dos óleos vegetais.

5.1.1 Caracterização dos Óleos Vegetais

5.1.1.1 Índices de Acidez (I.A), Iodo (I.I) e Peróxidos (I.P)

A Tabela 5.1 mostra os valores para os I.A, I.I e IP dos óleos vegetais analisados.

No estabelecimento dos parâmetros de qualidade para aceitabilidade de óleos vegetais é importante que os valores para o índice de acidez sejam os menores possíveis, uma vez que elevados valores são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos, sejam para fins alimentícios ou carburantes. O monitoramento da acidez dos óleos vegetais também é usado como método auxiliar durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos mesmos (GALVÃO, 2007).

Para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais é importante o controle da acidez, uma vez que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de hidróxidos (catálise básica), sendo que valor igual ou inferior a 1,0 mg KOH/g podem resultar na eliminação da etapa de neutralização, reduzindo assim etapas de tratamento da matéria-prima, as quais geralmente demandam tempo, custos e geração de resíduos para o descarte (RODRIGUES FILHO, 2010; CANDEIA, 2008).

Tabela 5.1 – Índices de Acidez, Iodo e Peróxidos dos Óleos Vegetais

ÓLEOS VEGETAIS	IA (mg KOH/g)	I.I (mg I ₂ /100g)	I.P(meq/Kg)
Amendoim	2,69	115,45	9,91
Andiroba	23,19	56,25	10,12
Babaçu	1,26	20,65	1,14
Buriti	5,40	75,00	1,29
Crambe	2,09	82,00	2,13
Dendê	4,85	45,06	6,51
Gergelim	4,24	112,27	0,09
Linhaça	3,43	170,04	0,20
Macaúba	0,82	33,51	ND
Moringa	0,60	77,40	6,69
Oiticica	10,84	100,16	10,67
Pequi	2,45	45,13	1,38
Pinhão manso	0,98	121,79	2,60
Uva	0,64	128,35	0,26

ND – não determinado.

Neste aspecto, os óleos de macaúba, moringa, pinhão manso e uva não necessitariam de tratamento de neutralização para serem submetidos à reação de transesterificação. Os demais óleos, por terem apresentado índice de acidez superior a 1,0 mg KOH/g, teriam que ser previamente neutralizados para serem usados na produção do biodiesel.

O índice de iodo é um parâmetro usado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais.

Os valores descritos na literatura para o índice de iodo são em geral apresentados como uma faixa de valor, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo (MAIA, 2006).

Para a amostra de óleo de oiticica foi encontrado valor de I.I de 100,16 mg I₂/100g, inferior ao obtido na literatura (140 – 190 gI₂/100g) (TEMPERINI, 2004). O

menor valor encontrado pode indicar possível degradação da amostra ou ainda ser devido às etapas de tratamento às quais o óleo foi submetido, a exemplo da degomagem, no qual é submetido a aquecimento (60 – 70° C), além da etapa de secagem.

A sequência decrescente mostra os índices de iodo obtidos para os óleos: linhaça > uva > pinhão manso > amendoim > gergelim > oiticica > crambe > moringa > buriti > andiroba > pequi > dendê > macaúba > babaçu, concordante com o perfil de ácidos graxos insaturados encontrado. Valor elevado para o índice de iodo favorece a fluidez, no entanto, torna-o susceptível à degradação térmica e oxidativa (FERRARI et al, 2005).

A determinação do índice de peróxido em óleos vegetais torna-se importante à medida que servirá como estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima selecionada para produção do biocombustível, considerado como dado auxiliar na aceitabilidade dos mesmos.

A presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Mesmo assim a Resolução ANVISA nº 482/1999, estabelece valores limites para alguns óleos comestíveis, sendo considerados bons para o consumo aqueles que apresentem um valor máximo de 10 meq/Kg de óleo ou gordura, a exemplo dos óleos de amendoim, linhaça, babaçu, dendê, semente de uva, dentre outros.

Alterações nas características sensoriais dos óleos vegetais são em geral atribuídas à presença de peróxidos na matéria graxa. Também podem promover alteração da viscosidade, uma vez que participam das reações de oxidação, que terminam por formar compostos relacionados ao aumento deste parâmetro, a exemplo dos polímeros (MORETTO & FETT, 1989).

O índice de peróxidos não pode ser detectado para o óleo de macaúba. Os demais óleos vegetais apresentaram variação nos valores para este parâmetro, sendo o maior encontrado para a amostra de oiticica, em torno de 10,67 meq/Kg, e os menores valores para as amostras de gergelim, linhaça e semente de uva, de 0,09, 0,20 e 0,26 meq/Kg, respectivamente.

5.2 Análise Cromatográfica dos Óleos Vegetais

A composição dos óleos foi obtida por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e são mostrados na Tabela 5.2.

O perfil cromatográfico dos óleos mostra concordância com dados citados na literatura, comparados no Anexo I (HIANE *et al*, 2005; LIMA, *et al*, 2007; REZENDE, *et al*, 2006; SOUZA FILHO, 2005; ANVISA, 2009; ALBUQUERQUE *et al*, 2003; GÓMEZ, 2003; HE & THOMPSON, 2006); SINGH & SINGH, (2010); KNOTHE *et al*, 2008). Exceção ao exposto refere-se à análise da amostra de oiticica, uma vez que os percentuais encontrados não puderam ser confirmados com dados dispostos na literatura, referenciando o ácido 4-ceto-octadecatrienóico (ácido licânico) como majoritário (78%), embora não tenha sido especificado metodologia da análise cromatográfica empregada (TEMPERINI, 2004).

Em alguns casos, as diferenças encontradas na proporção de ácidos graxos presentes nos óleos pode ser devida a algumas características como tipo de cultivo, composição do solo, período de colheita, conferindo às amostras diferentes percentuais de ácidos graxos (MANCINI FILHO, 1996).

Considerando a composição em ésteres mono, di e tri-insaturados (oleato, linoleato e linolenato), observa-se que os óleos amendoim, buriti, gergelim, linhaça, oiticica, pinhão manso e semente de uva, possuem alto grau de insaturação. As amostras de babaçu e macaúba apresentaram elevados teores de ésteres saturados. Percentuais intermediários, embora com predominância de ésteres insaturados, foram obtidos para os óleos de andiroba, crambe (59% de éster do ácido erúcido, monoinsaturado), dendê, moringa e pequi.

Os perfis de ésteres insaturados encontrados para os óleos vegetais podem ser correlacionados com valores obtidos para o índice de iodo, onde os óleos de amendoim, buriti, crambe, gergelim, linhaça, moringa, oiticica, pinhão manso e semente de uva apresentaram os maiores percentuais de insaturados, variando de 65,0 a 88,0%, tendo sido encontrados proporcionalmente valores elevados para o I.I (70 -170,04 gI₂/100g), quando comparados aos demais óleos vegetais.

Tabela 5.2 Composição dos ácidos graxos majoritários dos óleos vegetais por CGAR-MS

Óleos Vegetais				
Saturados (%)			Insaturados (%)	
Amendoim	C16:0	27,31	C18:1	37,79
			C18:2	31,12
Andiroba	C16:0	25,04	C18:1	44,66
	C18:0	13,51	C18:2	12,49
Babaçu	C12:0	38,00		
	C14:0	17,14	C18:1	10,03
	C16:0	13,44	C18:2	4,52
	C18:0	8,53		
Buriti	C16:0	18,49	C18:1	74,49
Crambe	C16:0	2,00	C18:1	19,00
	C20:0	2,00	C18:2	9,00
			C22:1	59,00
Dendê	C16:0	32,29	C18:1	39,71
	C18:0	9,33	C18:2	14,45
Gergelim	C16:0	12,09	C18:1	34,47
	C18:0	6,79	C18:2	40,96
Linhaça	C16:0	7,09	C18:1	23,45
	C18:0	6,53	C18:2	18,49
			C18:3	43,41
Macaúba	C12:0	34,19		
	C14:0	6,96	C18:1	39,32
	C16:0	7,03	C18:2	5,42
	C18:0	3,08		

Moringa	C16:0	7,00	C18:1 C18:2	64,20 1,00
	C18:0	6,90		
	C20:0	4,40		
	C22:0	8,50		
Oiticica	C16:0	14,30	C18:1	30,50
	C18:0	13,45	C18:2	22,30
			C18:3	12,32
Pequi	C16:0	38,09	C18:1	54,19
	C18:0	2,67		
Pinhão Manso	C16:0	13,87	C18:1	44,35
	C18:0	4,06	C18:2	36,67
Uva	C16:0	8,00	C18:1	33,54
	C18:0	4,58	C18:2	45,77

5.3 Propriedades de Fluxo dos Óleos Vegetais

5.3.1 Viscosidade Cinemática (ν)

A viscosidade cinemática é uma propriedade que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Os viscosímetros capilares de vidro tem sido largamente usados na determinação da viscosidade de vários fluidos. Neles o peso da coluna do próprio fluido é a força que causa o escoamento no interior do capilar.

Os dados obtidos experimentalmente, Tabela 5.3, mostram concordância com valores da literatura.

Tabela 5.3 – Viscosidade cinemática (40° C) dos Óleos Vegetais.

ÓLEOS VEGETAIS	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² .S ⁻¹)	LITERATURA (mm ² .S ⁻¹)
Amendoim	37,71	39,60 ⁽¹⁾
Andiroba	43,14	**
Babaçu	31,41	30,30 ⁽¹⁾
Buriti	41,78	35,00 ⁽⁸⁾
Crambe	79,24	50,16 ⁽⁷⁾
Dendê	34,94	36,80 ⁽⁴⁾
Gergelim	35,99	35,50 ⁽¹⁾
Linhaça	27,42	27,20 ⁽¹⁾
Macaúba	31,92	28,00 ⁽⁶⁾
Moringa	47,73	37,87 ⁽⁹⁾
Oiticica	130,89	133,90 ⁽³⁾
Pequi	42,94	43,52 ⁽⁵⁾
Pinhão Manso	34,82	31,50 ⁽²⁾
Uva	31,68	**

(1) SINGH & SINGH, 2010. (2) FREIRE, 2009. (3) CANDEIA, 2008. (4) SUAREZ *et al*, 2008. (5) BRANDAO *et al*, 2010. (6) MELO *et al*, 2009. (7) HE & THOMPSON, 2006. (8) BICALHO, 2006. (9) PEREIRA *et al*, 2010. ** - Não foram encontrados na literatura dados correlacionados nas condições de análise.

O comprimento das cadeias graxas, o grau de insaturação, assim como a possibilidade de interações moleculares, em geral determina variações nos valores de viscosidade.

Os ácidos graxos insaturados aparecem naturalmente na configuração *cis*, o que dificulta o alinhamento destas moléculas, resultando em interações intermoleculares mais fracas e, conseqüentemente, menor viscosidade (HUI, 2006). Por conseguinte, os óleos vegetais que apresentam maiores percentuais de poliinsaturações tendem a mostrar menores valores para este parâmetro, como é o caso do óleo de linhaça, que apresentou em sua composição cerca de 62% dos

ácidos linoléico e linolênico, mostrando o menor valor para este parâmetro comparado aos demais óleos.

As amostras de óleo de babaçu e macaúba apresentaram valores intermediários de viscosidade, de 31,41 e 31,92 mm².s⁻¹. Sabendo possuírem composição majoritária em ácidos graxos saturados, sugere-se que o tamanho mais curto das cadeias presentes nesses óleos, em média de 8 a 14 átomos de carbono, pode ser a razão para os baixos valores de viscosidade cinemática encontrados.

Os óleos de oiticica e crambe apresentaram os maiores valores para este parâmetro. Para o primeiro, a alta viscosidade pode ser atribuída a algumas características, tais como, percentual de ácidos saturados, cerca de 30%, com cadeias de 16 a 18 átomos de carbono como também sua capacidade de formar polímeros em contato com o ar, por essa razão é utilizado como secativo na indústria de tintas e vernizes pela facilidade de formação de filmes poliméricos (**TEMPERINI, 2004**) ou ainda devido ao processo de degomagem ter sido pouco eficiente. Para o óleo de crambe, sugere-se que o tamanho da cadeia do componente majoritário, com 59% (ácido erúxico (C22:1)) pode estar contribuindo para o valor encontrado.

Este estudo é bastante importante, visto que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais carrega consigo parte das propriedades da matriz que o originou. Elevados valores de viscosidade para a matéria prima podem originar um biocombustível com esta propriedade fora dos padrões aceitáveis, tendo como conseqüências diretas a heterogeneidade na combustão do biodiesel devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (**LÔBO *et al*, 2009**).

5.3.2 Análise Reológica

A reologia descreve a deformação de diferentes materiais, sólidos, líquidos ou gases, quando estes são submetidos a uma força ou tensão deformante.

A análise do comportamento reológico de óleos vegetais e de seus derivados identifica importantes propriedades como a viscosidade e o comportamento de fluxo desses materiais.

O conhecimento e controle das propriedades reológicas na formulação de produtos geram dados auxiliares que podem ser utilizados nos processos de estocagem e aplicação da grande variedade de óleos vegetais e seus derivados, como por exemplo, para fins lubrificantes, alimentícios, carburantes, entre outros. A maioria destas aplicações implica em fluxo e deformação, sendo muito importante que as propriedades reológicas estejam ajustadas para cada finalidade.

Além do comportamento de fluxo, a análise reológica fornece dados de viscosidade em condições específicas de análise. Os valores de viscosidade dinâmica, respectivos coeficiente de correlação e desvio padrão, são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Valores de viscosidade dinâmica para os óleos vegetais.

ÓLEOS VEGETAIS	VISCOSIDADE DINÂMICA ABSOLUTA (mPa.s)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (r)	DESVIO PADRÃO
Amendoim	$60,88 \pm 1,39204 \cdot 10^{-4}$	0,99998	0,00958
Andiroba	$78,88 \pm 2,87034 \cdot 10^{-4}$	0,99997	0,01496
Babaçu	$51,47 \pm 1,36366 \cdot 10^{-4}$	0,99998	0,00939
Buriti	$66,37 \pm 1,11976 \cdot 10^{-4}$	0,99999	0,00690
Crambe	$155,68 \pm 1,60498 \cdot 10^{-4}$	1	0,00989
Dendê	$57,87 \pm 1,42672 \cdot 10^{-4}$	0,99998	0,00982
Gergelim	$56,90 \pm 2,61307 \cdot 10^{-4}$	0,99994	0,01611
Linhaça	$40,95 \pm 4,07518 \cdot 10^{-4}$	0,99975	0,02123
Macaúba	$46,33 \pm 2,07622 \cdot 10^{-4}$	0,99996	0,00845
Moringa	$61,51 \pm 1,13872 \cdot 10^{-4}$	0,99999	0,00593
Oiticica	$56,21 \pm 2,2577 \cdot 10^{-4}$	0,99995	0,01392
Pequi	$56,05 \pm 1,83498 \cdot 10^{-4}$	0,99997	0,01131
Pinhão Manso	$57,18 \pm 1,1432 \cdot 10^{-4}$	0,99999	0,00787
Uva	$45,70 \pm 1,06222 \cdot 10^{-4}$	0,99999	0,00553

A viscosidade dinâmica de um fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante. Quando a razão entre a taxa e a tensão de cisalhamento é constante, pode-se inferir às amostras de óleo um comportamento de fluxo que acompanha o modelo newtoniano, cujas curvas reológicas são mostradas no ANEXO II.

A análise dos dados mostra valores encontrados para o coeficiente de correlação (r), próximo da unidade, evidenciando uma relação linear entre a tensão e taxa de cisalhamento, Figura 5.1. Os fluidos newtonianos podem ser definidos pela

Equação 1, citada anteriormente no capítulo 3 e utilizada para calcular a viscosidade dinâmica absoluta:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: τ – tensão de cisalhamento; μ – viscosidade dinâmica e $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento.

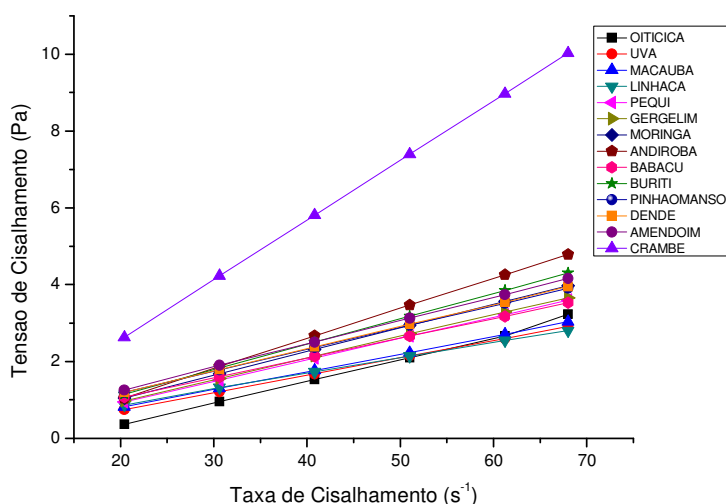


Figura 5.1 - Comportamento reológico dos óleos vegetais a 25^o C.

5.4 Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Óleos Vegetais

Para utilização de óleos vegetais para fins comestíveis, lubrificantes, combustíveis, dentre outros, torna-se premente o conhecimento da estabilidade oxidativa e térmica destes óleos. Estas informações são úteis na medida em que auxiliam, definindo muitas vezes as condições e tempo de estocagem e ainda corroboram na determinação do uso de antioxidantes para melhoria desses parâmetros.

O biocombustível obtido a partir de óleos vegetais traz consigo algumas características próprias desse tipo de matéria-prima, como a susceptibilidade a degradação térmica e oxidativa. Neste contexto, utilizando atmosfera oxidante,

avaliou-se a susceptibilidade oxidativa e resistência à decomposição térmica dos óleos vegetais pelos equipamentos Rancimat, PetroOxy e PDSC.

A diferença na proporção de ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais e de seus derivados influencia diretamente sua resistência a processos degradativos. A oxidação de óleos vegetais ocorrerá a diferentes velocidades, levando em consideração a quantidade e posição das insaturações na cadeia graxa. Compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os compostos saturados. Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação. Uma forma de avaliar este parâmetro é dada pelo índice de oxidação I.O (WAYNICK, 2005), definido na Equação 5.1, conforme:

$$IO = \frac{0,02(\% \text{ oléico}) + (\% \text{ linoléico}) + 2(\% \text{ linolênico})}{100} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Aplicando os dados obtidos da composição em metilésteres dos ácidos graxos dos óleos vegetais, temos os seguintes valores para o IO, Tabela 5.5:

Tabela 5.5 – Índice de oxidação (IO) para os óleos vegetais.

ÓLEOS VEGETAIS	ÍNDICE DE OXIDAÇÃO
Amendoim	0,317
Andiroba	0,134
Babaçu	0,047
Buriti	0,062
Crambe	0,168
Dendê	0,152
Gergelim	0,433
Linhaça	1,058
Macaúba	0,062
Moringa	0,023
Oiticica	0,475
Pequi	0,011
Pinhão Manso	0,375
Uva	0,464

Valores elevados para o IO indicam maior tendência à oxidação dos óleos vegetais, como podemos observar para as amostras de linhaça, oiticica, uva, gergelim, pinhão manso e amendoim, que apresentaram maiores percentuais de ácidos graxos insaturados em sua composição, destacando-se a presença de ácidos poli-insaturados (linoléico e linolênico).

Comparando-se óleos com variados teores de monoinsaturação com aqueles ricos em poli-insaturações, estes últimos originam posições bis-álílicas, como o caso do ácido linoléico, com duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$ e um hidrogênio bis-álílico no carbono 11, Figura 5.2a. À medida que aumenta o número de hidrogênios na posição bis-álílica, é esperado um aumento na velocidade de oxidação, sendo o

caso do ácido linolênico, com dois hidrogênios bis-alílicos nas posições C11 e C14, Figura 5.2b.

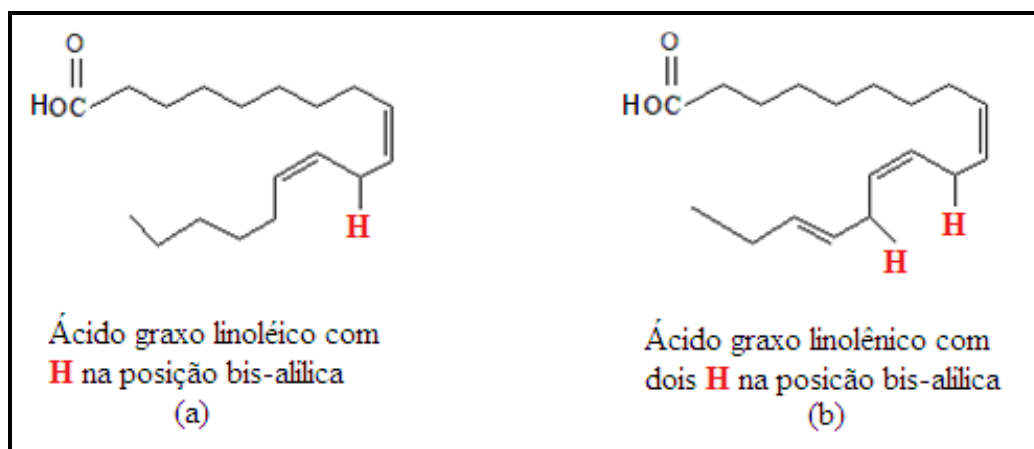


Figura 5.2 - Representação das posições bis-alílicas nas estruturas dos ácidos graxos.

Ainda segundo Waynick (2005), o IO pode ser utilizado para prever a maior ou menor tendência a oxidação da matéria graxa.

5.4.1 Período de Indução (PI) pelo Equipamento Rancimat

Para que possamos avaliar a qualidade dos óleos, gorduras e de seus derivados, suas propriedades de armazenagem e estabilidade devem ser verificadas em intervalos freqüentes.

Pelo método AOCS Cd 12b-92 e EN 14112, utilizando o equipamento Rancimat, os óleos vegetais são prematuramente envelhecidos pela decomposição térmica e fluxo de ar. A formação dos primeiros compostos do processo de degradação térmica e oxidativo, tais como peróxidos, hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, dentre outros voláteis, soprados por um fluxo de ar para dentro da célula de medição abastecida por água bidestilada, são detectados pelo aparelho como aumento na medida da condutividade, mostrando dessa forma o período de indução (PI). O comportamento oxidativo dos óleos pode ser visto nas curvas do Anexo III. A Tabela 5.6 mostra os valores obtidos para o PI dos óleos vegetais a 110° C.

Tabela 5.6 – PI dos Óleos Vegetais pelo Equipamento Rancimat, a 110°C .

ÓLEOS VEGETAIS	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
Amendoim	4,20
Andiroba	> 30
Babaçu	> 30
Buriti	> 30
Crambe	24
Dendê	2,64
Gergelim	2,01
Linhaça	1,18
Macaúba	> 25
Moringa	7,60
Oiticica	0,06
Pequi	2,52
Pinhão Manso	12,36
Uva	1,11

Para que o óleo seja considerado estável, deve atender ao critério de exposição à programação de teste no Rancimat que estabelece um período mínimo de 6,0 horas, de acordo com a norma EN 14112. Para efeitos comparativos, as amostras de óleo que não atingiram o período de indução de no mínimo de 6,0 horas são consideradas menos estáveis.

Os valores de estabilidade obtidos pelo Rancimat, no sentido decrescente de resistência a degradação térmica e oxidativa, foram as amostras de babaçu=buriti=andiroba > macaúba > crambe > pinhão manso > moringa > amendoim > dendê > pequi > gergelim > linhaça > uva > oiticica.

Estudos mostram que o período de indução se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade como índice de peróxido, índice de anidina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros quando os óleos são submetidos a diferentes períodos de armazenamento e condições de estocagem (LACOSTE e LAGARDERE, 2003; PRANKL, 2003).

5.4.2 Período de Indução pelo Equipamento PetroOxy

O Anexo IV ilustra o perfil das curvas para as amostras de óleos vegetais, obtido pelo equipamento PetroOxy.

A análise dos dados mostra que óleos com maior percentual de insaturações tendem a apresentar menores valores para o PI, Tabela 5.7, demonstrando ser esta uma característica das mais importantes a considerar na seleção do óleo vegetal para produção do biocombustível, por influenciar diretamente sua estabilidade oxidativa.

Os óleos que se apresentaram mais estáveis, no sentido decrescente de resistência a degradação térmica e oxidativa, de acordo com equipamento PetroOxy, foram as amostras de babaçu > macaúba > pinhão manso > andiroba > crambe > moringa > buriti > amendoim > dendê > oiticica aprox.= gergelim > linhaça > uva > pequi.

Tabela 5.7 – PI para os Óleos Vegetais pelo Equipamento PetroOxy, à 110° C.

ÓLEOS VEGETAIS	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
Amendoim	2,21
Andiroba	4,49
Babaçu	> 6,00*
Buriti	3,05
Crambe	4,09
Dendê	1,51
Gergelim	0,83
Linhaça	0,72
Macaúba	6,35
Moringa	3,20
Oiticica	0,85
Pequi	0,54
Pinhão Manso	4,57
Uva	0,63

*Análise encerrada transcorridas 6,48 h, por não ter sido consumido 1% da pressão de oxigênio empregada (700 kPa).

É interessante ressaltar que o perfil de degradação térmica e oxidativa dos óleos vegetais observado para as análises pelo equipamento PetroOxy apresenta PI menores que aquele obtido pelo Rancimat. Este fato pode ser atribuído a utilização de pressão de O₂ no PetroOxy, como um componente a mais, acelerando o processo oxidativo e por conseguinte reduzindo o tempo de análise.

5.4.3 Índice de Estabilidade Oxidativa (OIT) por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

As curvas calorimétricas sob pressão (PDSC) realizadas no modo isotérmico foram obtidas para avaliação do comportamento oxidativo dos óleos vegetais. O tempo de indução oxidativa (OIT) foi determinado a uma temperatura de isoterma de 90° C para a amostra de oiticica e de 110° C para as demais oleaginosas, em atmosfera de oxigênio conforme curvas apresentadas no anexo VI e dados na Tabela 5.8.

A metodologia usando PDSC mostra-se versátil tornando-se uma opção para a indústria de processamento de alimentos na caracterização oxidativa de óleos em tempos relativamente curtos, sendo também usada na determinação do OIT de polímeros, combustíveis e lubrificantes (KODALI, 2005). Apresenta como vantagens a utilização de uma menor quantidade de amostra, além de reduzir bastante o tempo de análise em relação aos métodos convencionais na determinação da estabilidade oxidativa de diversos materiais, que pode levar até dias para ser medida.

Tabela 5.8 - Dados de PDSC dos óleos vegetais em atmosfera oxidante (fluxo de oxigênio), pelo método não-isotérmico (OT_{onset}) e isotérmico (OIT_{onset})

ÓLEOS VEGETAIS	OT_{onset} (° C)	OIT_{onset} (h)
Amendoim	163,15	1,00
Andiroba	161,50	1,19
Babaçu	182,34	>10
Buriti	179,10	3,84
Crambe	-	-
Dendê	155,14	0,69
Gergelim	144,23	0,53
Linhaça	153,04	0,67
Macaúba	183,96	1,73
Moringa	174,70	1,73
Oiticica	112,51	0,49
Pequi	146,77	0,48
Pinhão Manso	143,36	0,49
Uva	145,29	0,60

OT_{onset} - Temperatura de oxidação - OIT_{onset} - Tempo de indução oxidativa.

Os valores de estabilidade oxidativa, obtidos pelo PDSC seguem a seguinte ordem de resistência à degradação: babaçu > buriti > macaúba = moringa > andiroba > amendoim > dendê > linhaça > gergelim > uva > pinhão manso = oiticica > pequi.

Estudo realizado por Velasco *et al.*, (2004) analisou dados de estabilidade oxidativa de óleos vegetais por Rancimat e a PDSC e mostraram que os períodos de indução determinados a partir da PDSC são menores que aqueles obtidos pelo método Rancimat. Foi sugerido pelos autores que as diferenças encontradas podem estar relacionadas a uma maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera/volume de ar empregado.

Os PI obtidos pelo PetroOxy também foram maiores que aqueles encontrados pelo PDSC. Ambas as técnicas utilizam pressão de O_2 , no entanto na realização das análises foram usadas pressões diferentes, de 700 Kpa e 1400 Kpa, para o PetroOxy e PDSC, respectivamente. Levando em consideração este padrão de exposição das amostras, sugere-se que o dobro da pressão de O_2 aplicada no PDSC tenha aumentado a relação de choques efetivos entre o oxigênio e os sítios

propensos a oxidação levando a uma diminuição nos tempos de indução oxidativa para as amostras de óleos vegetais.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

- ✓ Através da análise cromatográfica foram observados os percentuais de metilésteres de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, tendo sido encontrados valores concordantes com dados da literatura. Os dados da literatura encontrados para a composição do óleo de oiticica não especificam as condições de análise e por essa razão não foi possível comparar com os percentuais obtidos experimentalmente.
- ✓ Os parâmetros físico e químicos obtidos para os óleos vegetais, como o índice de acidez, índice de iodo e índice de peróxido foram determinados, sendo tratados como dados auxiliares no estabelecimento da qualidade de aceitabilidade dos mesmos;
- ✓ Para os dados de índice de acidez apenas os óleos de macaúba, moringa, pinhão manso e uva mostraram valores inferiores a 1,0 mg KOH/g do óleo. Os demais óleos apresentaram valores superiores, evidenciando a necessidade de etapas de tratamento prévio para correção deste parâmetro, de modo a serem utilizados como matriz na produção do biodiesel. Tais etapas representam aumento nos custos e tempo de execução, além de gerar mais resíduos para descarte;
- ✓ O índice de iodo forneceu uma estimativa do grau de insaturação dos óleos vegetais. A sequência decrescente mostra os índices de iodo obtidos para os óleos: linhaça > uva > pinhão manso > amendoim > gergelim > oiticica > crambe > moringa > buriti > andiroba > pequi > dendê > macaúba > babaçu, concordante com o perfil de ácidos graxos insaturados encontrado. Valor elevado para o índice de iodo favorece a fluidez, no entanto, torna-o susceptível à degradação térmica e oxidativa. Neste aspecto os óleos de linhaça, uva, pinhão manso, amendoim, gergelim e oiticica mostram-se mais propensos a oxidação.
- ✓ A presença de peróxidos na matriz para produção do biodiesel não é desejável, embora seja um fator intrínseco relacionado à predisposição de cada óleo a processos de degradação térmica e oxidativa. As amostras apresentaram índices de peróxidos variáveis, de acordo com o estado de conservação de cada óleo;
- ✓ Foram encontrados valores de viscosidade cinemática (40^o C) para os óleos concordantes com dados na literatura recente, com exceção dos óleos de andiroba e

uva, cujos valores não puderam ser correlacionados devido às diferentes condições de análise (temperatura, tipo de viscosímetro) disponível na literatura para este parâmetro. Os óleos de andiroba, crambe e oiticica apresentaram maiores valores para este parâmetro.

✓ De acordo com a análise reológica, foi possível atribuir para todos os óleos o comportamento newtoniano, confirmado pelo perfil das curvas obtidas. Mostrando viscosidade constante em diferentes taxas de cisalhamento, não necessitando de fator externo para o escoamento dos óleos.

✓ As análises de estabilidade térmica e oxidativa mostram os óleos de Andiroba, Babaçu, Buriti, Macaúba, Moringa e Pinhão Manso como os mais resistentes à oxidação, apresentando maiores valores de OIT (PDSC) e PI (Rancimat), superiores à 6 horas, no último. Os dados determinados no PetroOxy mostraram-se concordantes, apresentando também para estes óleos maiores valores para o PI. O óleo de crambe, testado apenas no Rancimat e PetroOxy mostrou-se também bastante estável, atingindo PI maior que 24 horas e 4,09 horas, respectivamente.

✓ Quanto à estabilidade térmica e oxidativa, dentre as oleaginosas analisadas destacam-se com maior potencial para produção de biodiesel Andiroba, Babaçu, Buriti, Macaúba, Moringa, Pinhão Manso e Crambe.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ABIOVE – Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais. **Estimativa da Produção Brasileira de Óleos Vegetais: Oil World Annual 2007/2008**. Disponível em < <http://www.abiove.com.br> >. Acesso em junho de 2010.

ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S. G. C.; NETO, N. M. B.; CORREA, D. S. **Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies**. Journal Braz. Chem. Soc., V.16 p 1113-1117, 2005.

ANP - **Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**. RDC Nº 7, de 23/03/2008.

ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PÉREZ, C.; RAMIREZ, A. I. **Bioresource Technology** 2002, 82 (2), 111.

ANTONIASSI, R., **Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)**, 19: 353-380, 2001.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. **Adulteração de Produtos de Origem Vegetal: óleos**. 2005. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Novembro de 2009.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. RDC Nº482, de 23/09/1999. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Novembro de 2009.

AOCS - American Oil Chemists Society; **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**, 5th ed., Champaign: AOCS, 1999.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.. **Química Analítica Qualitativa Elementar**. Ed. Edgard Blucher, 3ª edição, 2003.

BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; **Termoquímica da Reação de Auto-Oxidação do Biodiesel de Óleo de Soja: Um Estudo Teórico**. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32: 1183.

BAILEY, A. E.; **Industrial Oil and Fat Products**.;5 th ed New York: Jonh Wiley, 1996 vol. 3.

BARROS, A. M. C. Disponível em http://www.socil.com.br/coelhos/salatecnica_antioxidantes. Acesso em novembro 2009.

BELINATO, G. **Estudo da Oxidação de Óleo de Soja e Dendê Aditivados com Antioxidantes para Uso em Tratamentos Térmicos de Têmpera**. Dissertação de Mestrado, São Carlos/SP. 119p. 2009.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E.; Méthodes d` evaluation du degré d` oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxidant. **Science des Aliments**,1996, v.16, p. 219-245.

BICALHO, F.S. **Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) Modificados com Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física. UFPA. Belém. 2006.

BIODIESELBR: < <http://www.biodieselbr.com.br> >. Acesso em: Novembro 2009.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. São Paulo, Livraria Varela, p.33-39, 2001.

BRANDÃO, K.S.R.; MACIEL¹, A. P.; LOUZEIRO¹, H. C.; NASCIMENTO¹, U. M.; SOUSA², A. G. de; SILVA¹, F. C. ***Avaliação das Propriedades Físico-Químicas e Estabilidade Térmica do Óleo e do Biodiesel Metílico de Pequi (Caryocar coriaceum Seed Oil)***. Disponível para consulta em <http://www.cpamn.embrapa.br/agrobioenergia/trabalhos/019.PDF>. Acesso em agosto de 2010.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. ***Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etílico de Babaçu***, 2006.

BRANDÃO, K. S. R. ***Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etílico de Óleo de Mamona (Ricinus Communis L.) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional***. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, 2007.

BRITISH STANDARD – EN 14112 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test). 2003.

CANDEIA, R. A. ***Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias***. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., CARVALHO FILHO, J. R., BRASILINO, M. G. A., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. ***Influence of Soybean Biodiesel Content on Basic Properties of Biodiesel Diesel Blends***. *Fuel (Guildford)* 88: 738-743, 2009.

CHERNG-YUAN, L.; HSIU-AN, L.; LANG-BANG, H. ***Fuel Structure and Properties of Biodiesel produced by the Peroxidation Process***. *Fuel* 2006: 85(12-13):1743-9.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J; SOUZA, A. G.; *Energy & Fuel*, 2185(19), 2005.

CONI, E. P; CATONE E.T. **Oxidizability of Different Vegetables Oils Evaluated by Thermogravimetric Analysis**. *Thermochimica Acta*, n.418, p. 11-15, 2004.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a Química de seus Componentes**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. p. 68.

CHRISTIE, W.W. **Gas Chromatography and Lipids: A Pratical Guide**. Dundee: The oily Press Ltd. 1989.

CMOLÍK, W. S.; HOLASOVA, M.; POKORNY, J.; REBLOVA, Z.; SCHWARZ, W. **Minor Lipophilic Substances in Rapessed Oil**. *Fat Science Technology*, v.97, p. 534-538, 1995.

CURI, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K; Procopio, J. **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos**. Barueri-SP: Editora Manole, 5-40. 2002.

DABDOUB, Miguel J; BRONZEL, JOÃO L.; RAMPIN, MÁRCIA A.; **Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria**; *Química Nova* vol.32 nº.3 São Paulo; 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Ecológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DANTAS, M. B., **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Termo-oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

DUNN, R. O. Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**. v. 86, p. 1071-1085, 2005.

DUNN, R.O., **Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Diferential Scanning Calorimetry (P-DSC)**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, v. 49(5), p. 1633-1641, 2006.

DUPLESSIS, L. M, DEVELLIERS, J.B.M, VAN DER WALT, W.H. **Stability Studies on Methyl end Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflower Seed Oil**. Journal of the American Oil Chemist Society 1985;62(4): 748-52.

EYCHENNE, V.; MOULOUGUI, Z.; GASET, A.; **Thermal Behavior of Neopentylpolyol Esters - Comparison Between Determination by TGA-DTA and Flash Point**. Thermochimica Acta, 320: 201, 1998.

Federação da Agricultura do Estado do Paraná – FAEP. Boletim eletrônico 2008.

FENASOJA: [HTTP://www.fenasoja.com.br](http://www.fenasoja.com.br). Acessado em novembro 2009.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, v.28, 2005.

FERRARI, R. A.; REGITANO-D´ARCE, M. A. B.; RIBEIRO, F. L. F. **Biodiesel de Óleo de *Raphanus sativus* L.** Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. UFAL/MG. 2005, p. 739-742.

FORMO, M.W, JUNGERMANN E, NORIS F, SONNTAG, N.O.V. **Bailey´s Industrial Oil end Fat Products**, vol.1 (4), 4th edition Wiley and Son; 1979, p. 698-711.

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

FRANKEL, E. N. **Recent Advances in Lipid Oxidation**. Journal of the Sciences of Food and Agriculture, v.54, p. 495-511, 1991.

FREIRE, L. M. S. **Otimização da Síntese Etanólica do Biodiesel de Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*) e Determinação de seus Parâmetros Fluidodinâmicos**. Dissertação de Mestrado.UFPB.João Pessoa – PB. 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **J. Bioscience. Bioengineering**. 2001, 92 (5), 405.

GALVÃO, L. P. F. de C; **Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona**. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Dissertação de Mestrado, 2007.

GARCIA-MESA J. A., LUQUE DE CASTRO M. D. and VARCARCEL M. **Factors Affecting the Gravimetric Determination of the Oxidative Stability of Oils**. Journal of the American Oil Chemists Society. v. 70, p. 245-247, 1993.

GREGÓRIO, B. M; ANDRADE, E.C.B; **Influência do Aquecimento sobre as Propriedades Físico-químicas de Óleos Comestíveis**. Higiene Alimentar. **124:78-84, 2004**.

GOLDEMBERG, J. **A Modernização do Uso da Biomassa e Conseqüente Inserção do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira**. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 14 a 16 de abril de 2003.

GÓMEZ, M. E. D. B. **Modulação da Composição de Ácidos Graxos Poli-insaturados Ômega-3 de Ovos e Tecidos de Galinhas Poedeiras, Através da Dieta**. Tese (Doutorado em Bromatologia). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 149p.

GORDON, M. H. The development of oxidative rancidity in foods. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in Food**. England: Woodhead publishing, 2001.

GULGUN, Y.; WEHLING, R. L.; CUPPETT, S. L. **Comparison of four Analytical Methods for the Determination of Peroxide Value in Oxidized Soybean Oils**. Journal of the American Oil Chemists Society 2003:80(2).

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

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T.L.; MCCORMICK, R.L. **Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock a High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock**. *Energy Fuels* 2001, 15 (5), 1207.

HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUAMA, O. I.; Crit. Ver. Fod Sci. Nutri. 7: 35, 1995.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. **A Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids**. Laboratory Practice, v. 22, p. 475-477, 1973.

HE, B.B, THOMPSON, J.C. **Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks**. Rev. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Vol. 22(2): 261-265. 2006.

HUI, Y. H. **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**. v. 1. CRC Press, 2006. 1000 p.

IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005. 80 p.

HIANE, P.A.;FILHO, M.M.R.;RAMOS, M.I.L.;MACEDO, M.L.R.; **Óleo da Polpa e Amêndoa de Bocaiúva, *Acrocomia aculeata (jacq.) Iodd*. Caracterização e Composição em Ácidos Graxos**. Braz. J. Food Technol., v.8, n.3, p. 256-259, jul./set. 2005.

JAIN, S, SHARMA, M.P.**Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Rev. Elsevier 14 (2010) 667-678.

KNOTHE, G.; DUNN R. O.; **Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on their Structure and Concentration and Presence of Metals**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (10):1021-1026, 2003.

KNOTHE, G., **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P., **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook"por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G., **Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability**. Fuel Processing Technology, v. 88. p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G., RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B. R. **"Moringa oleifera Oil: A Possible Source of Biodiesel"**, Bioresource Technology, v. 99, p. 8175-8179. 2008.

KODALI, D. R. **Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC)**. Journal agricultural and food chemistry, 2005, v.53, p.7649-7653.

LABUZA, T. F.; **Kinetics of Lipid Oxidation in Foods**. Crit. Rev. Foods Tech. 1971, 2, 355.

LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. **Quality Parameters Evolution During Biodiesel Oxidation Using Rancimat Test**. European Journal of Lipid, Science and Technology, 105:149-155, 2003.

LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. **Dietary Trans Fatty Acids in Early Life: A Review**. Early Hum Dev. 2001;65 Suppl: S31-S41.

LIMA, A.D.; SILVA, A.M.O.;TRINDADE, R.A.;TORRES, R.P.;FILHO,J.M.; **Composição Química e Compostos Bioativos Presentes na Polpa e na Amêndoa do Pequi**. Rev. Bras. Frutic. Jaboticabal – SP. V.29, n.3, p. 695-698 – Dezembro 2007.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; Guo, Y. **Bioresource. Technology**.. 2005, 97, 250.

LÔBO, I. P.; XAVIER, G. S.; de ALMEIDA NETO, J. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; PARENTE JÚNIOR, E. de S.; de OLIVEIRA, A. M.; C., CRUZ, R. S; **Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Mamona em Planta Piloto**; 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da; **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**; Química Nova vol.32, 2009.

MACHADO, J. C. V **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. Editora Interciência, 1ª Ed. PETROBRÁS.Rio de Janeiro, 2002.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Avaliação de um Método Simples e Econômico para a Metilação de Ácidos Graxos com Lipídios de Diversas Espécies de Peixes**. Revista do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, v. 53, n. 1/2, p. 27-35, 1993.

MAIA, E. L.; **Material Didático Teórico Tecnologia do Pescado I**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MANCINI FILHO, J. **Implicações nutricionais dos ácidos graxos trans**. Óleos e Grãos ANO VII nº 31, p. 45-46. 1996

MELO, E. de A.; GUERRA, N. B. **Ação Antioxidante de Compostos Fenólicos Naturalmente Presentes em Alimentos**. Boletim SBCTA, Campinas, v.36, n.1, p. 1-11, jan./jun. 2002.

MELO, J. C.; TEIXEIRA, J. C.; BRITO, J Z.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, LUIZ. **Produção de Biodiesel de Óleo de Oiticica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCT/ABIPTI, 2006. p. 165-167.

MELO, P. G. de, PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., HERNANDEZ-TERRONES, M. G. **Produção de Biodiesel Etílico e Metílico a Partir de Macaúba**. IX Encontro Interno e XIII Seminário de Iniciação Científica/Universidade Federal de Uberlândia. 2009.

METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; PELCA, J.R. **Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis**. Analytical Chemistry, v.38, n. 3, p. 514-515, 1966.

MILINSK, M.C. **Análise Comparativa entre Oito Métodos de Esterificação na Determinação Quantitativa de Ácidos Graxos em Óleo vegetal**. Maringá/PR: [s.n.]. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá. Tese de Doutorado. 2007.

MORETTO, E. e FETT, R.; **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro, Varela, 1989. 150p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Editora i@ditora, São Paulo, 2002.

MOURA, K. R. M. Dissertação: ***Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Avaliação da Estabilidade Térmica.*** João Pessoa, 2008.126p.

NAMIKI, M. **Antioxidants/Antimutagens in food.** CRC- Critical Review in Food Science and Nutrition, v.29, p. 273-300, 1990.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. **Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio.** XLVI Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural – SOBER. Rio Branco/AC. 2008.

PARENTE, E. J .S. ***Biodiesel – Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado,*** 1ª Ed., Editora Tecbio, Fortaleza, 2003.

PARK, K. J; LEITE, J. T. C. **Reologia.** <ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa-20/.Reologia>. UNICAMP. Acesso em agosto de 2010.

PEREIRA, D. F,SILVA, G. P., BARRETO, M. L. G., SILVA, G. F. **Caracterização Físico-química do Óleo de Moringa para Possível Rota de Obtenção de Biodiesel.** *CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 1845-1848.*

PEREIRA, D. S., ROCHA, A. M., PEREIRA, T. B. **Método Simples para Determinação da Autenticidade do óleo de Andiroba.** 61ª Reunião Anual da SBPC, UFAM, 2009.

PRANKL, H. **Stability of Biodiesel Used as a Fuel for Diesel Engines and Heating Systems.** Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur, 2003.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos**. Química Nova, v.29, n.4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P. **Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-ambiental para o Brasil**. Rev. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, V. 31, p. 28-37, 2003.

REDA, S. Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**. Dissertação (Avaliação tecnológica de matérias primas). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.153p.

REVISTABIODIESEL: [HTTP://www.revistadobiodiesel](http://www.revistadobiodiesel), Acessado em novembro 2009.

REZENDE, D. R.; SOUZA, L. F.; NUNES, D. E. B. M. R; ZUPPA, T. O; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Caracterização de Ácidos Graxos e Triacilglicerídeos de Óleos Vegetais com Potencial Econômico de Produção de Biodiesel na Região Centro Oeste**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. v. 1, 2006.

ROCHA, M. A. M.; **Plano Estratégico de Desenvolvimento da Agricultura Capixaba**, Novo Pedagog, 2007.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B.; FILHO, A. F. G. F.; de ALMEIDA, J. S. **A Importância do Biodiesel para o Meio Ambiente**; I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Natal-RN, 2006.

SANTOS, N. A. Dissertação: **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. João Pessoa, 2008. 149p.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria**. Fundamentos Teóricos e Práticos. Ed. Artliber 2006.

SEMMA, M. **Trans Fatty Acids: Properties, Benefits and Risks**. J. Health Sci. 2002;48:7-13.

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 14 (2010) p. 200 – 216, 2010.

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, v. 22, n. 1, p. 94-103.

SMOUSE T. H. **Factors Affecting Oil Quality and Stability**. In: WARNER, K.; ESKIN, N.A.M. Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, IL:AOCS, p. 17, 1995.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. Volume 1. Ed. GEN/LTC, 2009.

SOUZA, A. G.; Santos, J. C. O; Conceição, M. M; Silva; M. C. D; Prasad, S.A. **Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. V.21, n. 2, p.265-273, April-June, 2004.

SOUZA, E. C. de. **Estudo da Oxidação de Óleo de Soja com Diferentes Concentrações de Aditivos Anti-oxidantes, para Uso em Tratamentos Térmicos de Têmpera**. Dissertação de Mestrado, São Carlos/SP.160p. 2007.

SUAREZ, P. A. Z, IHA, O.K. **Composição e Análises Físico-químicas das Diversas Oleaginosas para a Produção de Combustíveis Alternativos**. Universidade de Brasília – UNB/IQ, 2008.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Rheology for the Food Industry**, *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 147-156, 2005.

TEMPERINI, J. A. **Informativo Sobre Temas no Campo de Tintas – Polímeros – Solventes – Minerais – Aditivos**. Boletim Jatinforma. Março/2004.

UIEARA, M. **Lipídeos**. Departamento de Química, UFSC, 2003. http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/colaboracoes/marina_fat_free.html#> Acesso em: Maio de 2010.

VASCONCELLOS, G. F. **Biomassa - A Eterna Energia do Futuro**. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: 9, 2002.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes**. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. **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*. v. 85, p. 623-632, 2004.

VIANI, R. BRAZ-FILHO, R. **Ácidos Graxos Naturais: Importância e Ocorrência em Alimentos**. *Química Nova* 19(4) (1996). p. 400-407.

WAYNICK, J.A. **Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products**. 2005. Disponível em <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/39096.pdf>, consulta em junho/2010.

Referências Bibliográficas

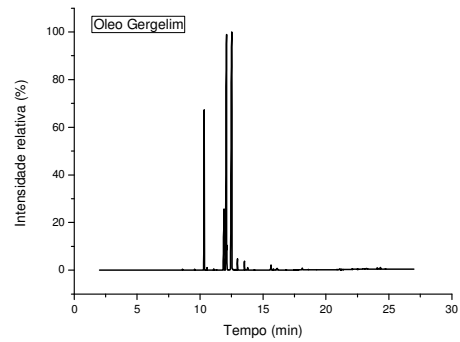
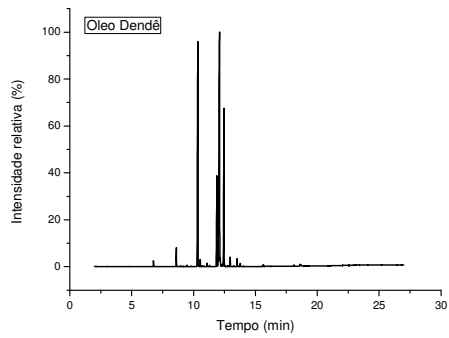
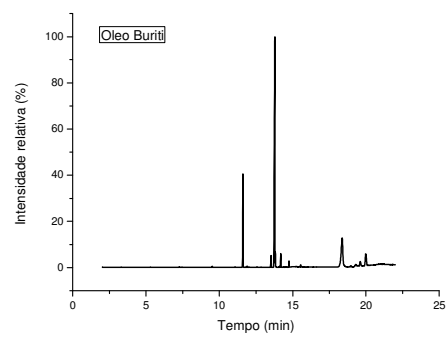
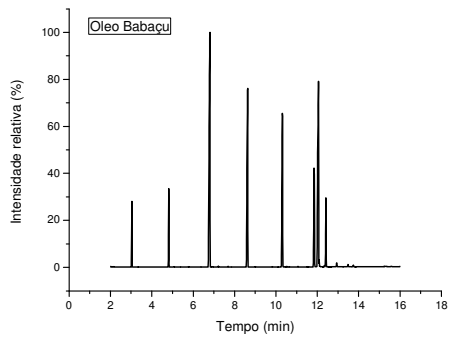
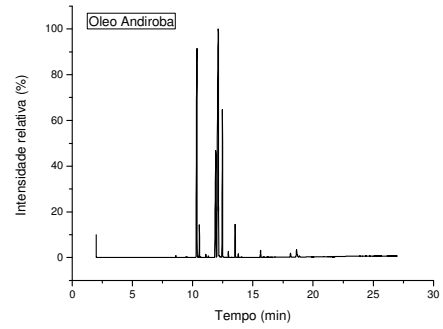
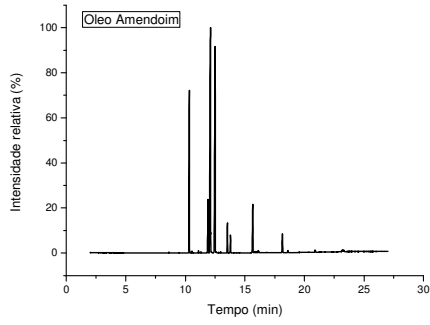
WENDLANDT, W. W.; ***Thermal Analysis***, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.

WOLFF, A. de S.; BAGGIO, B. S.; ANTUNES, F. S.; ***Produção Enzimática de Biodiesel***; Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Centro Tecnológico – CTC, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos – EQA, EQA5316 – Engenharia Bioquímica, 2008.

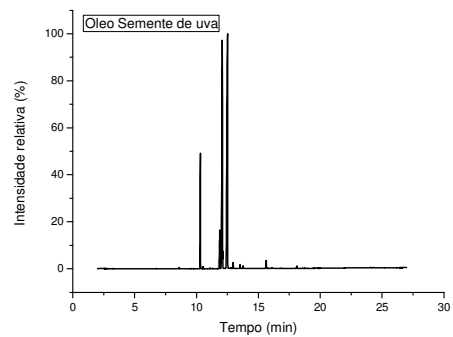
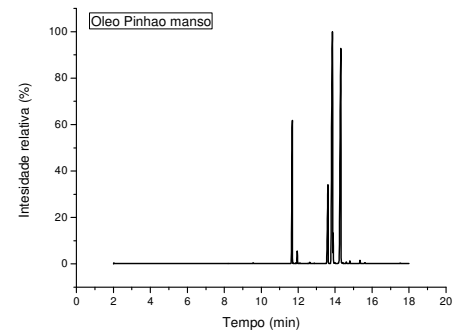
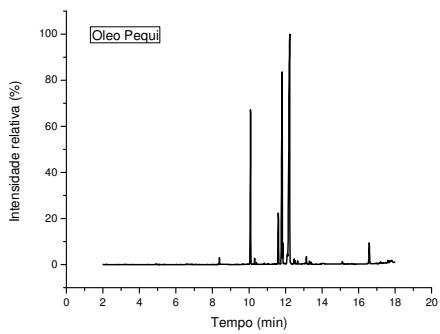
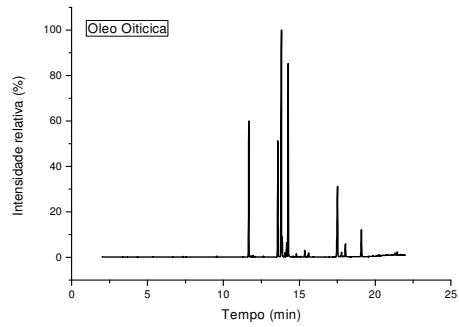
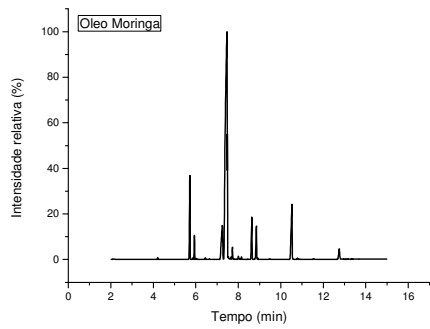
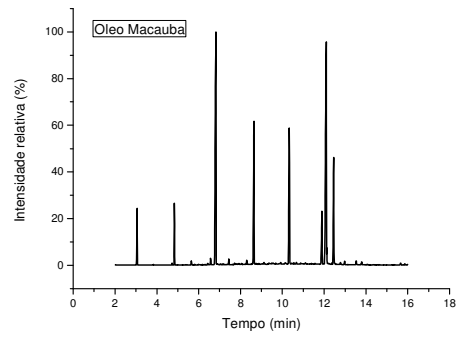
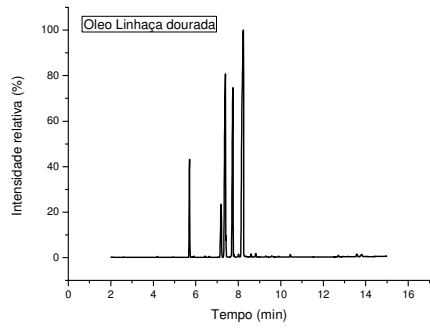
Anexos

ANEXOS

I – Cromatogramas e Perfil em ácidos graxos dos Óleos Vegetais



Anexos



Composição do Óleo de Amendoim por CG-MS

AMENDOIM			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)*
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	13,87	10,331	6,0 - 16
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	5,59	11,895	1,3 - 6,5
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	37,79	12,105	35,0 - 72,0
Ácido oatecadienóico oulinoleico (C18:2)	31,12	12,497	13,0 - 45,0
Ácido eicosanóico ou araquídico (C20:0)	2,46	13,532	1,0 - 3,0
Ácido eicosenoico ou gadoleico (C20:1)	1,46	13,788	0,5 -3,0
Ácido docosanóico ou behênico (C22:0)	5,15	15,66	1,0 - 5,0
Ácido tetracosanóico ou lignocérico (C24:0)	0,24	18,144	0,5 - 3,0
Outros	2,32	-	-
SATURADOS	27,31		
INSATURADOS	70,37		

TR – tempo de retenção. *ANVISA, 2009.

Composição do Óleo de Andiroba por CG-MS

ANDIROBA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)*
Ácido hexadecanóico ou palmítico(C16:0)	25,04	10,36	28,15
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico(C16:1)	1,57	10,558	1,00
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	13,51	11,918	8,74
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	44,66	12,134	49,67
Ácido oatecadienóico ou linoleico (C18:2)	12,49	12,474	10,82
Ácido eicosanóico ou araquídico (C20:0)	2,42	13,536	1,37
Outros	0,31	-	-
SATURADOS	40,97		38,26
INSATURADOS	58,72		61,49

TR – tempo de retenção. *SOUZA FILHO,2005.

Composição do Óleo de Babaçu por CG-MS

BABAÇU			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)[*]
Ácido cáprico (C8:0)	3,09	3,035	2,6 – 7,3
Ácido caprílico (C10:0)	4,33	4,822	1,2 – 7,6
Ácido láurico (C12:0)	38,08	6,804	40,0 – 55,0
Ácido tetradecanóico ou mirístico (C14:0)	17,14	8,629	11,0 – 27,0
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	13,44	10,312	5,2 – 11,0
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	8,53	11,852	1,8 – 7,4
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	10,03	12,055	9,0 – 20,0
Ácido oatecadienóico ou linoleico (C18:2)	4,52	12,415	1,4 – 6,6
Outros	0,85	-	-
SATURADOS	84,61		
INSATURADOS	14,54		

TR – tempo de retenção. *ANVISA, 2009.

Composição do Óleo de Buriti por CG-MS

BURITI			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)[*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	18,49	11,614	17,34 – 19,20
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico (C16:1)	0,19	11,898	0,2
Ácido octadecanoico ou esteárico (C18:0)	2,67	12,519	2,00
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	74,49	13,779	73,30 – 78,73
Ácido oatecadienóico ou linoleico (C18:2)	2,46	14,190	2,40 – 3,93
Ácido octadecatrienóico ou linolênico (C18:3)	1,15	14,750	2,20
Outros	0,55	-	-
SATURADOS	21,16		
INSATURADOS	78,29		

TR – tempo de retenção. *ALBUQUERQUE *et al*, 2003.

Composição do Óleo de Crambe por CG-MS

CRAMBE			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)[†]	TR (MIN.)	CONC. (%)^{**}
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	2,00		2,00
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	1,00		0,90
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	19,00		17,80
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	9,00		8,10
Ácido eicosanóico ou araquídico (C20:0)	2,00		-
Ácido eicosenoico ou gadoleico (C20:1)	1,00		3,70
Ácido docosanóico ou behênico (C22:0)	1,00		-
Ácido docosenóico ou erúcico (C22:1)	59,00		54,20
Ácido tetracosanóico ou lignocérico (C24:0)	1,00		-
Outros	5,00		13,30
SATURADOS	7,00		2,90
INSATURADOS	88,00		83,80

TR – tempo de retenção. [†]Obtido de SINGH & SINGH, 2010. ^{**}Obtido de HE & THOMPSON, 2006

Composição do Óleo de Dendê por CG-MS

DENDÊ			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)[*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	32,29	10,356	35,0 – 47,0
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	9,83	11,894	3,5 – 6,5
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	39,71	12,104	36,0 – 47,0
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	14,45	12,464	6,5 – 15,0
Outros	3,72	-	-
SATURADOS	42,12		
INSATURADOS	54,16		

TR – tempo de retenção. ^{*}ANVISA, 2009.

Composição do Óleo de Gergelim por CG-MS

GERGELIM			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)[*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	12,09	10,327	7,0 – 12
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	6,79	11,897	3,0 – 6,0
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	34,47	12,101	35,0 – 50,0
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	40,96	12,521	35,0 – 50,0
Ácido octadecatrienóico ou linolênico (C18:3)	0,83	12,971	< 1,0
Outros	4,86	-	-
SATURADOS	18,88		
INSATURADOS	76,26		

TR – tempo de retenção. *ANVISA, 2009.

Composição do Óleo de Linhaça por CG-MS

LINHAÇA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%)[*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	7,09	5,917	7,87
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	6,53	7,199	6,64
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	23,45	7,392	23,34
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	18,49	7,758	14,48
Ácido octadecatrienóico ou linolênico (C18:3)	43,41	8,238	45,73
Outros	1,03	-	1,94
SATURADOS	13,62		14,51
INSATURADOS	85,35		83,55

TR – tempo de retenção. *GÓMEZ, 2003.

Composição do Óleo de Macaúba por CG-MS

MACAÚBA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido caprílico (C8:0)	1,74	3,05	5,96
Ácido cáprico (C10:0)	2,16	4,84	1,79
Ácido láurico (C12:0)	34,19	6,821	12,95
Ácido tetradecanóico ou mirístico (C14:0)	6,96	8,643	9,49
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	7,03	10,325	12,62
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	3,08	11,892	6,58
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	39,32	12,104	40,17
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	5,42	12,463	5,91
Outros	0,01	-	4,53
SATURADOS	55,16		49,39
INSATURADOS	44,74		46,08

TR – tempo de retenção. ^{*} HIANE et al, 2005.

Composição do Óleo de Moringa por CG-MS

MORINGA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	7,00	5,722	6,50
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico (C16:1)	1,70	5,933	-
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	6,90	6,448	6,00
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	64,20	7,250	72,20
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	1,00	7,471	1,00
Ácido eicosanóico ou araquídico (C20:0)	4,40	7,725	4,00
Ácido eicosenoico ou gadoleico (C20:1)	3,50	8,156	2,00
Ácido docosanóico ou behênico (C22:0)	8,50	8,636	7,10
Ácido tetracosanóico ou lignocérico (C24:0)	1,20	8,848	1,00
Outros	2,80		0,20
SATURADOS	26,80		24,60
INSATURADOS	70,40		75,20

TR – tempo de retenção. ^{*} KNOTHE, 2008.

Composição do Óleo de Oiticica por CG-MS

OITICICA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	14,30	11,674	
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico (C16:1)	0,150	11,952	
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	13,45	13,591	
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	30,50	13,823	
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	22,30	14,274	
Ácido 4-ceto,octadecatrienóico ou licânico (C18:3)	12,32	17,520	
Ácido eicosanóico ou araquídico (C20:0)	0,68	15,356	
Ácido eicosenoico ou gadoleico (C20:1)	0,43	15,618	
Outros	5,87		
SATURADOS	28,43		
INSATURADOS	65,70		

TR – tempo de retenção. * Não encontrados dados correlacionados nas condições de análise.

Composição do Óleo de Pequi por CG-MS

PEQUI			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	38,09	10,087	35,17
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico (C16:1)	0,46	10,306	1,23
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	2,67	11,608	2,04
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	54,19	11,814	55,87
Outros	4,59		5,69
SATURADOS	40,76		37,21
INSATURADOS	54,65		57,1

TR – tempo de retenção. *LIMA et al, 2007.

Composição do Óleo de Pinhão Manso por CG-MS

PINHÃO MANSO			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	13,87	11,650	13,30
Ácido hexadecenóico ou palmitoleico (C16:1)	0,89	11,942	0,80
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	4,06	12,620	6,40
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	44,35	13,787	41,20
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	36,67	14,242	36,50
Outros	0,16		1,80
SATURADOS	17,93		19,70
INSATURADOS	81,91		78,50

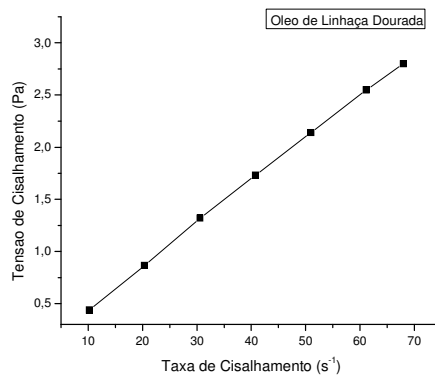
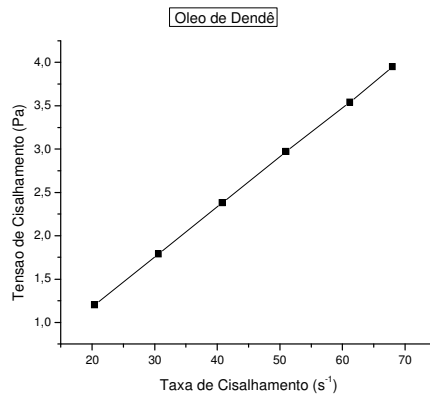
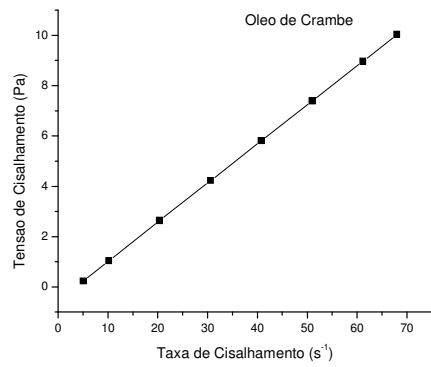
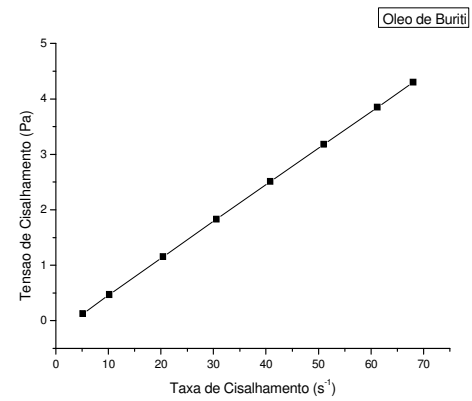
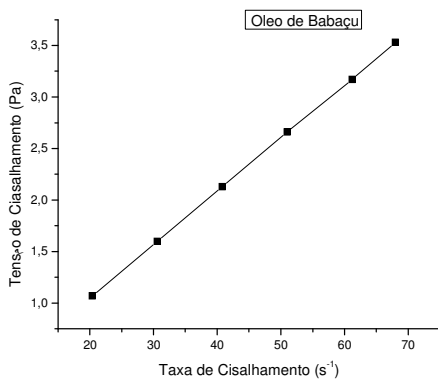
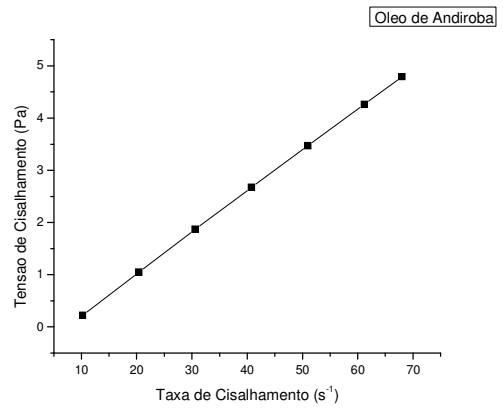
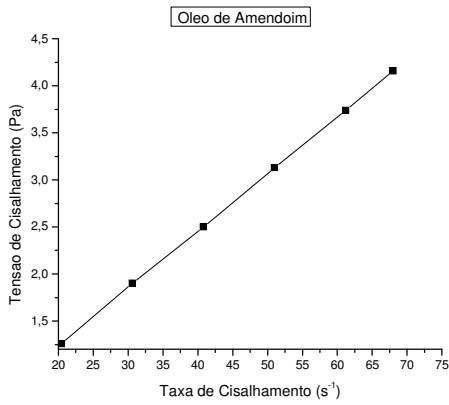
TR – tempo de retenção. *REZENDE *et al*, 2006.

Composição do Óleo de Uva por CG-MS

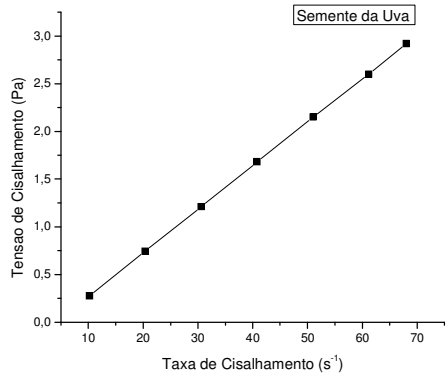
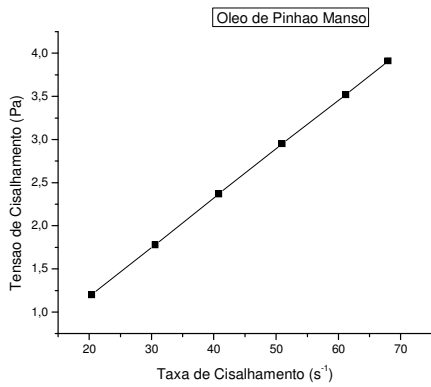
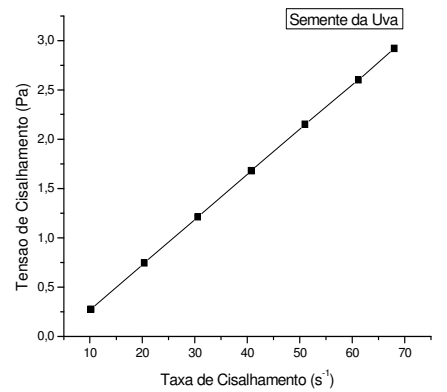
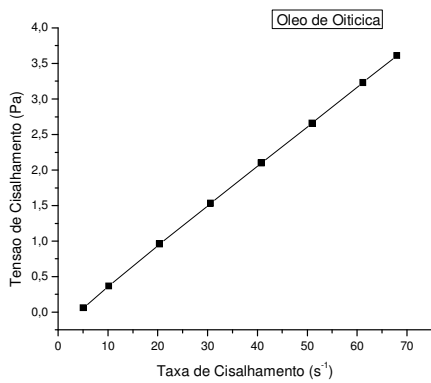
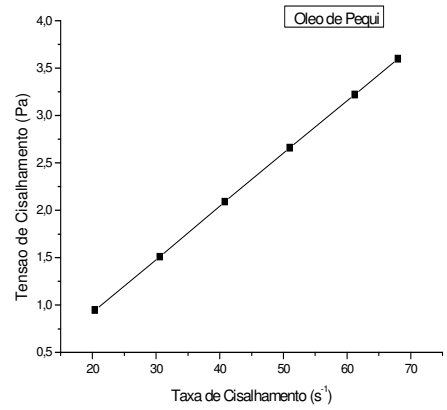
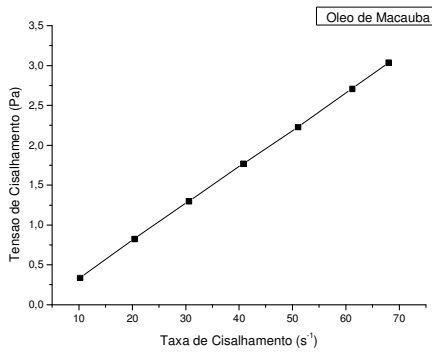
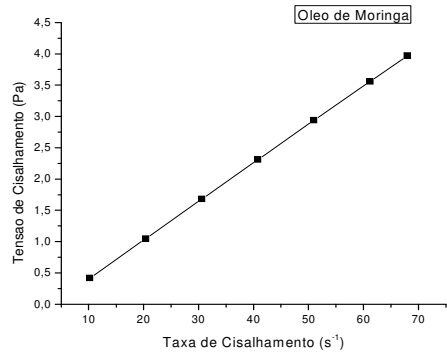
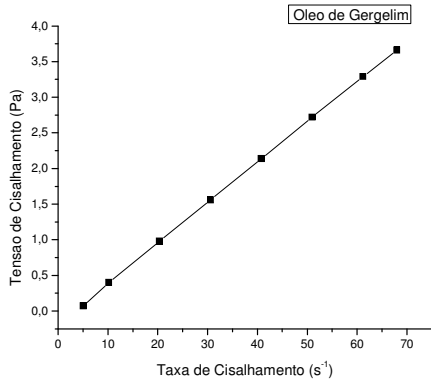
UVA			
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	TR (MIN.)	CONC. (%) [*]
Ácido hexadecanóico ou palmítico (C16:0)	8,00	10,315	5,0 - 11
Ácido octadecanóico ou esteárico (C18:0)	4,58	11,888	3,0 – 6,0
Ácido octadecenóico ou oleico (C18:1)	33,54	12,088	12,0 – 28,0
Ácido ocatécadienóico ou linoleico (C18:2)	45,77	12,513	58,0 – 78,0
Ácido docosanóico ou behênico (C22:0)	1,09	15,632	>0,30
Outros	7,02		
SATURADOS	13,67		
INSATURADOS	79,31		

TR – tempo de retenção. *ANVISA, 2009.

II – Comportamento Reológico dos Óleos Vegetais

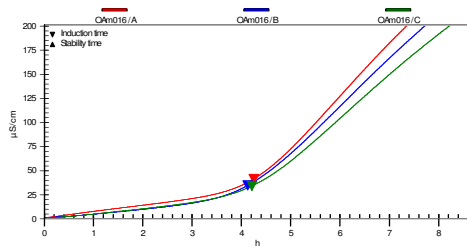


Anexos

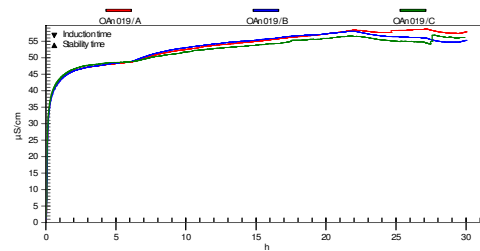


III – PI dos Óleos Vegetais – Rancimat

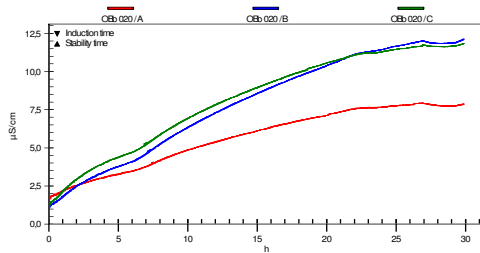
Óleo de Amendoim



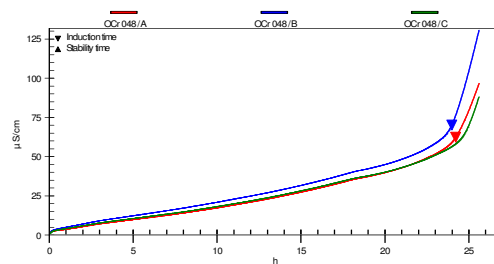
Óleo de Andiroba



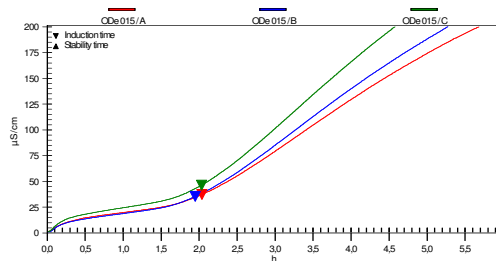
Óleo de Babaçu



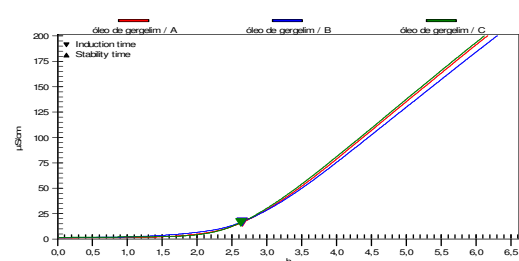
Óleo de Crambe



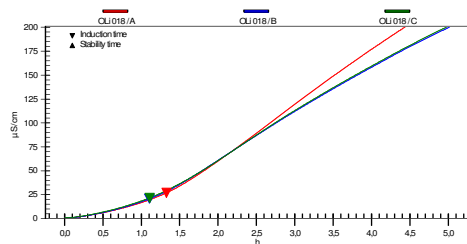
Óleo de Dendê



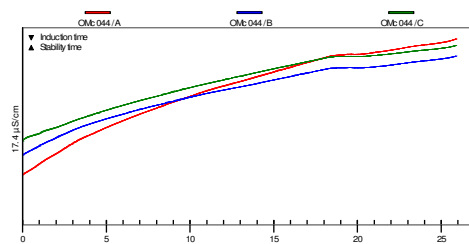
Óleo de Gergelim



Óleo de Linhaça Dourada



Óleo de Macaúba

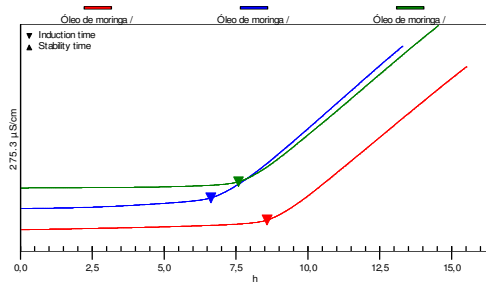


Óleo de Moringa

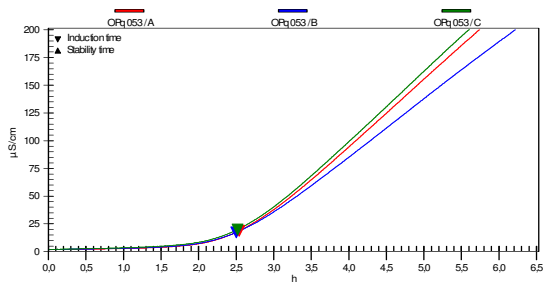


Óleo de Oiticica

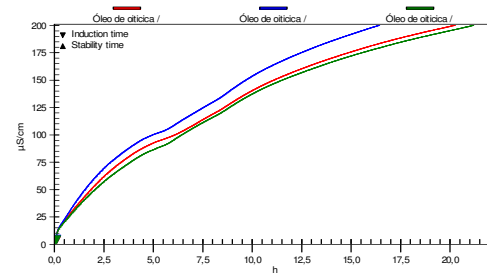
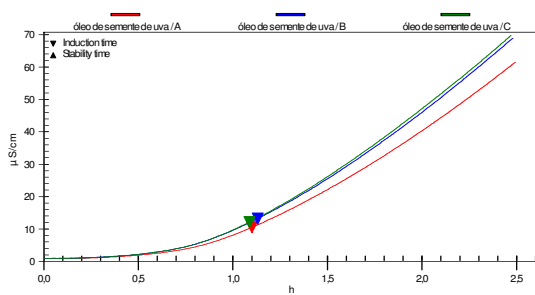




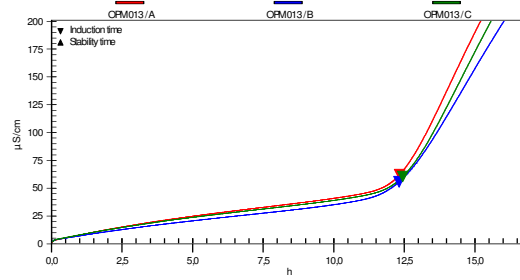
Óleo de Pequi



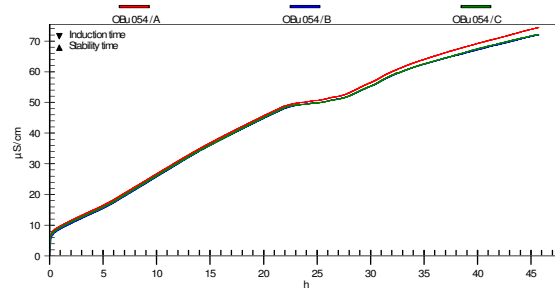
Óleo de Semente de Uva



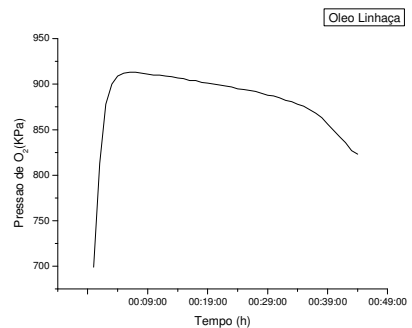
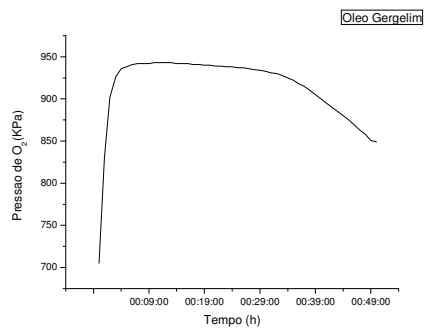
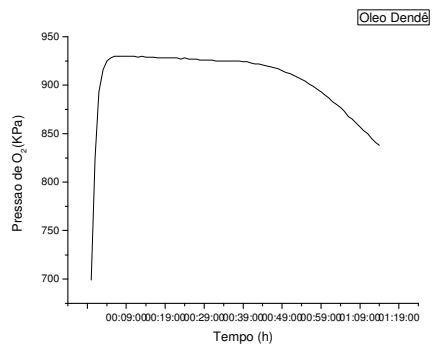
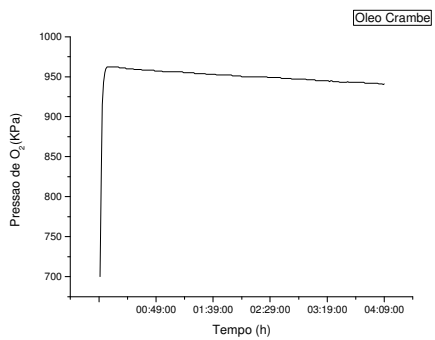
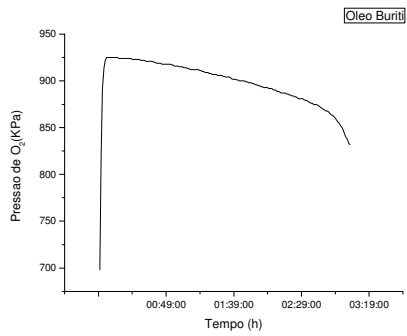
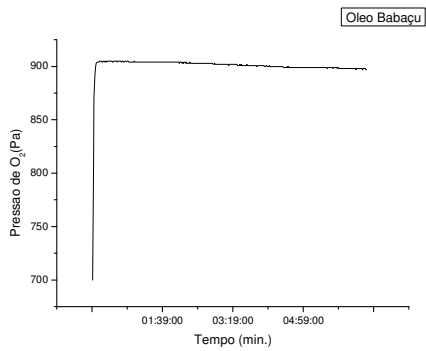
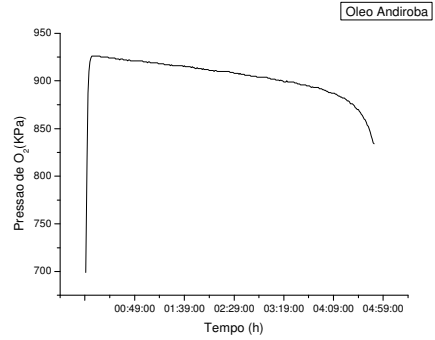
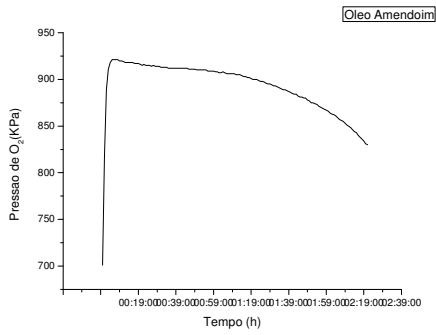
Óleo de Pinhão Manso



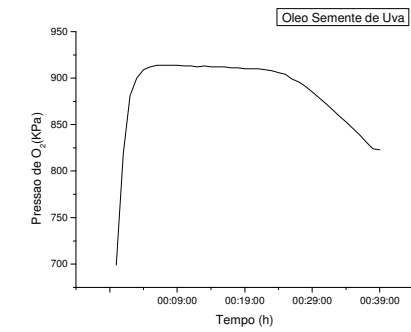
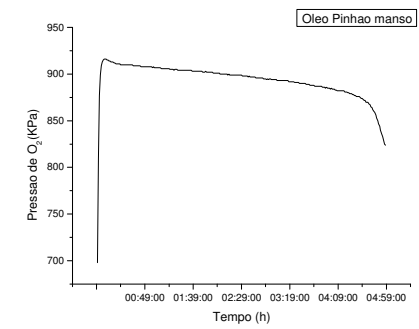
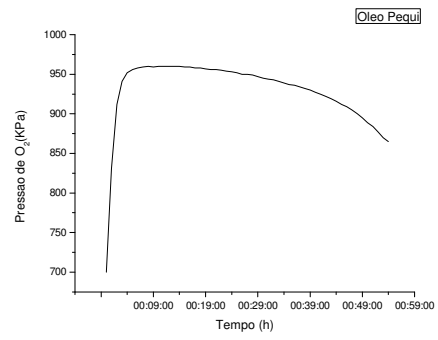
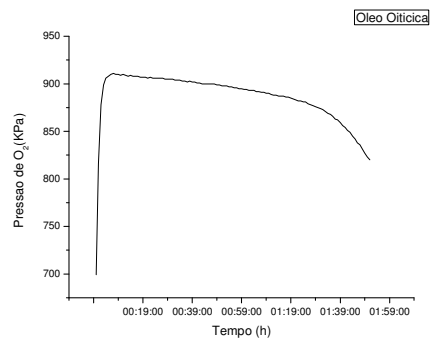
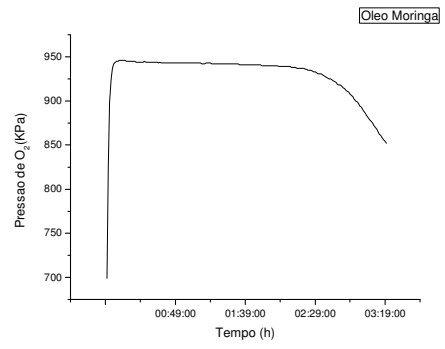
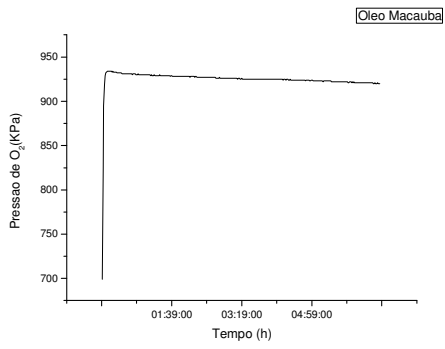
Óleo de Buriti



IV – Curvas obtidas pelo equipamento PetroOxy

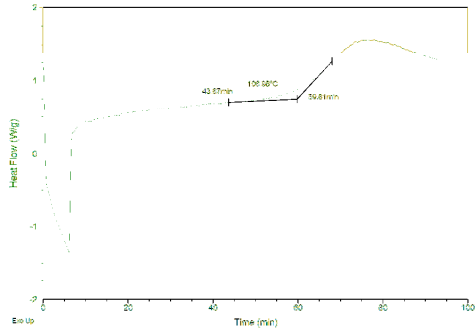


Anexos

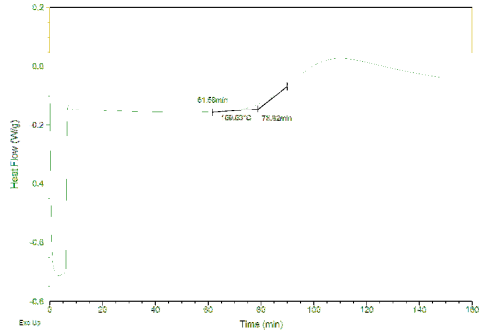


V- Curvas PDSC método isotérmico

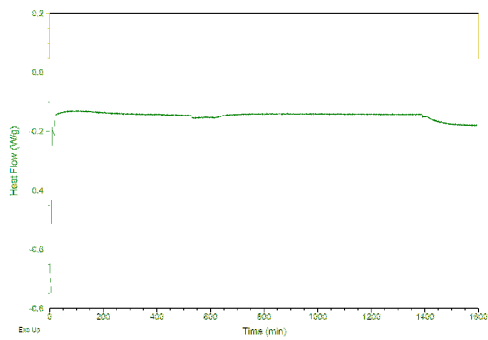
Amendoim



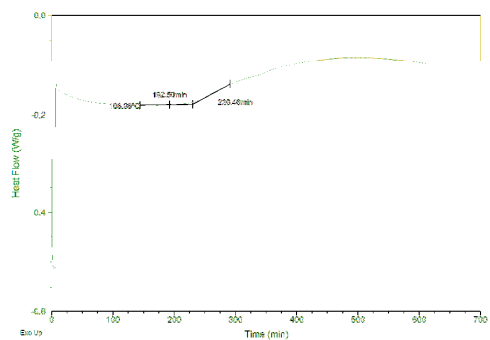
Andiroba



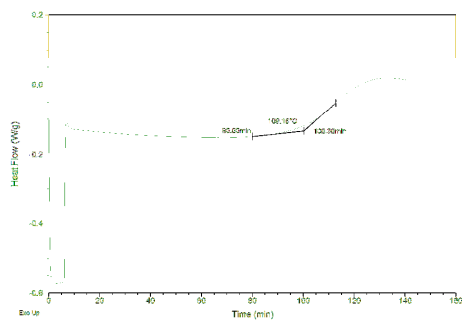
Babaçu



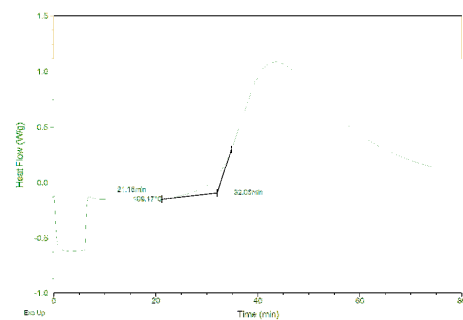
Buriti



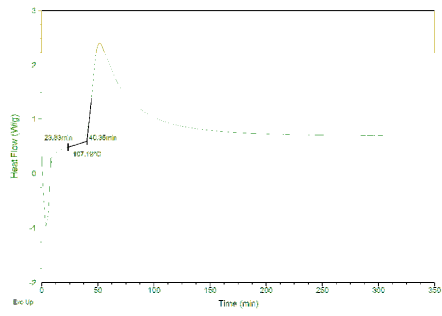
Dendê



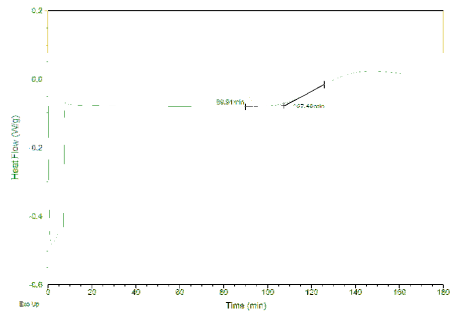
Gergelim



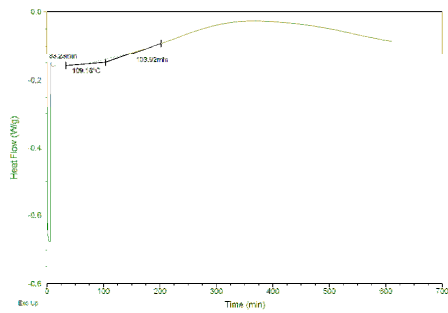
Linhaça Dourada



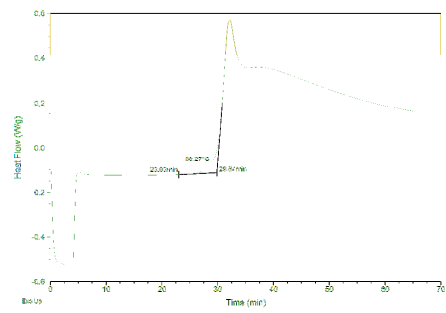
Macaúba



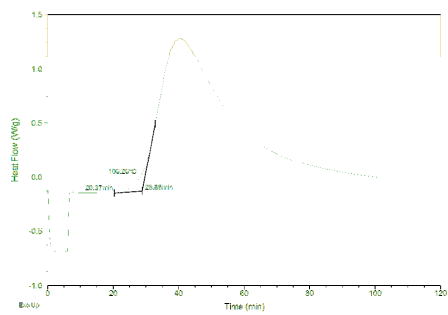
Moringa



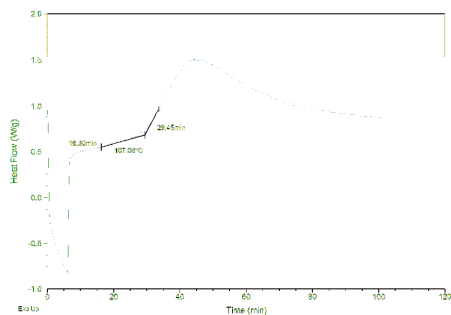
Oiticica



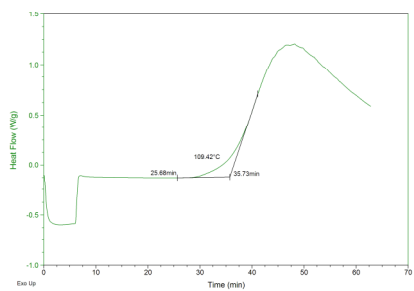
Pequi



Pinhão Manso

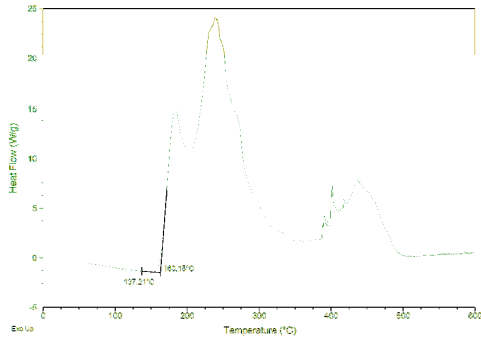


Semente de uva

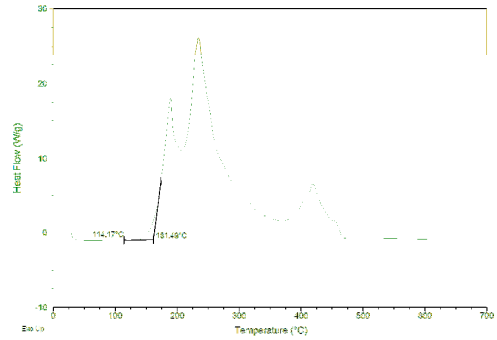


VI- Curvas PDSC método não-isotérmico

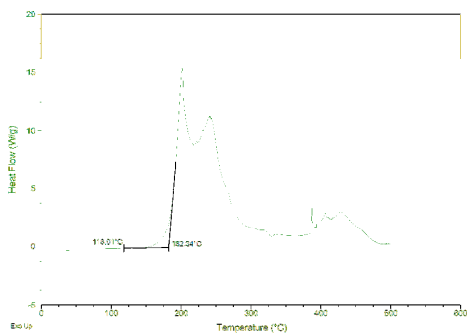
Amendoim



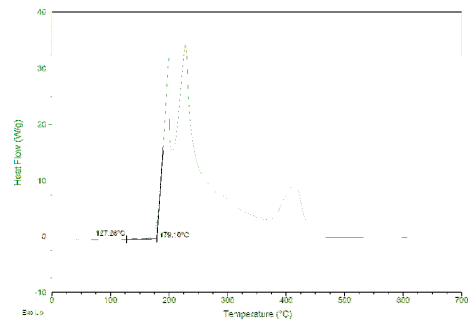
Andiroba



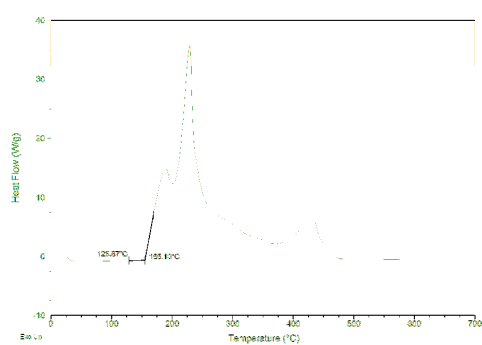
Babaçu



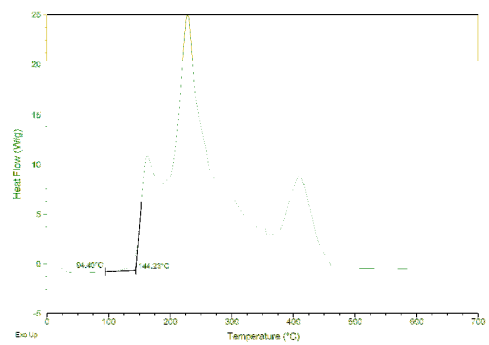
Buriti



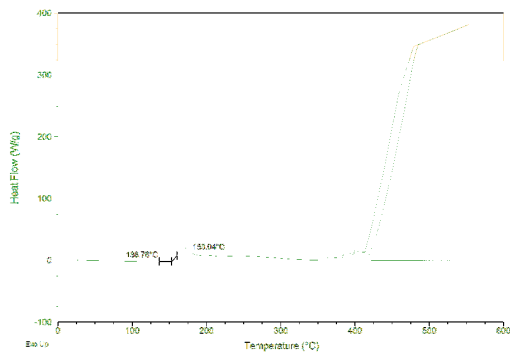
Dendê



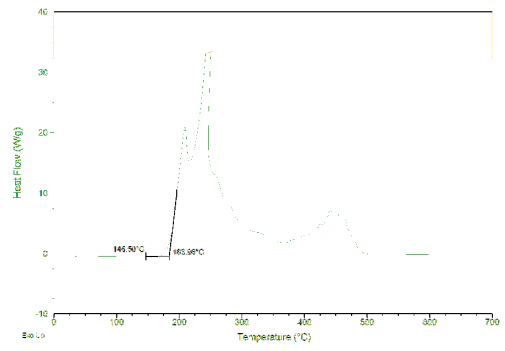
Gergelim



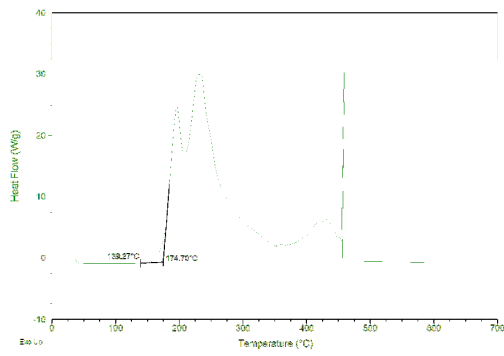
Linhaça dourada



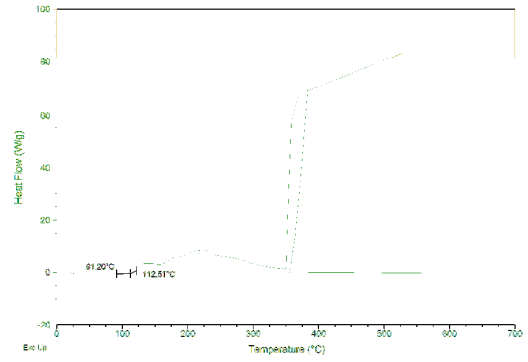
Macaúba



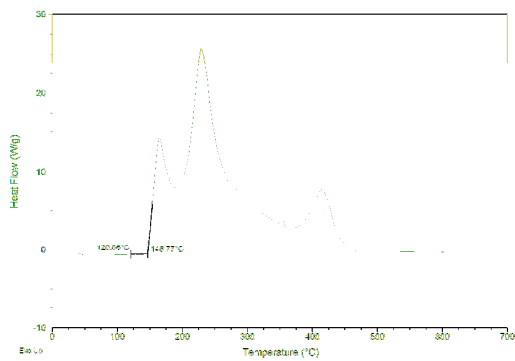
Moringa



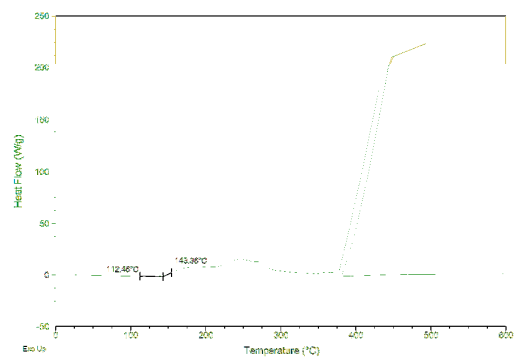
Oiticica



Pequi



Pinhão manso



Semente de uva

