

**Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**



**Tese de Doutorado**

**Cardanol e Eugenol Modificados – Uso  
Como Antioxidantes no Controle do  
Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico  
de Algodão**

**Manoel Gabriel Rodrigues Filho**

**João Pessoa  
2010**



**Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**



**Tese de Doutorado**

**Cardanol e Eugenol Modificados – Uso  
Como Antioxidante no Controle do  
Processo Oxidativo do Biodiesel de  
Algodão**

**Manoel Gabriel Rodrigues Filho**

Tese de Doutorado Apresentada  
Ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal da  
Paraíba, em Cumprimento a um dos  
Requisitos para obtenção do  
Título de Doutor em Química, Área  
de Concentração Química Analítica.

**Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Antônia Lúcia de Souza**

**João Pessoa  
2010**

## Dedicatória

*Ao mestre e amigo: José Régis Botelho*

*Não encontro palavras suficientes para agradecer tudo que fizeste por mim. É duro conceder que nessa hora não esteja aqui devido a uma precoce partida.... Sei que a vitória que a mim é dada é devido a sua participação no desenvolvimento deste projeto. Hoje em especial a saudade aumenta, mais sei que onde estiveres, estará vibrando comigo a alegria deste momento, pois estou na etapa final de um objetivo do qual fizeste parte. Deste modo dedico a você em especial este trabalho e neste dia peço a Deus que entregue a você a nossa vitória.*

*Com muito carinho  
Gabriel*

## **Título: Cardanol e Eugenol Modificados – Uso como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo no Biodiesel Etilico de Algodão**

### **Resumo**

O Biodiesel é composto por uma mistura de diferentes tipos de ésteres que podem possuir insaturações ao longo de suas cadeias. Tais insaturações são susceptíveis a processos oxidativos, principalmente na presença de oxigênio. A estabilidade oxidativa do biodiesel torna-se, portanto, um importante parâmetro de qualidade visto que a oxidação dos ésteres pode causar alguns problemas ao uso desse combustível. Na busca por novas tecnologias para solução desse problema, nesse trabalho utilizou-se substâncias fenólicas (cardanol e eugenol) extraídas do líquido da castanha de caju e do cravo da Índia e o composto 3,5-di-*t*-butil-4- hidroxitolueno (BHT) também fenólico, para testes antioxidantes do biodiesel de algodão. Fez-se modificações estruturais (hidrogenação) nos compostos cardanol e eugenol a fim de eliminar sítios de oxidação (insaturações) e também aumentar a temperatura inicial de decomposição. Os resultados encontrados mostraram que com a hidrogenação houve um aumento na temperatura inicial de decomposição de 112,70 °C para 207,80 °C no caso do cardanol e de 160 °C para 175 °C no caso do eugenol. A atividade antioxidante do BHT, cardanol e eugenol hidrogenados foi verificada no combate ao processo oxidativo do biodiesel de algodão durante 180 dias de armazenamento. Escolheu-se o biodiesel de algodão devido a composição do óleo apresentar um alto teor de ácidos graxos insaturados (C16:1=0,20%, C18:1=24,30%, C18:2=44,40% e C18:3=5,40%). Os resultados dos testes de índice de peróxido, iodo, acidez, viscosidade e espectroscopia de uv-vis mostraram a seguinte ordem de atividade para os compostos testados: eugenol hidrogenado > cardanol hidrogenado > BHT. Essa mesma ordem de atividade foi verificada quando se usou técnicas aceleradas de oxidação como a colorimetria exploratória diferencial (PDSC) e PetroOxy. O estudo cinético do processo oxidativo das amostras aditivadas com os respectivos compostos reafirma a ordem de ação descrita anteriormente.

**Palavras-chave:** *biodiesel, armazenamento, estabilidade oxidativa, antioxidante.*

**Title: Modified Cardanol and Eugenol – Using as Antioxidant on the control of the Oxidative Process in Cotton Biodiesel**

**Abstract**

Biodiesel is composed by a mixture of different kinds of esters that may have unsaturations in their chains. These unsaturations are susceptible to oxidation processes, especially in the presence of oxygen. The oxidative stability of biodiesel becomes therefore an important quality parameter since the oxidation of the esters may cause some problems when using this fuel. In the search for new technologies to solve this problem, this study used the phenolic substances (cardanol and eugenol) extracted from the liquid cashew nut and clove and BHT also phenolic compound, for testing antioxidants in biodiesel cotton. It was made structural changes (hydrogenation) in the compounds cardanol and eugenol to eliminate sites of oxidation (unsaturated) and also increase the initial temperature of decomposition. The results showed that the hydrogenation with an increase in the initial decomposition temperature of 112.70 ° C to 207.80 ° C to cardanol and 160 ° C to 175 ° C in the case of eugenol. The antioxidant activity of BHT, hydrogenated eugenol and cardanol was detected in combating oxidative biodiesel of cotton during 180 days of storage. We choose cotton biodiesel because oil composition show a high content of unsaturated fatty acids (C16: 1 = 0.20% C18: 1 = 24.30%, C18: 2 = 44.40% and C18: 3 = 5.40%). The test results of the peroxide, iodine, acidity, viscosity and UV-vis spectroscopy showed the following order of activity for the tested compounds: eugenol hydrogenated > cardanol hydrogenated > BHT. This same order of activity was observed when used techniques such as, accelerated oxidation colorimetry exploratory differentiates (PDSC) and PetroOxy. The kinetics of oxidation of the samples doped with the respective compounds reaffirms the same order described previously.

## Lista de Figuras

<b>Figura 3.1.</b> Reação de transesterificação do triacilglicerídeo.	23
<b>Figura 3.2.</b> Etapas da reação de transesterificação.	24
<b>Figura 3.3.</b> Esquema das reações envolvidas na síntese do biodiesel com etanol, utilizando a catálise alcalina. R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> representam os grupos alquila.	26
<b>Figura 3.4.</b> Mecanismo de oxidação do éster do ácido linoléico.	34
<b>Figura 3.5.</b> Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.	38
<b>Figura 3.6.</b> Tocoferóis.	40
<b>Figura 3.7.</b> Estrutura do flavonóide.	42
<b>Figura 3.8.</b> Mecanismo de ação do BHT.	43
<b>Figura 3.9.</b> Principais constituintes do LCC.	45
<b>Figura 3.10.</b> Estrutura do cardanol.	45
<b>Figura 3.11.</b> Estrutura do eugenol.	46
<b>Figura 4.1.</b> (a) Líquido da castranha de caju (LCC) e cardanol insaturado, (b) cardanol hidrogenado e cristalizado.	49
<b>Figura 4.2.</b> Cromatógrafo Gasoso Acoplado ao Espectrômetro de Massa.	53
<b>Figura 4.3.</b> Viscosímetro Cinemático.	54
<b>Figura 4.4.</b> Tanques de Aço carbono.	55
<b>Figura 4.5.</b> Calorímetro Exploratório Diferencial Acoplado a uma Célula de Pressão.	56
<b>Figura 4.6.</b> Aparelho Petrotest.	57
<b>Figura 5.1.</b> Espectro na Região do Infravermelho do Cardanol.	59
<b>Figura 5.2.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cardanol.	60
<b>Figura 5.3.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C – ATP do Cardanol (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	61
<b>Figura 5.4.</b> Espectro na Região do Infravermelho do Cardanol Hidrogenado.	62
<b>Figura 5.5.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Cardanol Hidrogenado.	63
<b>Figura 5.6.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C-APT do Cardanol Hidrogenado (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	64
<b>Figura 5.7.</b> Espectro na região do Infravermelho do Eugenol.	65
<b>Figura 5.8.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Eugenol.	66
<b>Figura 5.9.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C-ATP do Eugenol (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	67
<b>Figura 5.10.</b> Espectro na Região do Infravermelho do Eugenol Hidrogenado.	68
<b>Figura 5.11.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Eugenol Hidrogenado.	69

<b>Figura 5.12.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C-ATP do Eugenol Hidrogenado (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	70
<b>Figura 5.13.</b> Cálculo teórico utilizando o método AM1 e Gaussian 03 para as possibilidades de formações de radicais a partir do eugenol	71
<b>Figura 5.14.</b> (a) Curvas não Isotérmicas do Cardanol e Cardanol Hidrogenado, (b) Curvas não Isotérmicas do ugenol e Eugenol Hidrogenado.	72
<b>Figura 5.15.</b> Espectro na Região do Infravermelho do Óleo de Algodão.	73
<b>Figura 5.16.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Óleo de Algodão.	74
<b>Figura 5.17.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C- ATP do Óleo de Algodão (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	75
<b>Figura 5.18.</b> Espectro na Região do Infravermelho do Biodiesel Etílico de Algodão.	77
<b>Figura 5.19.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Biodiesel etílico de Algodão.	78
<b>Figura 5.20.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C- ATP do Biodiesel Etílico de Algodão (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	79
<b>Figura 5.21.</b> Cromatograma Gasosa do biodiesel etílico de algodão.	80
<b>Figura 5.22.</b> Valores do Índice de Iodo para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	83
<b>Figura 5.23.</b> Valores do Índice de Peróxido para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	85
<b>Figura 5.24.</b> Valores de Absorbância a 232 nm para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	87
<b>Figura 5.25.</b> Valores de Absorbância a 270 nm para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	87
<b>Figura 5.26.</b> Valores do Índice de Acidez para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	89
<b>Figura 5.27.</b> Valores da Viscosidade para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	90
<b>Figura 5.28.</b> Valores do Período de Indução (PI) para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	93
<b>Figura 5.29.</b> Valores do Tempo de Oxidação Induzida (HPOIT) para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	93
<b>Figura 5.30.</b> Valores de HPOIT em Função das Temperaturas isotermas para as Amostas B1, B2, B3 e B4.	94
<b>Figura 5.31.</b> Valores de R <sup>2</sup> , A e B, Obtidos com as Curvas ln(1/HPOIT) vs 1/T para as Amostras B1, B2, B3 e B4.	95
<b>Figura 5.32.</b> Valores de R <sup>2</sup> , A e B, Obtidos com as Curvas ln (1/HPOIT *T) vs 1/T para as Amostras B1, B2, B3 e B4.	96
<b>Figura 5.33.</b> Valores da Constante de Velocidade (K) para as Amostras B1, B2, B3 e B4.	98

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 5.1.</b> Caracterização físico-química do óleo de algodão.	76
<b>Tabela 5.2.</b> Composição em ácidos graxos do biodiesel e óleo de algodão.	81
<b>Tabela 5.3.</b> Parâmetros físico-químicos do biodiesel etílico de algodão.	82
<b>Tabela 5.4.</b> Valores de $R^2$ , energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial ( $A$ ), entalpia ( $\Delta H^*$ ) e entropia ( $\Delta S^*$ ) para as amostras B1, B2, B3 e B4.	97

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>13</b>
<b>1. Introdução</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>16</b>
<b>2. Objetivo</b>	<b>17</b>
2.1. Objetivos específicos	17
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>18</b>
<b>3. Fundamentação Teórica</b>	<b>19</b>
3.1. Histórico do Biodiesel	19
3.2. Aspecto Ambiental	20
3.3. Óleo Vegetal como Combustível	22
3.4. Reação de Transesterificação	23
3.5. Qualidade do Biodiesel	28
3.6. Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	31
3.6.1. Reações Hidrolíticas	31
3.6.2. Oxidação Enzimática	31
3.6.3. Fotoxidação	31
3.6.4. Autoxidação	32
3.7. Aditivos	35
3.7.1. Tipos de Aditivos	35
3.8. Antioxidante	36
3.8.1. Histórico	36
3.8.2. Descrição e Classificação	37
3.8.3. Antioxidantes Sintéticos	37
3.8.4. Antioxidantes Naturais	40
3.9. Cardanol	44
3.10. Eugenol	46
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>47</b>
<b>4. Metodologia</b>	<b>47</b>
4.1. Isolamento e Purificação do Cardanol	48
4.2. Processo de Hidrogenação do Cardanol	49

4.3. Processo de Hidrogenação do Eugenol _____	49
4.4. Caracterização Estrutural e Físico-Química _____	49
4.4.1. Índice de Peróxido _____	50
4.4.2. Índice de acidez _____	51
4.4.3. Ácidos Graxos Livres _____	51
4.4.4. Índice de Saponificação _____	52
4.5. Biodiesel de Algodão _____	52
4.5.1. Síntese do Biodiesel _____	52
4.5.2. Determinação da Composição em Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa _____	53
4.5.3. Caracterização Físico-Química do biodiesel de Algodão _____	54
4.5.4. Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C _____	54
4.6. Aditivação e Armazenamento _____	54
4.7. Acompanhamento da Oxidação com o tempo de Estocagem _____	55
4.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada – PDSC _____	55
4.7.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível _____	56
4.7.3. PetroOxy _____	57
4.8. Estudo cinético _____	57
<b>CAPÍTULO 5 _____</b>	<b>58</b>
<b>5. Resultados e Discussão _____</b>	<b>59</b>
5.1. Cardanol – Caracterização Estrutural _____	59
5.1.1. Espectroscopia IV _____	59
5.1.2. Espectroscopia RMN <sup>1</sup> H _____	60
5.1.3. Espectroscopia <sup>13</sup> C _____	61
5.2. Cardanol Hidrogenado – Caracterização Estrutural _____	62
5.2.1. Espectroscopia IV _____	62
5.2.2. Espectroscopia RMN <sup>1</sup> H _____	63
5.2.3. Espectroscopia <sup>13</sup> C _____	64
5.3. Eugenol – Caracterização Estrutural _____	65
5.3.1. Espectroscopia IV _____	65
5.3.2. Espectroscopia RMN <sup>1</sup> H _____	66

5.3.3. Espectroscopia $^{13}\text{C}$	67
5.4. Eugenol Hidrogenado – Caracterização Estrutural	68
5.4.1. Espectroscopia IV	68
5.4.2. Espectroscopia RMN $^1\text{H}$	69
5.4.3. Espectroscopia $^{13}\text{C}$	70
5.5. Hidrogenação do Cardanol e Eugenol	71
5.6. Óleo de Algodão – Caracterização Estrutural	73
5.6.1. Espectroscopia IV	73
5.6.2. Espectroscopia RMN $^1\text{H}$	74
5.6.3. Espectroscopia $^{13}\text{C}$	75
5.7. Óleo de Algodão – Caracterização Físico-química	76
5.8. Biodiesel Etilico de Algodão – caracterização Estrutural	76
5.8.1. Espectroscopia na região do IV	76
5.8.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$	78
5.8.3. Espectroscopia de $^{13}\text{C}$	79
5.8.4. Cromatografia Gasosa	80
5.9. Biodiesel Etilico de Algodão – Caracterização Físico – Química	81
5.10. Acompanhamento do Processo Oxidativo	82
5.10.1. Índice de Iodo	82
5.10.2. Índice de Peróxido	84
5.10.3. Espectroscopia na Região do Ultra Violeta Visível	85
5.10.4. Índice de Acidez	88
5.10.5. Viscosidade	89
5.10.6. PetroOxy e PDSC	91
5.11. Estudo Cinético	94
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>99</b>
<b>6. Conclusão</b>	<b>100</b>
<b>7. CAPÍTULO</b>	<b>101</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>
<b>Apêndices</b>	<b>113</b>

# ***CAPÍTULO 1***

## **1. INTRODUÇÃO**

Por décadas, preocupações relacionadas aos problemas ambientais e à qualidade de vida no planeta têm sido consideradas bastante significativas. A emissão de poluentes dos combustíveis derivados do petróleo tem uma parcela relevante de contribuição para o agravamento desta situação. Na tentativa de superar o desafio de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor impacto possível ao ambiente, existe uma crescente motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia, que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. É nesse contexto que os biocombustíveis vêm ganhando cada vez mais força e destaque, principalmente no Brasil, que possui potencial natural para a produção desses combustíveis.

A crescente substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis tem causado implicações de ordem econômica, social e ambiental. Se como aspecto favorável ao biodiesel, biocombustível derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, é apresentado o fato de ele ser de origem renovável e biodegradável, por outro lado essa biodegradabilidade evidencia uma menor estabilidade química em relação ao diesel. Os processos oxidativos que ocorrem durante o armazenamento do biodiesel têm como principais propagadores a presença de oxigênio, traços de metais, temperatura e teor de insaturações dos ácidos graxos. Esses processos têm como resultado produtos causadores de corrosão nos motores, obstrução dos filtros e do sistema de injeção, fatores estes que levaram a considerar a estabilidade oxidativa como parâmetro do controle de qualidade do biodiesel, segundo a Resolução nº 42 de 24/11/2004 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; norma EN 14112).

Na tentativa de controlar os processos oxidativos, destaca-se o uso de aditivos, substâncias ou mistura de substâncias químicas adicionadas em pequenas proporções a produtos industriais, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. De forma geral, essas substâncias podem melhorar as propriedades já existentes, suprimir as

indesejáveis e/ou introduzir novas. A tecnologia dos aditivos aplica-se a todos os setores industriais: alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos, atuando diretamente nas fases de processamento, armazenamento e distribuição no mercado [HISSSA, 1991].

Dentre os diversos segmentos, os óleos vegetais por apresentarem na grande maioria em sua composição um índice relativamente alto de ácidos graxos insaturados e com isso estarem sujeitos a um processo acelerado de oxidação, são aditivados com antioxidantes sintéticos ou naturais que são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros. Os antioxidantes fenólicos atuam impedindo a etapa inicial da autoxidação, captando os átomos de oxigênio do meio e impedindo assim a formação de radicais livres (peróxidos e hidroperóxidos) e consequentemente a propagação do processo oxidativo. Isso ocorre devido às propriedades dos antioxidantes, especialmente os derivados fenólicos, de estabilizar o radical livre por deslocalização eletrônica no anel aromático (efeito de ressonância), recuperando assim os radicais alílicos e bis-alílicos dos ésteres de ácidos graxos e formando um radical fenox que é estabilizado por ressonância, diminuindo a propagação de reações radicalares oxidativas no meio [LITWINIENKO *et al*, 1999].

Como o biodiesel apresenta estrutura semelhante em ácidos graxos aos óleos vegetais e gordura animal, tem-se aplicado no controle do processo oxidativo os mesmos antioxidantes provenientes da indústria de óleos, ou seja, antioxidantes sintéticos, trazendo como consequência um elevado custo do produto final e a descaracterização do biodiesel frente ao ciclo do carbono.

Diante do exposto, utilizou-se o cardanol e eugenol (fenóis), que são oriundos de fontes renováveis e naturais e de baixo valor agregado, no combate ao processo oxidativo do biodiesel de algodão, tendo em vista que o nordeste brasileiro tem uma grande potencialidade na produção de algodão e o mesmo apresenta um alto percentual de ácidos graxos insaturados (C16:1 = 0,20%, C18:1 = 24,30%, C18:2 = 44,40% e C:18:3 = 5,40%), sendo desta forma altamente susceptível à oxidação.

# ***CAPÍTULO 2***

## 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve o propósito de avaliar a atividade antioxidante do cardanol e eugenol hidrogenados no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão, durante o armazenamento.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção e purificação do cardanol;
- Caracterizar estruturalmente o cardanol e eugenol por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ;
- Hidrogenar e caracterizar estruturalmente o cardanol e eugenol;
- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de algodão;
- Caracterizar estruturalmente o óleo de algodão por Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ;
- Síntetizar e caracterizar o biodiesel;
- Determinar a composição em ácidos graxos do biodiesel por cromatografia gasosa;
- Acompanhar a variação das propriedades físico-químicas relacionadas com o processo oxidativo do biodiesel de algodão durante o armazenamento por: índices de iodo, peróxidos, acidez, viscosidade e UV-vis;
- Determinar a atividade antioxidante do cardanol e eugenol hidrogenados no processo oxidativo do biodiesel de algodão por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e petroOxy;
- Determinar os parâmetros cinéticos relacionados ao processo oxidativo do biodiesel;

# ***CAPÍTULO 3***

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. HISTÓRICO DO BIODIESEL

Em 1973, ocorreu a crise mundial do petróleo, provocada por fatores políticos e econômicos. Conseqüentemente, todos os países importadores desse produto fóssil foram afetados na época, inclusive o Brasil. Desde então, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado a classe científica a desenvolver tecnologias que permitam usar fontes renováveis de energia já que, a maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e gás natural. Recentemente, estas pesquisas vêm sendo aceleradas devido a problemas ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis e/ou preocupação com o desenvolvimento sustentável [RINALDI *et al*, 2007].

Nesse sentido, retomou-se a idéia de utilizar os óleos vegetais como alternativa para substituição ao diesel em motores de ignição por compressão. As primeiras experiências com uso de óleos vegetais processaram-se ao final do século XIX, por Rudolf Diesel (criador dos motores do ciclo diesel) [MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2003]. Diesel apresentou um protótipo de motor, na Exposição Universal de Paris (1900), baseado na utilização do óleo de amendoim (cultura que naquela época era muito difundida nas colônias francesas da África).

Posteriormente, o uso do óleo vegetal como alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposta ainda no início de 1980, no entanto um estudo mais avançado só foi realizado na África do Sul, em virtude do embargo do óleo diesel, tendo como conseqüência a primeira Conferência Internacional em Plantas e Óleos Vegetais, organizada em Fargo, Dakota do Norte em agosto de 1982 [FANGRUI *et al.*, 1999].

Em princípio, os resultados foram satisfatórios quanto ao funcionamento do óleo no motor a diesel [NASCIMENTO *et al*, 2001; KNOTHE, 2002], entretanto observou-se que a aplicação direta de óleo vegetal no motor tornou-se limitada por fatores tais como: elevada viscosidade, baixa volatilidade, menor desempenho do motor, dentre outras [ENCINAR *et al*, 1999; DEMIRBAS, 2005].

Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, estes problemas seriam resolvidos e seria possível utilizar os óleos vegetais como combustível para motores a combustão interna.

Com o passar dos anos, inúmeras experiências com combustíveis alternativos passaram a ser investigadas e aprimoradas, à fim de incorporar a competitividade diante dos combustíveis fósseis sem que o motor do ciclo a diesel não sofresse grandes adaptações e problemas em relação ao seu desempenho [MA e HANNA, 1999].

Em meados de 1970, no Brasil, foi criado o programa PRODIESEL, que visava obter a partir de óleos vegetais um combustível alternativo ao diesel mineral. Todavia, tal programa não obteve êxito devido à diminuição de preço dos barris de petróleo e desinteresse da Petrobrás. Desde então, o programa ficou paralisado.

Com o agravamento da situação ambiental, o Brasil retoma a suas pesquisas sobre fontes renováveis e alternativas ao petróleo e, atualmente, na qualidade de país do “paraíso da biomassa”, implementou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL), instituído oficialmente na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

### **3.2. ASPECTO AMBIENTAL – EFEITO ESTUFA**

Na década de 1980, a questão relativa a mudanças climáticas, aquecimento global e efeito estufa passaram a ocupar lugar de destaque como ameaças ambientais. Desde então, a cada ano, evidências científicas cada vez mais fortes indicam que são as atividades humanas (“ações antropogênicas”), decorrentes do modelo de produção em vigor, os fatores mais decisivos para o agravamento da situação ambiental [BARAL e GUHA, 2004].

O efeito estufa é um dos principais fatores de degradação de riscos ambientais que o nosso planeta enfrenta, estando intimamente associado ao consumo de combustíveis fósseis. Vários gases que existem naturalmente na atmosfera, quando emitidos em excesso, intensificam tal efeito. Gases metano

(CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), ozônio (O<sub>3</sub>), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), são os que mais contribuem para o agravamento do problema. Devido ao aumento da concentração desses gases na atmosfera, o efeito estufa vem se agravando. Em consequência, a média da temperatura da superfície terrestre sofreu um acréscimo de 0,6 °C no século XX. Mudanças drásticas são esperadas com esse aquecimento, dentre as quais se destacam a fusão das calotas polares, o aumento do nível médio dos oceanos, a propagação de doenças tropicais, a migração e extinção da biodiversidade. Tais efeitos têm levado a desenvolverem políticas capazes de evitar esta catástrofe [BANNAYAN *et al.*, 2005; BAIRD, 2002].

As concentrações atmosféricas do dióxido de carbono, metano e outros gases de efeito estufa vêm aumentando vertiginosamente durante os últimos cem anos. Dessa forma, uma atenção especial tem sido dedicada a esses gases, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa algo em torno de 55% do total das emissões e o tempo de sua permanência é de pelo menos 10 décadas [BAIRD, 2002; CARCAILLET *et al.*, 2002].

O dióxido de carbono representa em torno de 0,03% do volume atmosférico da Terra. Entretanto, nos últimos anos, devido à destruição de florestas tropicais e, principalmente, a combustão de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão), a concentração desse gás na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% ao ano, potencializando, assim, o aquecimento global (efeito estufa), além da poluição do ar e a degradação dos ecossistemas [RAGHUVANSHI *et al.*, 2006; WIHERSAARI, 2005; SILVEIRA *et al.*, 2005].

Um dos principais problemas do uso de combustíveis fósseis no século XXI diz respeito às emissões de CO<sub>2</sub> resultantes de sua combustão. Desde a revolução industrial, a taxa de emissão de CO<sub>2</sub> foi proporcional ao consumo energético, já que grande parte desta tem como fonte o emprego de combustíveis fósseis [BAIRD, 2002].

A preocupação com o meio ambiente levou os países da Organização das Nações Unidas (ONU) a assinarem um acordo que estipulasse o controle sobre as intervenções humanas no clima. Dessa forma, surgiu o Protocolo de Kyoto, o qual

estabelece metas de controle dos gases causadores do efeito estufa [CEOTTO, 2005], que são os principais responsáveis pelo aumento de gases nocivos à atmosfera. O Protocolo obriga 39 países desenvolvidos a reduzirem, no período de 2008 a 2012, a emissão de dióxido de carbono e outros gases nocivos e 5,2% o índice global registrado em 1990. Entretanto, caso seja impossível atingir as metas impostas e, afim de não comprometer a economia desses países, o protocolo estabelece a possibilidade de compra de “créditos de carbono” por nações que possuam projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL).

### 3.3. USO DO ÓLEO VEGETAL COMO COMBUSTÍVEL

Com o aumento dos problemas ambientais e o embargo do óleo diesel na África do Sul na década de 1980, o uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível foi novamente cogitado, no sentido de diminuir a dependência do o óleo diesel, e conseqüentemente a diminuição das emissões de gases nocivos ao meio ambiente. O estudo mais avançado inicialmente foi com o óleo de girassol.

Em relação ao diesel as vantagens do óleo vegetal como combustível são: é um líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo de aromático e biodegradabilidade (FANGRUI *et al.*, 1999).

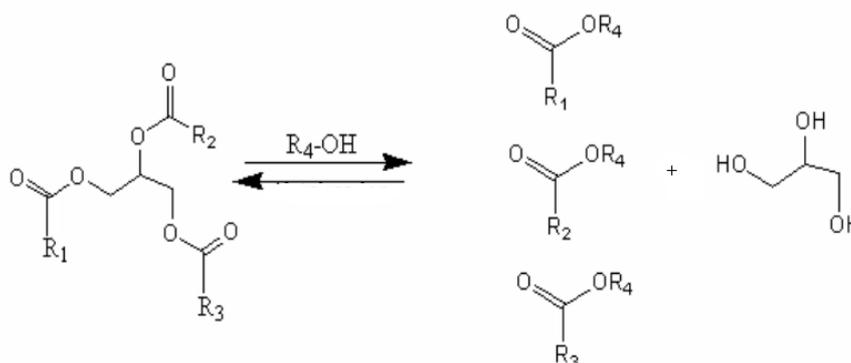
Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos realizados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros. As causas destes problemas foram atribuídas à oxidação dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos, devido à baixa volatilidade do óleo e principalmente à alta viscosidade do mesmo.

Desta forma varias metodologias vem sendo utilizadas no sentido de corrigir ou aproximar as propriedades do óleo as propriedades do diesel, dentre estas a mais

empregada tem sido a reação de transesterificação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais a ésteres de ácidos graxos (biodiesel) (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

### 3.4. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção do biodiesel. De modo geral, consiste em reagir um lipídeo (triacilglicerídeo ou triglicerídeo) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador, uma base ou ácido de Brønsted, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol, conforme ilustra a Figura 3.1.



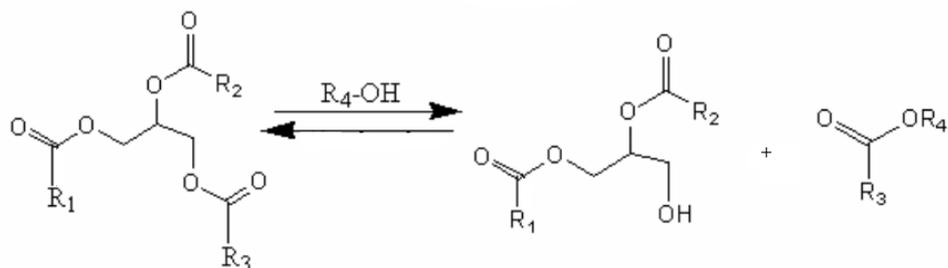
**Figura 3.1.** Reação de transesterificação do triacilglicerídeo. (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R<sub>4</sub> o grupo alquil do álcool).

Segundo Sechilia e Matheus (1998), para a reação de transesterificação faz-se necessário uma quantidade superior a 3 moles do álcool para cada mol de triacilglicerídeo que é quantidade estequiométrica correta. Neste caso, o excesso de álcool tem como objetivo aumentar o rendimento reacional e favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo assim a melhor separação do glicerol formado.

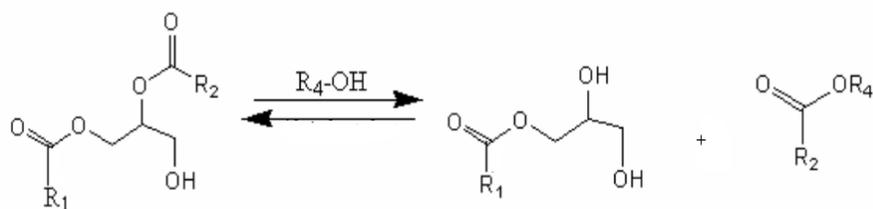
Na reação de transesterificação, é promovida a quebra da ligação do triacilglicerídeo por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, na

qual os monoglicerídeos e os diglicerídeos são espécies intermediárias (Figura 3.2) [SUAREZ *et al*, 2007].

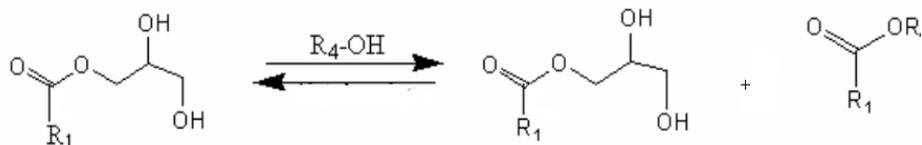
**1ª Etapa**



**2ª Etapa**



**3ª Etapa**



**Figura 3.2.** Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo [SUAREZ *et al*, 2007].

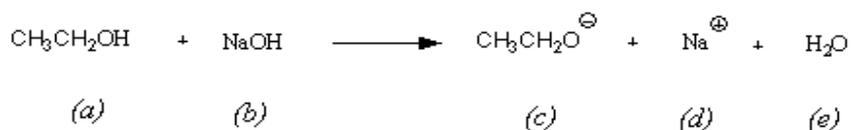
Inicialmente, a molécula do triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol; produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto. Este subproduto possui um alto valor agregado devido às suas aplicações comerciais (indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos) [ZHANG *et al*, 2003]. As etapas estão apresentadas na Figura 3.2, [SUAREZ *et al*, 2007].

Por sua vez, o álcool (agente de transesterificação) deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os

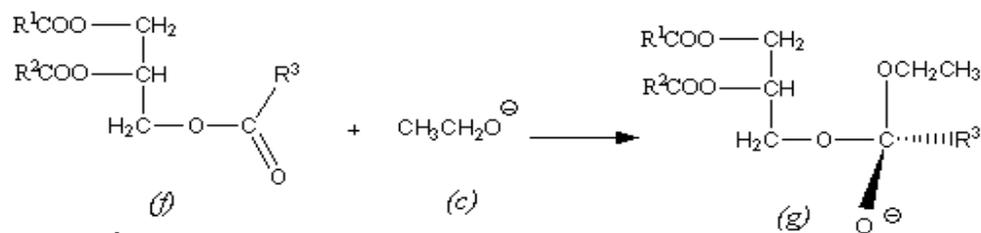
principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo [WRIGHT *et al.*, 1944; FREEDMAN *et al.*, 1986; BARNWAL e SHARMA, 2005].

Recentemente, Freire (2009) fez um estudo de otimização da catálise alcalina, demonstrando que na síntese do biodiesel utilizando etóxido de potássio (BKOH) e de sódio (BNaOH), preparados no momento da síntese, obtém-se menor rendimento do éster (85,7 e 82,8% respectivamente), além de usar maior quantidade de água na lavagem (800 e 850 mL, respectivamente), evidenciando que não houve uma formação efetiva do etóxido. De acordo com as reações mostradas na Figura 3.3, pode-se observar que quando os hidróxidos não são totalmente consumidos durante a formação efetiva do etóxido, o excesso de íons hidroxila (etapa 4) reagem com as moléculas de biodiesel (h) obtidas através das etapas (1, 2, 3) formando ácidos graxos livres (l), etapa (4). Estes por sua vez reagem com os íons etóxidos (espécie (c)) ou hidróxidos (espécie (j)) seguido os caminhos descritos na etapa (5), formando os sais de ácidos graxos (sabão) (m) e diminuindo, portanto, o rendimento da reação.

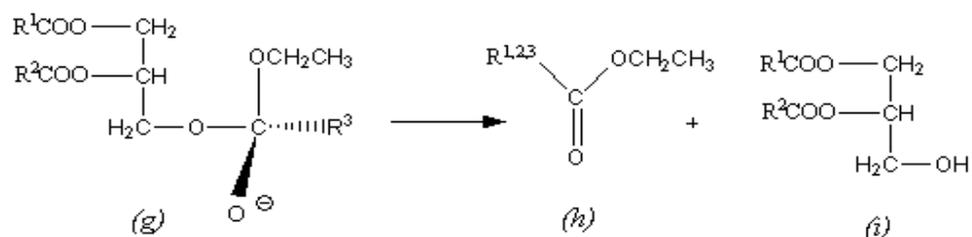
etapa 1



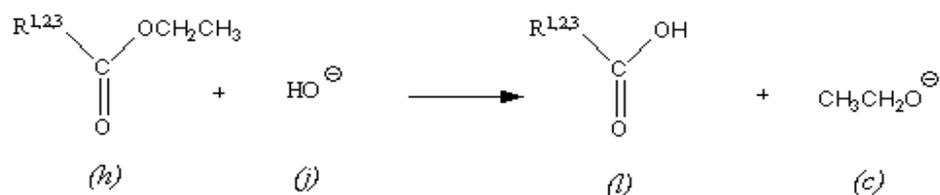
etapa 2



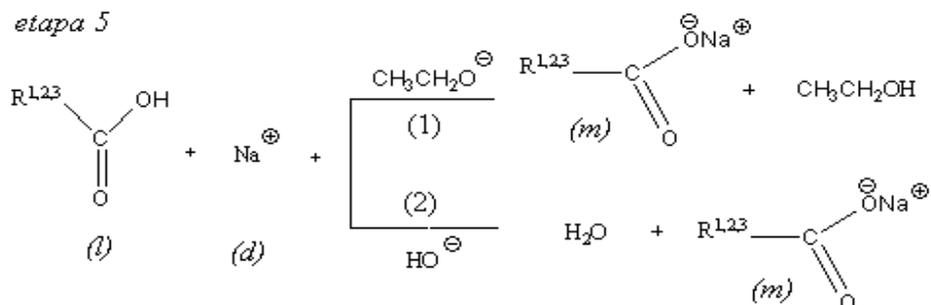
etapa 3



etapa 4



etapa 5



**Figura 3.3.** Mecanismo das reações envolvidas na síntese do biodiesel com etanol, utilizando a catálise alcalina. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> representam os grupos alquila [FREIRE, 2009].

No entanto, pode notar que os etóxidos de potássio (B12KOH e B24KOH) e de sódio (B12NaOH e B24NaOH) preparados por 12 e 24 horas, em câmara fria, antes das sínteses, o rendimento aumentou para 89,8 e 98,1%, quando sintetizamos o B12KOH e B24KOH, respectivamente, e para 86,7 e 99,3% quando sintetizaram o B12NaOH e B24NaOH, respectivamente, com máximo rendimento quando o etóxido foi preparado 24 horas antes da síntese (98,1 e 99,3% para B24KOH e B24NaOH). Além disso, a quantidade de água usada durante o processo de lavagem diminuiu para 400 e 450 mL respectivamente, o que propicia benefícios econômicos e ambientais, uma vez que, os gastos com o tratamento dessa água serão bem menores. O alto rendimento da reação e a necessidade de uma quantidade menor de água utilizada na lavagem são indícios que evidenciam quase ou total consumo dos hidróxidos convertendo-os aos etóxidos (potássio e sódio). E como a obtenção dos etóxidos decorreu de maneira efetiva, ou seja, sem excesso de hidróxidos, a reação de obtenção do biodiesel, segue as etapas 1, 2 e 3 da Figura 3.3 tendo como produtos finais a espécie (h), os ésteres e a glicerina.

### 3.5. QUALIDADE DO BIODIESEL

O biodiesel é definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Este surgiu como uma excelente opção de fonte de energia, visto que são biodegradáveis e seus níveis de emissão de poluentes são bem inferiores aos associados a derivados fósseis [LEUNG, 2006]. Em relação aos fatores socioeconômicos, o biodiesel surge como uma outra fonte de renda para o setor agrícola fortalecendo a agricultura familiar.

Recentemente, o governo brasileiro acrescentou os biocombustíveis na matriz energética mediante a lei Nº 11.097, de 13/01/2005. Esta trata sobre a utilização comercial do biodiesel, além de prever o uso de misturas entre o biodiesel e o diesel. A comercialização de misturas teve início com a formulação B2 em 2007, tornando-se obrigatória em 2008. Entre 2009 e 2013, foi dada continuidade à comercialização das misturas com até 5% de biodiesel, quando o B5 já é obrigatório. ANP têm o papel de monitorá-las, certificando a qualidade dessas misturas através de análises laboratoriais e evitando, assim, que o produto seja adulterado (Resolução ANP nº 15).

Diante deste contexto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a qualidade do biodiesel, em função de cada oleaginosa, buscando assim aprimorar as suas propriedades físico-químicas, e então, solucionar problemas na área de rendimento, controle de qualidade, armazenamento e outros.

Dantas *et al.* (2007) estudaram o comportamento térmico e cinético do biodiesel de milho obtido pelas rotas metanólicas e etanólicas, observando que o biodiesel etílico era termicamente mais estável do que o metílico; enquanto a energia de ativação do biodiesel obtido pela metanólise foi maior em relação ao obtido pela etanólise. Estas por sua vez foram maiores que a energia de ativação do óleo, mostrando assim uma melhoria nas propriedades do biodiesel por ambas as rotas em relação ao óleo.

Conceição *et al.* (2007) determinaram a estabilidade térmica do biodiesel obtido pelo processo de transesterificação do óleo de mamona, propondo que a

ordem de estabilidade térmica era a seguinte: óleo de mamona maior do que o biodiesel obtido pela etanolise e esse maior do que o obtido pela metanolise. Já a energia de ativação do biodiesel obtido pela rota metanolica foi menor do que a energia do biodiesel obtido pela rota etanólica e com isso sugeriu que o biodiesel proveniente da rota metanólica tenha melhor qualidade para a combustão.

Ferrari *et al.* (2005) obtiveram o biodiesel a partir do óleo de soja neutro, encontrando uma conversão de 97,5% do óleo em ésteres etílicos, pela catálise básica. Quanto aos parâmetros químicos e físicos o biodiesel apresentou-se com qualidade dentro dos limites especificados pela ANP, possuindo predominância de ácidos graxos insaturados (oléico C18:1 com 24% e linoleico C18:2 com 55%) na sua composição.

Candeia *et al.* (2007) realizaram um estudo térmico e reológico das misturas diesel/biodiesel de soja (B5, B15 e B25) e demonstraram pelo estudo térmico: curvas TG e DTA que o comportamento térmico não variou com o aumento do biodiesel adicionado ao diesel. O estudo reológico das misturas apresentou comportamento newtoniano mais com um aumento na viscosidade, porém ainda dentro das especificações propostas pela ANP.

Candeia *et al.* (2009), determinaram a composição em ácidos graxos do biodiesel obtido do óleo de soja, tanto na rota metílica quanto etílica, mostrando um alto teor de ácidos graxos insaturados (oléico C18:1 com 24% e linoleico C18:2 com 55%). Testaram a influência da concentração (5, 15, 25 e 50%), em misturas com diesel observando uma variação não muito significativa em algumas propriedades como aumento da viscosidade e a diminuição da volatilidade das misturas, assim como a melhora em outras como diminuição da concentração enxofre, emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>x</sub>, variações essas atribuídas a ao aumento da cadeia e ao aumento da concentração de biodiesel na mistura.

Santos *et al.* (2007) determinaram a composição em ácidos graxos do biodiesel de babaçu por cromatografia gasosa, mostrando que o mesmo apresenta pequenas concentrações de ácidos graxos insaturados (C18:1).

O biodiesel obtido através da transesterificação do óleo de babaçu tem como maior vantagem o fato deste apresentar na sua estrutura hidrocarbônica uma

concentração muito baixa de composto insaturado (14% de oléico C18: 1), conferindo assim uma alta estabilidade oxidativa. Por outro lado a sua estrutura química traz consigo um baixo ponto de congelamento, dificultando assim o uso em regiões de clima frio [SANTOS *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2007]

Souza *et al* (2007) determinaram o perfil cromatográfico do biodiesel obtido de óleo de algodão, mostrando a predominância de 68% de ácidos graxos insaturados, sendo 28% de oléico C18:1 e 40% de linoleico C18:2 na sua composição. Demonstraram também o perfil térmico através da TG e DTG, assim como as características físico-químicas encontram dentro das especificações estabelecidas pela ANP.

A busca por oleaginosas que não tenham fins alimentícios para a produção do biodiesel tem crescido muito nos últimos anos. Dentre os estudos com varias dessas oleaginosas a *Jatropha cursa* (pinhão manso) vem se destacando, vários desses estudos já determinaram a sua composição em ácidos graxos como sendo cerca de 88% de insaturados, divididos entres oléico (C18:1) 60%, linoleico (C18:2) 19% e linolenico (C18:3) 9% e a correlação com algumas das sua propriedades físico-químicas [ISSARIYAKUL *et al.*, 2008; TAPANES *et al.*, 2008; ACHTENA *et al.*, 2008].

Como descrito na literatura, várias das oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel apresentam na sua composição um teor elevado de compostos insaturados, estando estes diretamente relacionados com processos oxidativos associados ao biodiesel. Na tentativa de melhorar a qualidade do biodiesel, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos, objetivando o aumento do tempo de estocagem sem que haja uma diminuição da qualidade do mesmo.

### 3.6. ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Os biodieseis são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e outras substâncias. A maior parte destes constituintes é oxidável em diferentes magnitudes [BERSET.; CUVELIER, 1996], sendo os ácidos graxos insaturados as estruturas mais susceptíveis a tais processos oxidativos [COSGROVE *et al.*, 1987; FERRARI *et al.*, 2005]. Podem ocorrer por reações hidrolíticas, enzimáticas, fotoxidativas e autoxidativas [RAMALHO e JORGE, 2006].

#### 3.6.1. Reações Hidrolíticas

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres [BARREIRA-ARELLANO, 1993].

#### 3.6.2. Oxidação Enzimática

A oxidação enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas [SILVA *et al.*, 1999; HALLIWELL *et al.*, 1995].

#### 3.6.3. Fotoxidacão

O mecanismo de fotoxidacão de compostos insaturados é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ), gerando o estado singlete ( $^1\text{O}_2$ ) [BERGER.; HAMILTON, 1998]. Nesse mecanismo a molécula de oxigênio apresenta-se no estado fundamental na forma eletrônica triplete ( $^3\text{O}_2$ ). Nesse estado, dois de seus elétrons de maior energia tem spins

paralelos em orbitais moleculares diferentes (espécie paramagnética) [GORDON, 2001]. Quando este recebe energia da radiação ultravioleta, na presença de fotossensibilizadores forma o oxigênio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) altamente reativo, por apresentar os dois elétrons de forma antiparalela no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética). Esse oxigênio é mais eletrofílico do que o oxigênio tripleto e reage cerca de 1500 vezes mais rápido com substâncias de alta densidade eletrônica, como os ácidos graxos insaturados [FRENKEL, 1980; NAMIKI, 1990; GORDON, 2001; LABUZA, 1971]. O teor de peróxido formado na fotoxidação é diferente do observado na ausência de luz e de sensibilizadores [SILVA *et al.*, 1999]. Sendo que sua velocidade de formação durante a fotoxidação é de 10 a 30 vezes maior do que a autoxidação, pois não há período de indução [ROVELINE *et al.*, 1997], por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos [SILVA *et al.*, 1999].

#### 3.6.4. Autoxidação

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras [BERGER e HAMILTON, 1998] e apresenta com grandes dificuldades de ser evitado, uma vez que essa reação se processa em níveis muito baixo de energia de ativação ( $4\text{-}5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) [HAMILTON, 1994]. Farmer *et al.*, (1942) propuseram uma seqüência de reações interrelacionadas para explicar o processo de autoxidação dos lipídeos, demonstrado na Figura 3.4.

A autoxidação dos biodiesel está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados, ocorrendo em três etapas:

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor [TOLEDO *et al.*, 1985];

- Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais (peróxidos). O radical peróxido reage com o ácido graxo formando os hidroperóxidos, ou seja, formam-se os produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas estruturas dependem da natureza dos ácidos graxos presentes. A entalpia dessa

etapa da reação é relativamente baixa, comparada com a iniciação. Devido a esse fator as reações nessa fase ocorrem mais rapidamente, pois a abstração do hidrogênio do ácido graxo pelo radical peróxido ( $\text{ROO}^\bullet$ ), para a formação do radical hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ) e do radical livre ( $\text{R}^\bullet$ ), ocorre preferencialmente em carbonos onde a energia de dissociação das ligações é baixa, como o hidrogênio do grupo metileno entre dois grupos alquenos do ácido graxo poliinsaturado (posição dialílica) [GORDON, 2001]. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico [TOLEDO *et al.*, 1985];

- Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) [SILVA *et al.*, 1999].

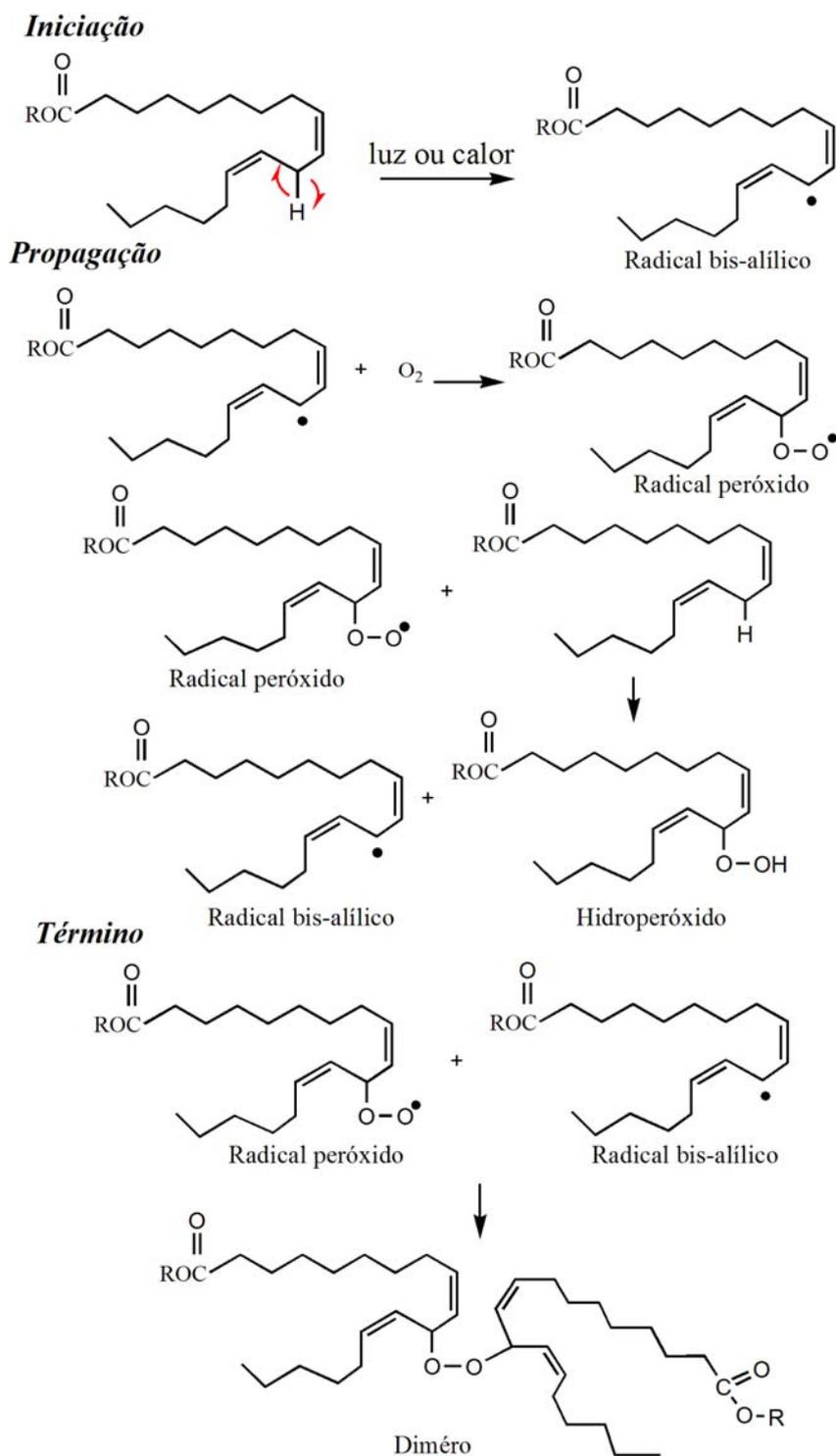


Figura 3.4. Mecanismo de oxidação do ester do ácido linoléico.

Para evitar a autoxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, bem como o contato com oxigênio. É possível também bloquear a formação de radicais livres por meio de substâncias antioxidantes, as quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídeos [COSGROVE *et al*, 1987; BERST; CUVELIER, 1996].

### 3.7. ADITIVOS

Os aditivos são substâncias ou misturas destas que são adicionados a produtos industriais, em pequenas proporções, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. De forma geral, tais substâncias podem melhorar as propriedades já existentes no produto, suprimir as indesejáveis e/ou introduzir novas [CARRETEIRO, 1998]. A tecnologia dos aditivos aplica-se a todos os setores industriais (alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos), atuando diretamente nas fases de processamento, armazenamento e distribuição no mercado.

#### 3.7.1. Tipos de Aditivos

Basicamente, existem dois tipos de aditivos: os que modificam as características físicas e os que modificam as características químicas.

⇒ Aditivos que modificam características físicas:

- Antidesgaste (Lubricidade);
- Aromatizante;
- Corante e etc.

⇒ Aditivos que modificam características químicas (exemplos):

- Antioxidante;
- Dispersante/Detergente;
- Anticorrosivo e etc.

## 3.8. ANTIOXIDANTE

### 3.8.1. Histórico

O uso de antioxidantes nas indústrias de alimentos e combustíveis e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados [MUKAI *et al.*, 1998]. O retardamento das reações oxidativas por certos compostos foi primeiramente registrado por Berthollet, em 1797, e depois esclarecido por Davy, (1817). O curso da rancificação de gorduras permaneceu desconhecido até Duclaux demonstrar que o oxigênio atmosférico era o maior agente causador de oxidação do ácido graxo livre. Vários anos mais tarde, Tsujimoto descobriu que a oxidação de triacilglicerídeos altamente insaturados poderia provocar odor de ranço em óleo de peixe [BAILLEY, 1993].

Wright (1852) observou que índios americanos do Vale de Ohio preservavam gordura de urso usando casca de omeiro. Esse produto foi patenteado como antioxidante 30 anos mais tarde [BAILLEY, 1993].

O conhecimento atual das propriedades de vários produtos químicos para prevenir a oxidação de gorduras e alimentos gordurosos começou com estudos clássicos de Moureu e Dufraise. Durante a 1ª Guerra Mundial, e pouco depois, estes pesquisadores testaram a atividade antioxidante de mais de 500 compostos. Estas pesquisas básicas, combinadas com a vasta importância da oxidação em praticamente todas as operações de manufatura, desencadearam uma busca por aditivos químicos para controlar a oxidação, que ainda hoje está em curso [BAILLEY, 1993].

### 3.8.2. Descrição e Classificação

Os antioxidantes são substâncias que retardam ou minimizam a formação de peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, durante a oxidação de óleos e gorduras. Os antioxidantes atuam retardando a etapa inicial da autooxidação (formação de radicais livres), removendo-os do meio, e da propagação na fotoxidação que corresponde à formação de hidroperóxidos. Isso ocorre devido aos derivados fenólicos estabilizarem o radical livre por deslocalização eletrônica no anel aromático (efeito de ressonância), impedindo assim a propagação de reações radicalares oxidativas no meio [LITWINIENKO *et al.*, 1999].

Os antioxidantes podem ser classificados, de maneira geral, como sintéticos e naturais. Estes são subdivididos em: primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos [RAMALHO e JORGE, 2006].

### 3.8.3. Antioxidantes Sintéticos

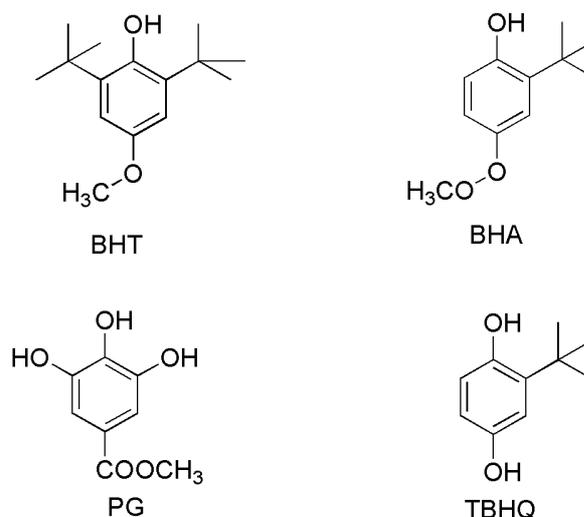
Dentre os diversos antioxidantes sintéticos (Figura 3.5), os mais utilizados na indústria são os polifenóis como 3,5-di-*t*-butil-4- hidroxitolueno (BHT), 2 e 3-*t*-butil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido triidroxibenzóico-propil galato (PG) e terc-butilhidroquinona (TBHQ). O BHA e o TBHQ são os mais utilizados na conservação de óleos vegetais estocados [METTELBAACH e SCHOBBER, 2003 e SHAHIDI e WANASUNDARA, 1992].

O efeito da substituição sobre a atividade do anel fenólico tem sido alvo de vários estudos. A eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é notoriamente aumentada pela substituição de grupos alquil volumosos, usualmente *t*-butil terciário, na posição *orto*, e também pela substituição de um grupo alquil (atualmente o metil), na posição *para* [RAMALHO e JORGE, 2006]. Com isso, aumenta a facilidade de remoção do átomo de hidrogênio pela doação do seu elétron, ajudando a estabilizar o radical então formado, bloqueando as reações

subseqüentes. Esses grupos também reduzem a oxidação direta do fenol pelo oxigênio que pode diminuir a vida efetiva do inibidor.

Segundo Bors *et al.*, (1990), o BHT (hidroxitolueno butilado) tem a melhor ação antioxidante em relação aos demais antioxidantes devido à presença de grupos ativadores no anel aromático, *orto* e *para* substituídos, contribuindo para a melhor deslocalização de elétrons e estabilização de radicais livres, formados nos processos oxidativos.

O TBHQ é um pó cristalino branco, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e que não se complexa com íons de cobre e ferro, como o galato. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que o BHA; em relação à gordura animal, é tão eficaz quanto o BHA e mais efetivo do que o PG. O TBHQ é também considerado o melhor antioxidante para óleo de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados [RAMALHO e JORGE, 2006].



**Figura 3.5.** Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos [RAMALHO e JORGE, 2006].

Mittlbach e Schober (2003) estudaram a influência de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa, utilizando o teste Rancimat. Foram analisadas amostras de biodiesel produzido de óleos de canola, girassol, de fritura e sebo animal, tanto destilado como não destilados. Os antioxidantes pirogallol (PY), propilgalato (PG), TBHQ e BHA produziram os maiores períodos de indução.

Estes quatro compostos e o largamente usado BHT foram escolhidos para testes posteriores, em concentrações mais elevadas (de 100 para 1000 mg. kg<sup>-1</sup>). Os períodos de indução dos ésteres metílicos de óleo de canola, óleo de fritura e sebo foram melhorados significativamente com o uso de PY, PG e TBHQ, enquanto BHT não foi tão eficiente em aumentar a estabilidade oxidativa.

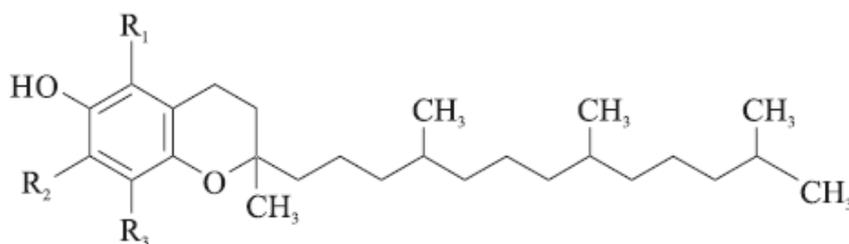
Segundo Mittlbach e Schober (2003) a amostra de óleo de girassol não destilada apresentou bons efeitos com PY e PG, em concentração de 1000 mg. kg<sup>-1</sup>, enquanto os outros produtos não foram suficientemente efetivos. A relativa baixa eficiência na estabilidade oxidativa de todos os antioxidantes no óleo pode ser explicada pela alta concentração de ácido linoléico, que é menos estável à oxidação que o ácido oléico. Estes resultados estão em concordância com os encontrados por Niklová *et al.*, (2001), que estudaram o efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa dos óleos de girassol e canola. Para o biodiesel de óleo de girassol destilado utilizado na realização deste trabalho, o antioxidante TBHQ apresentou melhores resultados, tanto no teste de oxidação em estufa, por apresentar menor índice de peróxido no decorrer do tempo, como no teste de absorvância específica no UV a 232 e 270 nm, por apresentar menores valores de absorvância com o decorrer do tempo e no teste em Rancimat, por apresentar maior tempo de indução.

Ferrari e Souza, (2009) estudaram a atividade dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ em uma concentração de 5%, no biodiesel de girrasol. O estudo foi acompanhado por análises de índice de peróxido, espectroscopia na região do ultravioleta visível e teste rancimat, onde a ordem de atividade foi BHA < BHT < TBHQ.

A literatura mostra vários estudos relacionados com o uso do BHA, BHT e TBHQ, em biodiesel de soja, verificando a ordem de atividade dos antioxidantes e relacionado a mesma com os fatores que desencadearam esse processo [DOMINGOS *et al*, 2007; TANG *et al*, 2008; DUUN *et al*, 2005; SANNHUEZA *et al*, 2000, KNOTHE, 2007].

### 3.8.4. Antioxidantes Naturais

Dentre os principais antioxidantes fenólicos naturais, encontram-se os tocoferóis e os flavonóides. Os tocoferóis (Figura 3.6), são antioxidantes monofenólicos que ajudam a estabilizar a maioria dos óleos vegetais. São classificados em oito diferentes compostos, pertencendo a duas famílias distintas: os tocóis e os tocotrienóis, tendo como prefixos as letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , dependendo do número e da posição dos grupos metila ligados ao anel aromático. São chamados de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -tocoferóis. sendo que a atividade antioxidante decresce do  $\delta$  para o  $\alpha$ -tocoferol [MELO e GUERRA, 2002].



- $\alpha$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$   
 $\beta$  - tocoferol:  $R_1 = R_3 = CH_3$ ;  $R_2 = H$   
 $\gamma$  - tocoferol:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = R_3 = CH_3$   
 $\delta$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$

**Figura 3.6.** Tocoferóis [SHAHIDI *et al*, 1992].

Kim; Lee e Min, (2007), acompanharam o processo oxidativo do biodiesel de soja aditivado com  $\alpha$ -tocoferol nas concentrações de 0, 250, 500, 1000 e 1500 ppm, durante um período de 6 dias a uma temperatura de 55 °C. Através do índice de peróxido observaram que a medida que a concentração do antioxidante foi aumentando, aumentou também os valores do índice de peróxido, mostrando que o  $\alpha$ -tocoferol em elevadas concentrações tem o papel de pró oxidante, isso possivelmente pela presença de radicais peróxidos e a formação de oxigênio singleto a partir do tocoferol durante o período de armazenamento. Por outro lado Andra's Frohlich; Sigurd Schober (2007), estudaram a adição  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ -tocoferol

variando a concentração de 250 a 2000 mg. Kg<sup>-1</sup> em biodiesel de óleo de fritura, colza, e sebo bovino e determinaram a ordem de atividade através do índice de peróxido como sendo δ>γ>α-tocoferol. Já Barreiros e Davi (2006), destacaram que não era possível prever qual dos tocoferóis quem tem maior atividade. No entanto, estudo cinético realizado *in vitro* demonstrou que o α-tocoferol possui uma constante de velocidade grande (K= 235 ± 50 m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) para transferência do H• para um radical peroxila. Essa constante é ligeiramente superior aos outros tocoferóis: β-tocoferol (K= 166 ± 33 m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) δ-tocoferol (K= 159 ± 42 m<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>) γ-tocoferol (K= 65 ± 13 m<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>).

Tan et al (2001) também realizaram um estudo aplicando a equação de Arrhenius para a avaliação dos parâmetros cinéticos com a evolução oxidativa em 10 diferentes óleos vegetais sem antioxidantes por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em quatro temperaturas isotérmicas diferentes, para todos os óleos vegetais foram calculados a energia de ativação (Ea), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) sendo a variação de 79 a -104 kJ mol<sup>-1</sup>, de 76 a -101 kJ mol<sup>-1</sup> e de -99 a -20 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Nesse estudo o efeito da temperatura sobre a taxa de oxidação lipídica foi determinado pela equação de Arrhenius.

$$\ln(K) = \ln A - E_a / RT \quad (\text{Eq } -3.1)$$

sendo: K o recíproco de T<sub>0</sub>, A fator pré-exponencial, E<sub>a</sub> energia de ativação (KJ mol<sup>-1</sup>). Os dados cinéticos energia de ativação (E<sub>a</sub>) e fator pré-exponencial (A) foram determinados através de a e b obtidos pela regressão linear de ln (K/T) vs 1/T (K).

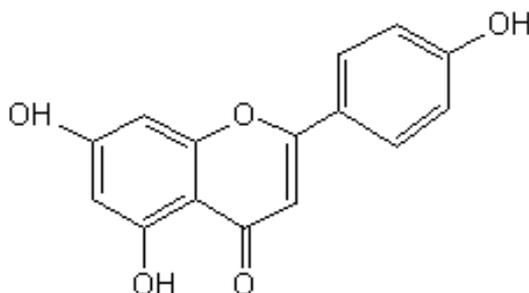
A entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram determinadas através da equação derivada da teoria do complexo ativado (Eq – 3.2), que fornece a regressão linear ln (1/HPOT \*T) vs 1/T (K) e conseqüentemente os valores a e b para a equação Y=ax+b.

$$\ln(K/T) = \ln K_B / h + (S/R) - (H/R)(1/T) \quad (\text{Eq } -3.2)$$

sendo: K<sub>B</sub> constante de Boltzman (1,38065 x 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup>) e h constante de Planck (6,620755 x 10<sup>-24</sup> J.S).

Os flavonóides (Figura 3.7) são antioxidantes polifenólicos, que ocorrem amplamente em células vivas, na forma de glicosídeos, sendo considerados

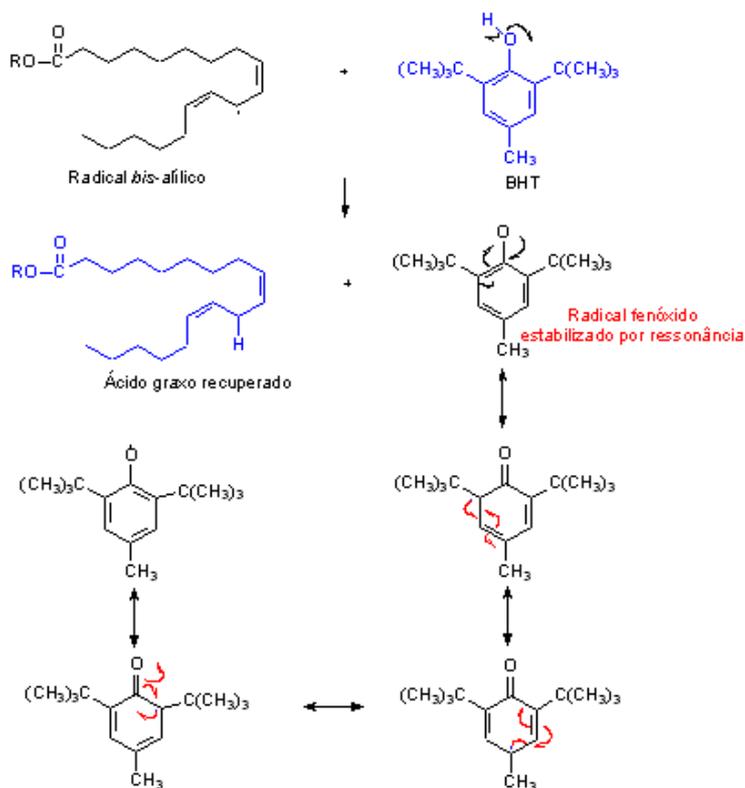
potentes antioxidantes. São aceptores de radicais livres, portanto clivam ligações dos hidroperóxidos e quelam metais pró-oxidantes como Zn, Cu e Fe [SHAHIDI *et al*, 1992]. Podem ser extraídos das mais variadas fontes, por exemplo: casca do *Citrus paradisi*, de onde se extrai o flavonóide naringina, [GIANNUZZO *et al*, 2003]. Num estudo feito por Pereira e Das (1990), foi avaliada a ação antioxidante de vários derivados flavonóides, dos quais a miricetina foi o flavonóide mais eficaz.



**Figura 3.7.** Estrutura do flavonóide.

Antioxidantes como os flavonóides e tocoferóis, apresentam estrutura complexas e suas atividades antioxidantes dependem dos grupos hidroxila presentes em sua estrutura [LITWINIENKO *et al.*, 1999]. Em relação à ação inibidora dos radicais livres, os flavonóides são considerados os mais eficazes [HANASAKI *et al.*, 1993]. Isso mostra que a estrutura do antioxidante é fundamental para a atividade do mesmo (atividade protetora) [LITWINIENKO *et al.*, 1999].

Dentre os vários tipos de antioxidantes sintéticos e naturais, os primários tem sido os mais utilizados no controle da autoxidação. Tratam-se de compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de um átomo de hidrogênio a esta molécula, interrompendo a reação em cadeia, tem sido os mais utilizados no controle do processo da auto-oxidação (Figura 3.8).



**Figura 3.8.** Mecanismo de ação do BHT.

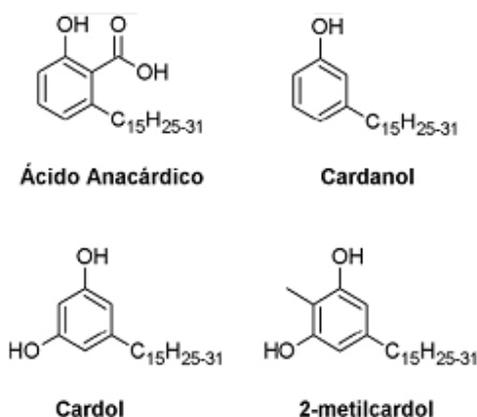
O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres  $R^\bullet$  e  $ROO^\bullet$  com maior facilidade do que o hidrogênio aliílico das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical mais estável ( $A^\bullet$ ) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações em cadeia. Isso mostra como a estrutura do antioxidante é fundamental para a atividade do mesmo (atividade protetora), minimizando os efeitos tóxicos das decomposições oxidativa e termo-oxidativa de ácidos graxos insaturados [LITWINIENKO *et al.*, 1999].

### 3.9. CARDANOL

O Líquido da Castanha do Caju (*LCC*), representa aproximadamente 25% do peso da castanha é considerado um sub-produto do agronegócio do caju, de baixíssimo valor agregado [MAZZETO e LOMONACO 2009].

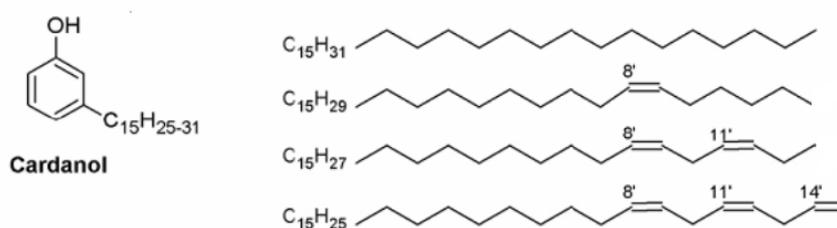
As possibilidades de exploração desta matéria-prima são muitas, porém concentradas em segmentos de baixo valor agregado [MAZZETO e LOMONACO 2009]. No Brasil, o parque industrial do agronegócio do caju é composto por 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio Grande do Norte e 1 no Piauí), todas voltadas à exportação da amêndoa de castanha de caju (*ACC*). Juntas, essas empresas têm capacidade de processar até 360 mil toneladas/ano de castanha, gerando 70 mil toneladas de amêndoas e 45 mil toneladas de *LCC* por ano [MAZZETO e LOMONACO, 2009].

O *LCC* é uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural, cuja composição química principal é ácido anacárdico (1,09-1,75%), cardanol (67,82% - 94,60%), cardol (3,80 - 18,86%) e 2-metil cardol (3,05 - 4,0%) como mostra a Figura 3.9 [TREVISAN *et al*, 2006]. Possui diversas aplicações na química fina, de acordo com a funcionalização dos produtos isolados, [ATANASI *et al*, 2004; MELE *et al*, 2004; CALO *et al*, 2007; LOMANACO *et al* 2009; ATANASI *et al*, 2009 e TREVISAN *et al*, 2006]. Devido a grande quantidade de *LCC* técnico (*LLC* obtido por extração a temperatura de aproximadamente 180 °C) produzido no país e o elevado percentual de cardanol resultante dos processos industriais do *LCC*, tem se buscado agregar valor a esse subproduto. Essa vertente representa a promoção do desenvolvimento sustentável, suportada por uma autonomia tecnológica, pela obtenção de produtos de alto valor agregado aos derivados do mesmo.



**Figura 3.9.** Principais constituintes do LCC [MAZZETO e LOMONACO, 2009].

O Cardanol (Figuras 3.10) é uma mistura de 3-*n*-pentadecilfenol, 3-(*n*-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol, e é o principal componente do LCC técnico [MORAIS, 1994; AMORATI, 2001; MELE *et al*, 2008]. Inicialmente, sem muito valor agregado se comparado à amêndoa, este vem sendo testado como antioxidante para biodiesel, visando com isso manter as propriedades do biocombustível e melhorar as condições sócio-econômicas dos produtores de caju, principalmente da região nordeste que tem os estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte como principais produtores.

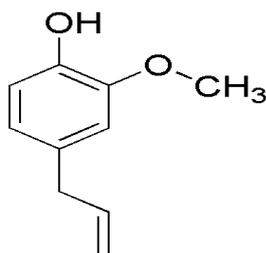


**Figura 3.10.** Representação estrutural dos principais componentes do cardanol [MELE *et al*, 2009]

### 3.10. EUGENOL

Os óleos essenciais vêm apresentando um valor comercial relativamente estável há muitos anos. Os países desenvolvidos importam esses óleos como matéria-prima bruta e lhe agregam valor através da purificação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificação química. Neste último aspecto, os óleos essenciais apresentam uma particularidade importante e pouco explorada no Brasil, desta forma estudos no sentido de agregar valor a essa matéria prima estão sendo realizados por diferentes pesquisadores.

O eugenol (4-allyl-2-methoxyphenol) (Figura 3.11) é constituinte majoritário do óleo essencial da *pimenta dioica lind e caryophyllus aromaticus* (cravo da Índia), espécies encontradas na região sudeste e sul Bahia, sendo esta a principal produtora do Brasil [OLIVEIRA *et al.*, 2007]. O eugenol também é encontrado em algumas espécies de manjeriço [MARROTTI *et al.*, 2005, MAZZAFERA, 2003] e *cróton zehnteeri* conhecida popularmente como canela de cunhã [MORAIS *et al.*, 2006]. Já existe na literatura uma série de trabalhos destacando o seu uso como anestésico [VIDAL *et al.*, 2007], como aromatizante alimentício na forma de anilina, [DAUGSCH e PASTOR, 2005] e, principalmente, como repelente de insetos na sua forma pura ou modificada.



**Figura 3.11.** Estrutura do eugenol.

# ***CAPÍTULO 4***

## 4. METODOLOGIA

Nesse capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises do cardanol, eugenol, óleo de algodão e biodiesel etílico de algodão. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

### 4.1. ISOLAMENTO E PURIFICAÇÃO DO CARDANOL

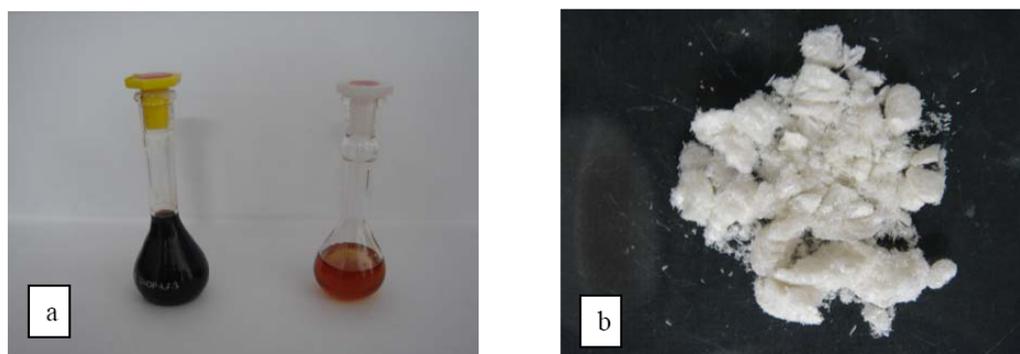
O cardanol foi extraído a partir da dissolução de 10,0 g do Líquido da Castanha de Caju- LLC técnico (Figura 4.1 a ) em uma mistura de 32,0 mL de metanol e 20,0 mL de hidróxido de amônio, que foi mantida sob agitação por 15,0 min. Após a agitação foi feita uma extração com hexano (4,0 x 20,0 mL) e separadas as fases. A fase orgânica foi lavada com 10,0 mL de HCl 5% e 100 mL de água destilada. Carvão ativo (1,0 g) foi acrescentado à fase orgânica e mantido sob agitação por 10 min., em seguida o material foi filtrado com celite (1,5 g). O filtrado foi seco com sulfato de sódio anidro e concentrado para obtenção do cardanol.

O Cardanol foi purificado através de coluna cromatográfica utilizando como adsorvente sílica gel e carvão ativo numa relação de 2:1 (m/m), e como eluente o hexano. As frações coletadas foram analisadas em Cromatografia em Camada Delgada (CCD), sendo descartadas a primeira e a última fração [KUMAR *et al.*, 2002].

### 4.2. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DO CARDANOL

O cardanol insaturado obtido anteriormente (Figura 4.1a), foi submetido a uma hidrogenação catalítica utilizando como catalisador Níquel-Raney com pressão de 4,0 Kg.cm<sup>-2</sup> de gás hidrogênio em uma temperatura de 170 °C por um período de 5 horas [KUMAR *et al.*, 2002]. Esse procedimento foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processo – LDPP do Parque de Desenvolvimento Tecnológico – Padetec na UFC.

O produto formado foi dissolvido em metanol, filtrado e novamente submetido à purificação através de coluna cromatográfica, utilizando como adsorvente sílica gel/carvão ativado numa relação de 2:1 (m/m) e eluente hexano. Com a purificação houve a separação do catalisador e a obtenção do cardanol hidrogenado (Figura 4.1b).



**Figura 4.1.** (a) Líquido da castranha de caju (LCC) e cardanol insaturado, (b) cardanol hidrogenado e cristalizado.

#### 4.3. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DO EUGENOL

O eugenol obtido comercialmente marca K-dente, depois de caracterizado estruturalmente foi submetido a uma hidrogenação catalítica utilizando como catalisador o paládio 1,0 % suportado em carvão ativado com pressão de 2,0 Kg/cm<sup>2</sup> de gás hidrogênio, a temperatura ambiente e sob agitação magnética, por um período de 5 horas. Filtrou-se a solução separando o catalisador e obtendo o eugenol hidrogenado.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA

O óleo de algodão refinado obtido da empresa Campestre, o biodiesel e os antioxidantes cardanol e o cardanol hidrogenado, assim como o eugenol e o eugenol hidrogenado foram caracterizados estruturalmente por: Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  foram obtidos através de um espectrômetro com frequência de 50 MHz e 200 MHz respectivamente, marca VARIAN, modelo GEMINI 300BB, em clorofórmio deuterado.

Alguns parâmetros físico-químicos do óleo e do biodiesel foram determinados conforme descrito a seguir.

Para a determinação do índice de iodo foi aplicada a metodologia oficial preconizada pela A.O.C.S. (AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY), métodos Cd 1 – 25. Os cálculos foram feitos a partir da equação abaixo.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot 1,27}{m} \quad \text{Eq. 4.1}$$

em que: A = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio a 0,1 N gasto na titulação; B= volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco; f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio; 1,27 centiequivalente de iodo; m = massa (g).

#### 4.4.1. Índice de Peróxido (mEq/kg)

Pesou-se 5g das amostras de óleo que foram dissolvidas em 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguida da adição de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio a 60 %. A mistura foi deixada em repouso por exatamente um minuto e, em seguida foram adicionados 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de amido a 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, até o desaparecimento da coloração azulada. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra. Os cálculos foram feitos a partir da equação abaixo:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(B - A) \cdot N \cdot f \cdot 100}{m} \quad \text{Eq. 4.2}$$

em que: A = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio a 0,1 N gasto na titulação; B= volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco; N= normalidade da solução; f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio; m = massa (g).

#### 4.4.2. Índice de Acidez

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1), esta previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, adicionou-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. Os cálculos foram feitos a partir da equação abaixo:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad \text{Eq. 4.3}$$

em que: V = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio; m = massa (g).

#### 4.4.3. Ácidos Graxos Livres

Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. Os cálculos foram feitos a partir da equação abaixo:

$$\text{Ácidos graxos livres} = \frac{V \cdot f \cdot 28,2}{P} \quad \text{Eq. 4.4}$$

em que: V = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f = fator da solução de hidróxido de sódio; P = massa (g).

#### 4.4.4. Índice de Saponificação

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. Os cálculos foram feitos a partir da equação abaixo:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V \cdot f \cdot 28}{P} \quad \text{Eq. 4.5}$$

em que: V = diferença entre os volumes (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f = fator de ácido clorídrico 0,5 N; P = massa (g).

Após a caracterização físico-química, amostra de óleo de algodão foi submetida a um processo de desumidificação em estufa a 105 °C por 15 min, e depois resfriada em dessecador por 20 min.

### 4.5. BIODIESEL DE ALGODÃO

#### 4.5.1. Síntese do Biodiesel

O biodiesel de algodão foi sintetizado por transesterificação do óleo refinado, usando etanol e hidróxido de potássio (KOH) em condições previamente otimizadas.

Para a síntese do biodiesel foi necessária a formação do etóxido de potássio, obtido misturando-se etanol com KOH, na proporção 6:1, até homogeneização, necessitando ser refrigerado durante 24 horas em recipiente fechado e ao abrigo de luz. Após esse tempo, iniciou-se a reação de transesterificação ao gotejar o óleo, com auxílio de um funil de decantação, sobre o etóxido de potássio, com agitação magnética a temperatura ambiente. A mistura reacional foi, então, colocada em outro funil de decantação para separação das

fases. Após repouso observou-se nitidamente duas fases: uma menos densa e clara, rica em ésteres etílicos, e outra mais densa e escura, rica em glicerina. Após repouso, a glicerina foi retirada, ficando apenas o biodiesel. Após a separação, o biodiesel foi lavado com água destilada, para eliminação do catalisador e seco em estufa para eliminar traços de água [FREIRE, 2009].

#### 4.5.2. Determinação da Composição em Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa

A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS), equipado com injetor split, marca SHIMADZU, modelo GCMS-QP2010, com amostrador automático (Figura 4.2). A coluna capilar utilizada foi a Durabond – DB-23 (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi o Hélio, com vazão de  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e volume de injeção de  $1 \mu\text{L}$ . A temperatura do detector MS foi de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pesou-se  $0,05 \text{ g}$  da amostra no recipiente de análise com o auxílio de uma balança analítica com precisão de  $0,0001 \text{ g}$  numa proporção de amostra/solvente de 1:20. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).



**Figura 4.2.** Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas GCMS-QP2010.

### 4.5.3. Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Algodão

A caracterização do biodiesel foi feita de acordo com os subitens 4.4.1, 4.4.2., 4.4.3 e 4.4.

### 4.5.4. Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V(Figura 4.3), na temperatura de 40 °C, conforme ABNT NBR 10441.



**Figura 4.3.** Viscosímetro Cinemático Manual marca Julabo, modelo ME 18V.

## 4.6. ADITIVAÇÃO E ARMAZENAMENTO

O armazenamento do biodiesel foi feito em 4 tanques de aço carbono (Figura 4.4), de 500 mL, estocados a temperatura ambiente e na ausência de luz, durante 6 meses. No tanque 1 armazenou-se a amostra controle (biodiesel de algodão sem antioxidante) B1, no tanque 2 biodiesel de algodão aditivado com 2000 ppm do padrão (BHT) B2, nos tanques 3 e 4 biodiesel de algodão aditivado com 2000 ppm de eugenol hidrogenado e cardanol hidrogenado, respectivamente B3 e B4.



**Figura 4.4.** Tanques de aço carbono para armazenamento das amostras de biodiesel aditivadas e não aditivadas com antioxidantes.

#### 4.7. ACOMPANHAMENTO DA OXIDAÇÃO COM O TEMPO DE ESTOCAGEM

O acompanhamento do processo oxidativo das amostras armazenadas foi realizada de dois em dois meses, por um período de seis meses, sendo a primeira análise feita logo após a aditivação (tempo T<sub>0</sub>). Nessas análises, foram determinados os seguintes parâmetros: índice de iodo, índice de peróxido, índice de acidez e viscosidade, de acordo com as metodologias descritas nos item 4. Além disso as amostras também foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial pressurizada-PDSC, espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis) e PetroOxy, conforme descritos nos itens a seguir.

##### 4.7.1. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

As curvas PDSC das amostras B1, B2, B3 e B4, foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, da TA Instruments DSC Q1000 (Figura 4.5), utilizando duas condições de análise: não

isotérmica (a fim de auxiliar na seleção da temperatura da isoterma) e a análise isoterma (com a finalidade de determinar o tempo de oxidação induzida a altas pressões - HPOIT).

As análises não isotérmicas foram processadas utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio a pressão de 203 psi (aproximadamente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de 10 °C. min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. As análises isotérmicas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura isoterma de 110 °C.



**Figura 4.5.** Calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão.

#### **4.7.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível**

Durante o processo de armazenamento as amostras de biodiesel etílico de algodão, foram avaliadas por espectroscopia na região do ultravioleta visível, a partir de um espectrofotômetro UV/Vis, marca Shimadzu, modelo 2550, com varredura dos espectros de 200 a 600 nm. Todas as amostras foram diluídas na proporção 1:1000 (v/v) biodiesel/ diclorometano.

### 4.7.3. PetroOxy

As análises das amostras foram realizadas no equipamento petrotest 413 (Figura 4.6), adicionando 5,0 mL da amostra a temperatura ambiente e pressurizado com atmosfera de oxigênio a 101,5 psi (aproximadamente a 700 kPa), após a adição da amostra elevou-se a temperatura até 110 °C e uma pressão máxima que varia de acordo com a natureza da amostra.



Figura 4.6. Equipamento petrotest 413.

### 4.8. ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético da variação do processo oxidativo em função da temperatura do biodiesel de algodão foi realizado nas mesmas condições descritas no item 4.7.1, mudando apenas os valores das temperaturas isotérmicas para: 85, 90, 95 e 100 °C.

# ***CAPÍTULO 5***

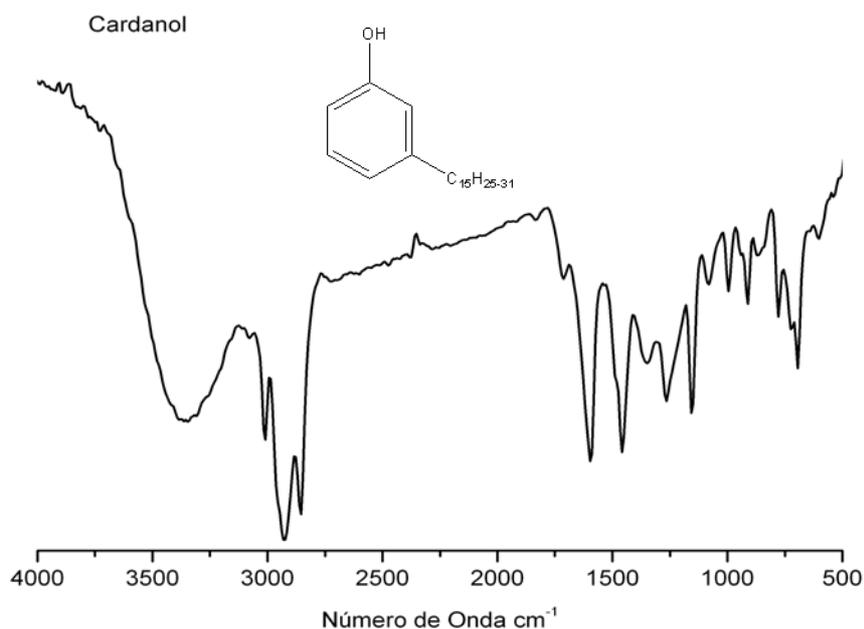
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas com cardanol, eugenol, óleo de algodão, e biodiesel de algodão.

### 5.1. CARDANOL - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 5.1.1. Espectroscopia de IV

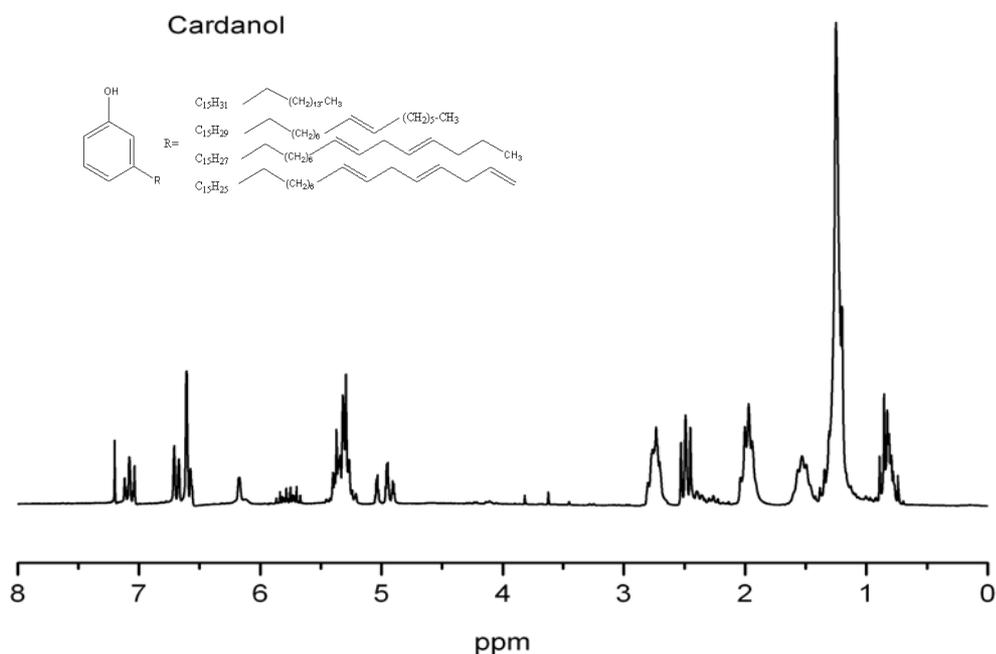
O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o cardanol (Figura 5.1) apresentou as seguintes absorções: uma banda larga referente ao estiramento O-H em  $3350\text{ cm}^{-1}$ , estiramento em  $3016\text{ cm}^{-1}$  referente a =C-H, deformação axial C-H em  $2910\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{CH}_2$ , deformação axial C-H em  $2850\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{CH}_3$ , deformação axial C=C ao longo do eixo em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , em  $1600$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  estiramento C=C de aromático e em  $780$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  deformação C=C do anel aromático [SOUSA *et al.*, 2009].



**Figura 5.1.** Espectro na região do infravermelho do cardanol.

### 5.1.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

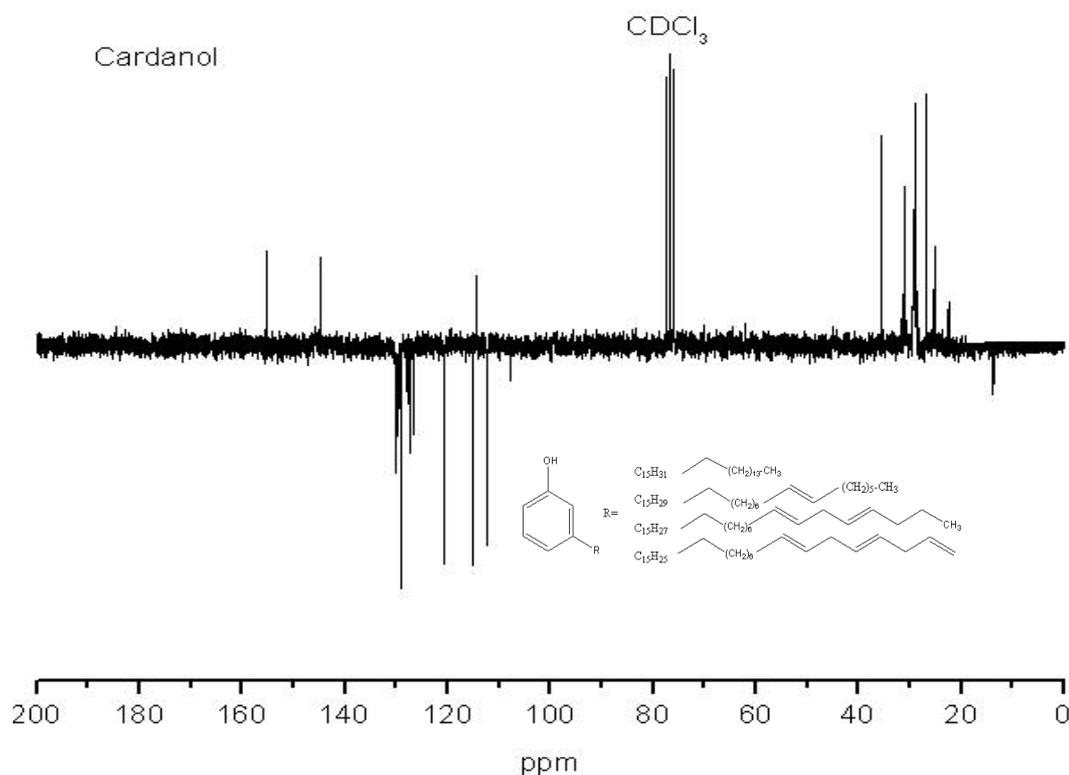
O cardanol que é uma mistura foi caracterizado também através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.2), onde se observa em 0,9 ppm um tripleto referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,2 e 1,6 um multipletto referente aos diversos grupos metilênicos da cadeia lateral. Entre 1,8 e 2,0 ppm sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática; em 2,5 ppm um sinal referente aos prótons metilênicos ligados ao anel aromático; em 2,7 ppm um multipletto referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos, em 4,9 ppm sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila, entre 5,0 e 6,4 ppm multipletto referente ao deslocamento químico dos hidrogênios pertencentes aos grupos CH ( $\text{sp}^2$ ) da cadeia alifática e entre 6,5 e 7,2 ppm multipletto atribuído ao deslocamento químico dos hidrogênios do anel aromático [SOUSA *et al*, 2009].



**Figura 5.2.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cardanol.

### 5.1.3. Espectroscopia RMN <sup>13</sup>C

A estrutura do cardanol foi confirmada através da análise do espectro de RMN <sup>13</sup>C utilizando a técnica APT, adotando amplitude positiva para os grupos CH<sub>2</sub> e C e negativa para os grupos CH<sub>3</sub> e CH (Figura 5.3), onde o mesmo mostra em 15 ppm um sinal referente ao carbono pertencente ao grupo metila da cadeia alifática, um sinal em 20 ppm referente ao carbono do grupo metileno ligado ao grupo metil, entre 22 e 30 ppm vários sinais referentes aos grupos metilenos do meio da cadeia, em 32 ppm um sinal do carbono do grupo metileno ligado ao anel aromático. Sinais em 109, 112, 115, 121 e 129 ppm referentes aos carbonos do anel aromático. Em 113 ppm sinal atribuído ao carbono do grupo CH<sub>2</sub> terminal da cadeia do isômero C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>, em 127 e 132 ppm sinais referentes aos carbonos dos grupos CH ligados a dupla ligação da cadeia, em 148 ppm sinal carbono não hidrogenado quaternário ligado a cadeia alifática e em 158 um sinal referente ao carbono não hidrogenado aromático oxigenado [SOUSA *et al.*, 2009].

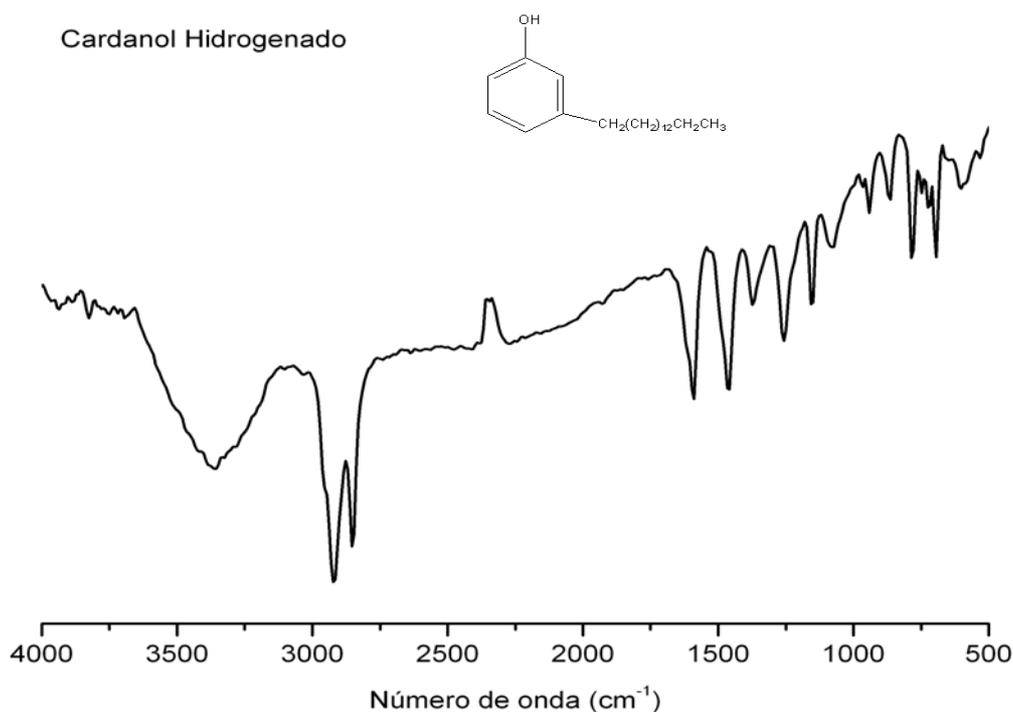


**Figura 5.3.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C-APT do cardanol (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

## 5.2. CARDANOL HIDROGENADO – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 5.2.1. Espectroscopia de IV

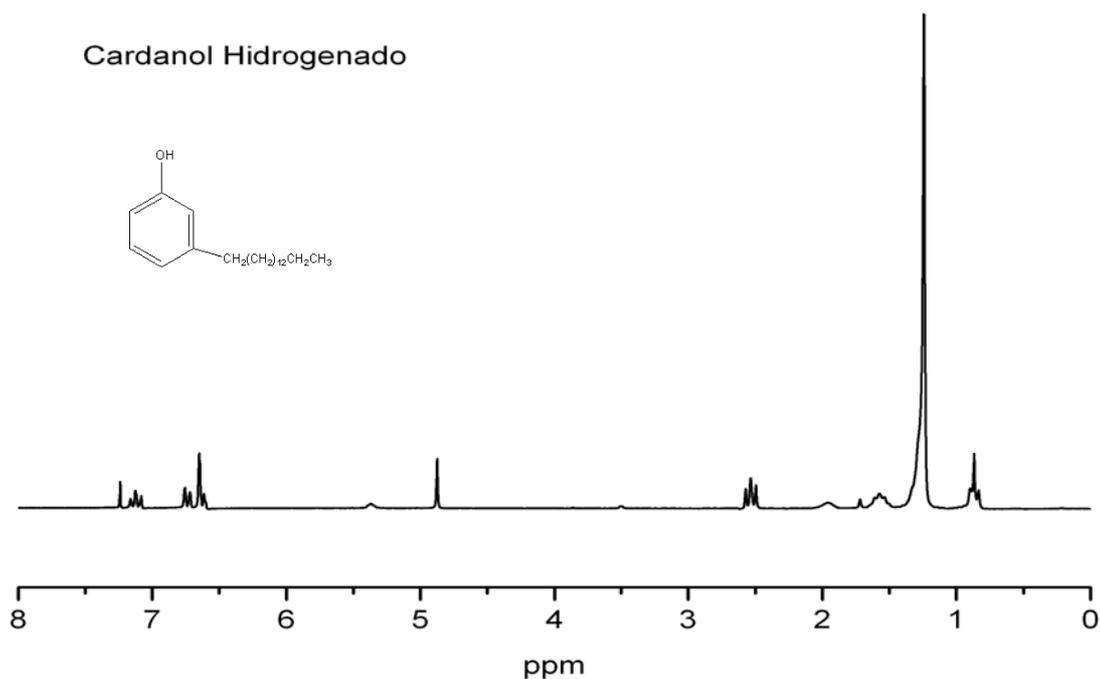
O processo de hidrogenação do cardanol foi observado através da espectroscopia na região do infravermelho (Figura 5.4), onde o mesmo não apresentou a banda de absorção em  $1650\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $=\text{CH-sp}^2$  e uma diminuição acentuada na intensidade da banda de absorção referente à deformação axial  $\text{C}=\text{C}$  ao longo do eixo em  $1650\text{ cm}^{-1}$  característica da presença de dupla ligação de alceno, mantendo as demais absorções semelhantes as encontrada no cardanol (Figura 5.1). Indicando desta forma a ocorrência da hidrogenação em grande parte do cardanol [SOUSA *et al*, 2009].



**Figura 5.4.** Espectro na região do infravermelho do cardanol hidrogenado.

### 5.2.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

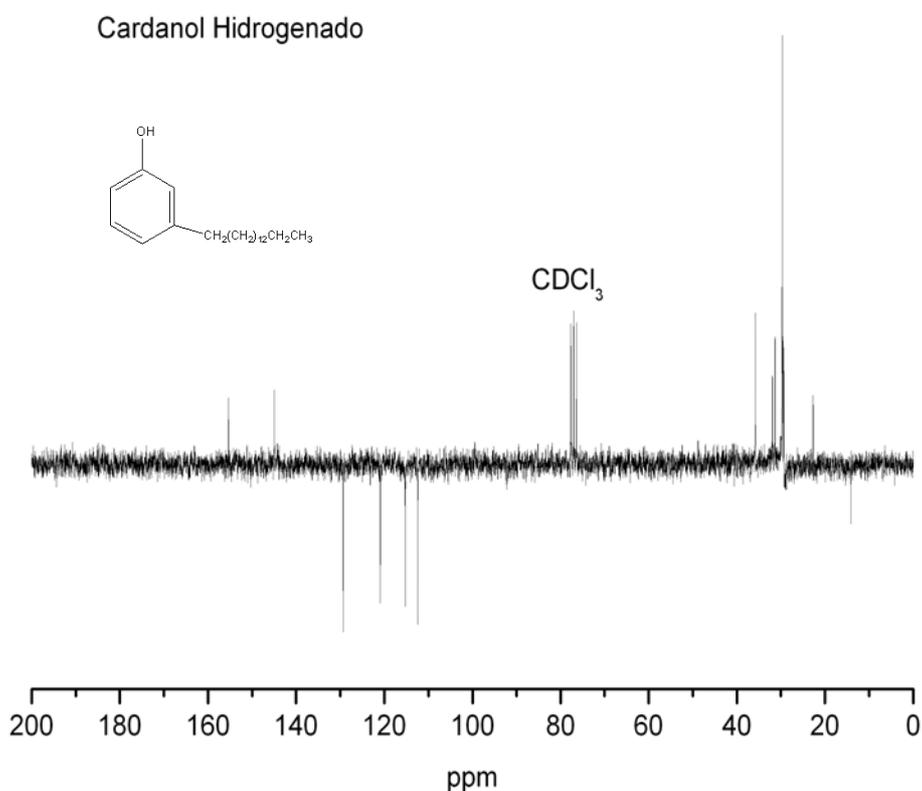
O processo de hidrogenação do cardanol foi confirmado através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.5), onde se observa o desaparecimento do sinal entre 1,8 e 2,0 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática, em 2,7 ppm multiplete referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos, assim como o desaparecimento dos sinais entre 5,0 e 6,4 ppm referentes aos hidrogênios dos grupos CH ( $\text{sp}^2$ ) da cadeia alifática. Tendo como consequência o aumento dos sinais referentes aos hidrogênios pertencente aos grupos metilênicos entre 1,2 e 1,6 ppm, mantendo as demais absorções iguais tanto para o cardanol como para o cardanol hidrogenado [SOUSA *et al.*, 2009].



**Figura 5.5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cardanol hidrogenado.

### 5.2.3. Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

Os dados do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cardanol hidrogenado foram confirmados através do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  técnica – APT (Figura 5.6), com as mesmas condições adotadas anteriormente. O referido espectro mostra o desaparecimento do sinal em 113 ppm referente ao carbono do grupo  $\text{CH}_2\text{-sp}^2$  terminal da cadeia do isômero  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}$ , assim como o desaparecimento dos sinais referentes aos carbonos pertencentes aos grupos CH em 109, 127 e 132 ppm, tendo como consequência um aumento dos grupos  $\text{CH}_2$  do meio da cadeia entre 22 e 30 ppm, mantendo as demais absorções tanto para o cardanol como para o cardanol hidrogenado [SOUSA *et al*, 2009].

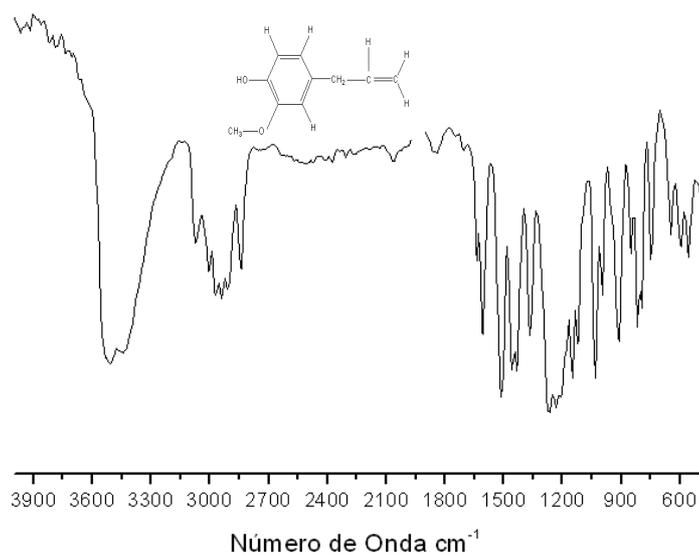


**Figura 5.6.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - ATP do cardanol hidrogenado (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.3. EUGENOL – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 5.3.1. Espectroscopia de IV

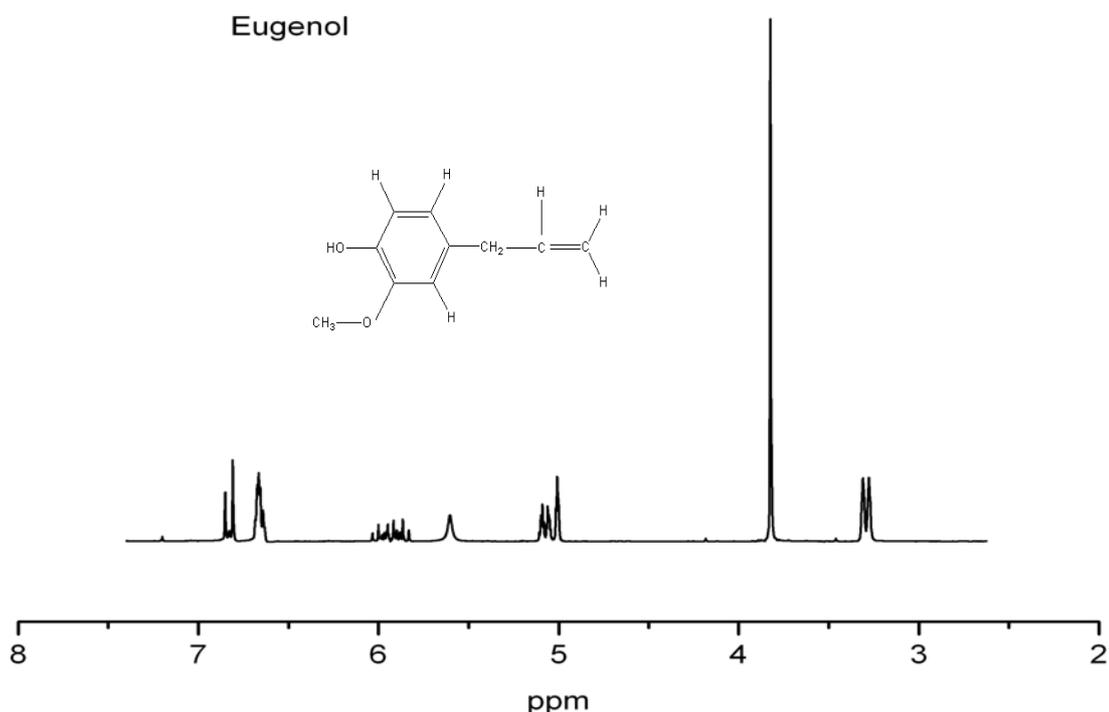
O espectro de infravermelho do eugenol (Figura 5.7) apresenta as seguintes bandas de absorção: uma banda larga referente ao estiramento O-H em  $3350\text{ cm}^{-1}$ , estiramento em  $3070\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo =C-H, bandas na região de  $2950$  e  $2980\text{ cm}^{-1}$  referentes a deformação axial do grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , em  $1640\text{ cm}^{-1}$  deformação axial fraca referente ao grupo C=C do alceno, em  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  deformação axial C=C do anel aromático, em  $1242\text{ cm}^{-1}$  deformação axial fora do plano C-O-C do grupo metoxílico, em  $1033\text{ cm}^{-1}$  banda referente ao grupo C-H aromático e em  $750\text{ cm}^{-1}$  deformação angular fora do plano referente ao grupo C-H do anel aromático [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.7.** Espectro na região do infravermelho do eugenol.

### 5.3.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

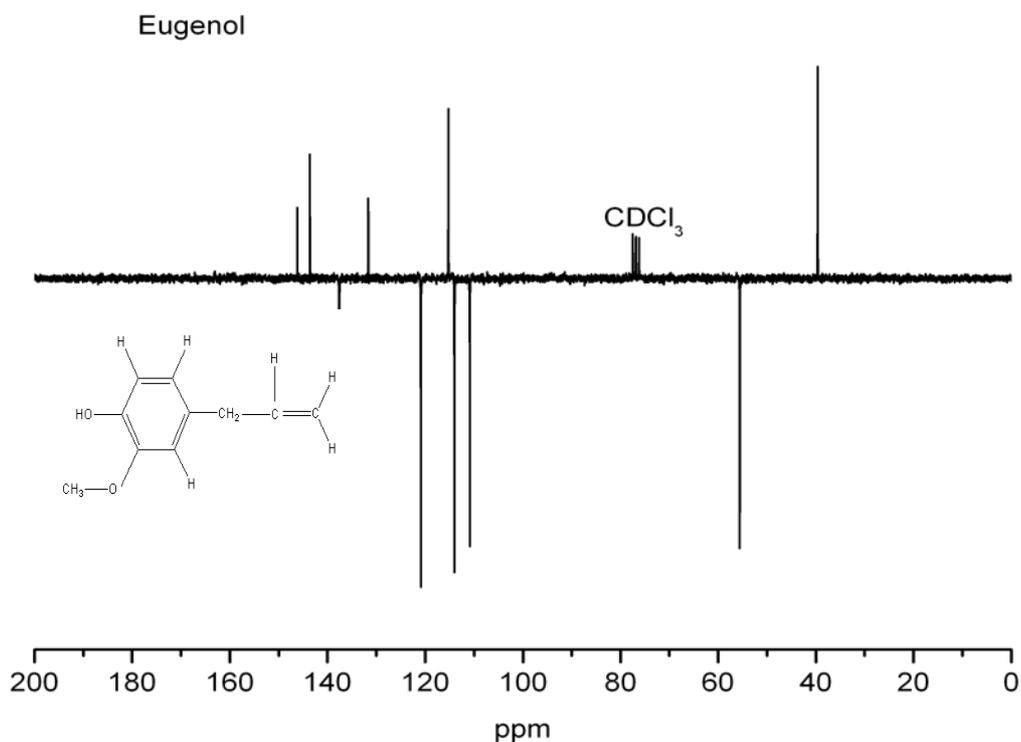
O eugenol também foi caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.8). O espectro apresentou os seguintes sinais: um dubleto em 3,3 ppm pertencente aos hidrogênios do grupo metileno ligado ao anel aromático, um singleto em 3,8 ppm referente aos hidrogênios metoxílicos, um multiplete entre 5,0 e 5,2 ppm pertencente aos hidrogênios do grupo metileno da cadeia lateral, um sinal em 5,6 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila, um multiplete entre 5,8 e 6,1 ppm atribuído aos hidrogênios da ligação dupla da cadeia lateral e entre 6,6 e 6,9 ppm um multiplete referente aos hidrogênios do anel aromático [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do eugenol.

### 5.3.3. Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

A análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do eugenol utilizando a técnica APT, adotando amplitude positiva para os grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{C}$  e negativa para os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$  como descrito anteriormente (Figura 5.9), mostrou um sinal em 40 ppm, um sinal referente ao carbono metilênico ligado ao anel aromático. Em 58 ppm um sinal atribuído ao grupo metoxila, em 113 ppm um sinal compatível ao grupo metileno terminal da cadeia lateral. Entre 110 e 124 ppm observou sinais atribuídos aos  $\text{CH}$  aromáticos, em 130 ppm, um sinal referente ao carbono do grupo metino da dupla ligação exocíclica e na região entre 127 e 140 ppm três sinais atribuídos a aromáticos não hidrogenados [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].

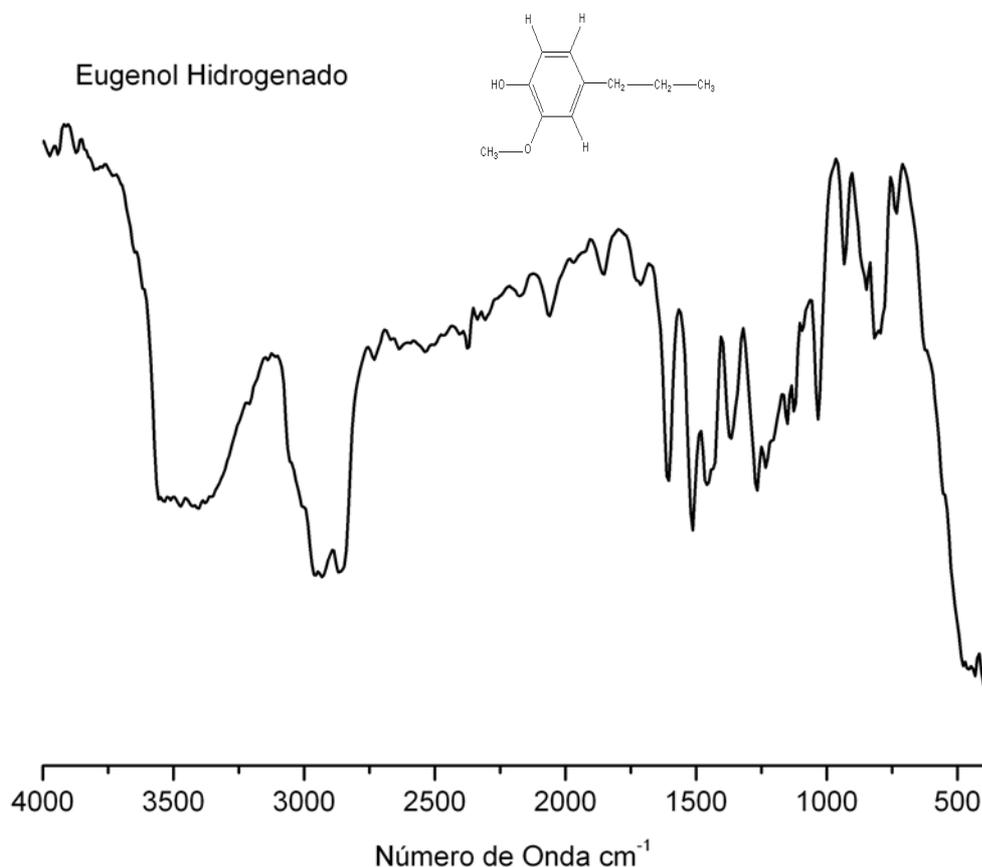


**Figura 5.9.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  – ATP do eugenol (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 5.4. EUGENOL HIDROGENADO – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 5.4.1. Espectroscopia de IV

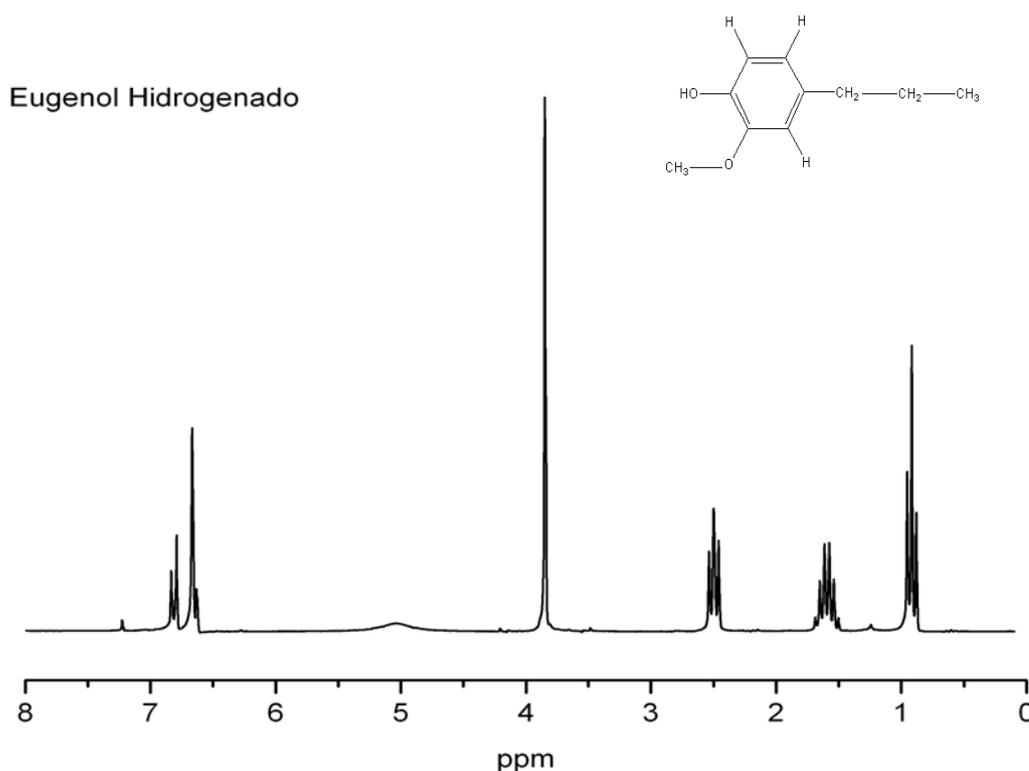
O processo de hidrogenação do eugenol foi observado através da espectroscopia na região do infravermelho (Figura 5.10). Para tanto observou-se a ausência das seguintes absorções: estiramento em  $3040\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $=\text{C}-\text{H}$  e em  $1640\text{ cm}^{-1}$  de deformação axial fora do plano fraca, referente a  $\text{C}=\text{C}$ , bandas características da presença de ligações duplas de alceno, mantendo as demais absorções semelhantes as encontradas no eugenol (Figura 5.7).



**Figura 5.10.** Espectro na região do infravermelho do eugenol hidrogenado.

### 5.4.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

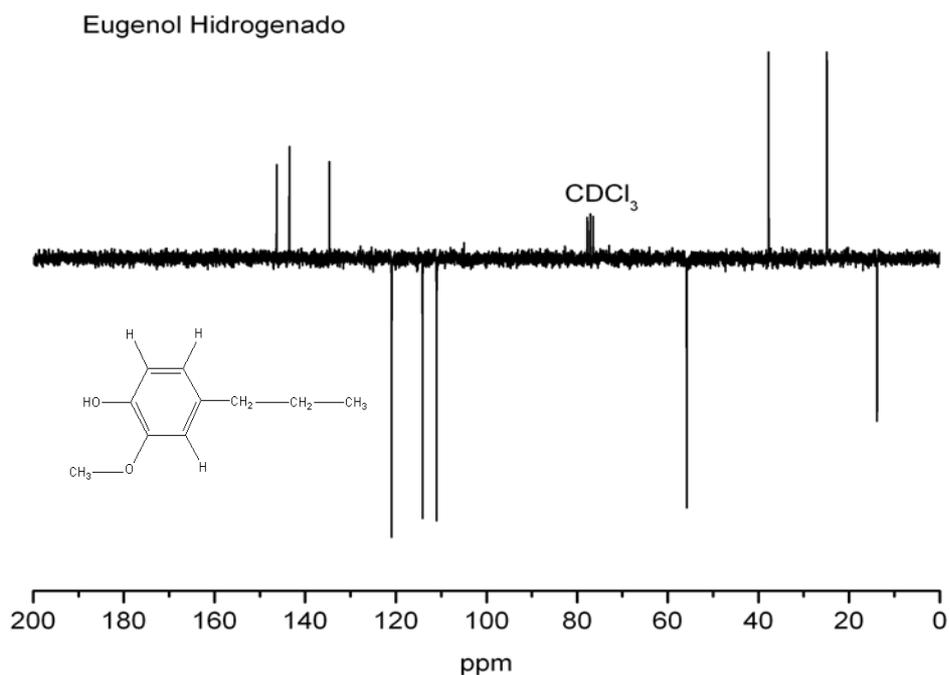
A reação de hidrogenação do eugenol foi confirmada através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.11), onde verificou-se o desaparecimento dos sinais na região entre 5,0 e 5,2 ppm atribuídos a hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\text{sp}^2$ ) da cadeia lateral, além do multipletto entre 5,8 e 6,1 ppm referente ao grupo  $\text{CH}$  ( $\text{sp}^2$ ) também da cadeia lateral. No mesmo espectro observou-se o surgimento de sinais em 1,0 ppm aproximadamente, tripleto referente aos hidrogênios do grupo metílico, ausente no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do eugenol (Figura 5.8), além de um sexteto em 1,8 ppm referente ao grupo  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.11.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do eugenol hidrogenado.

### 5.4.3. Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

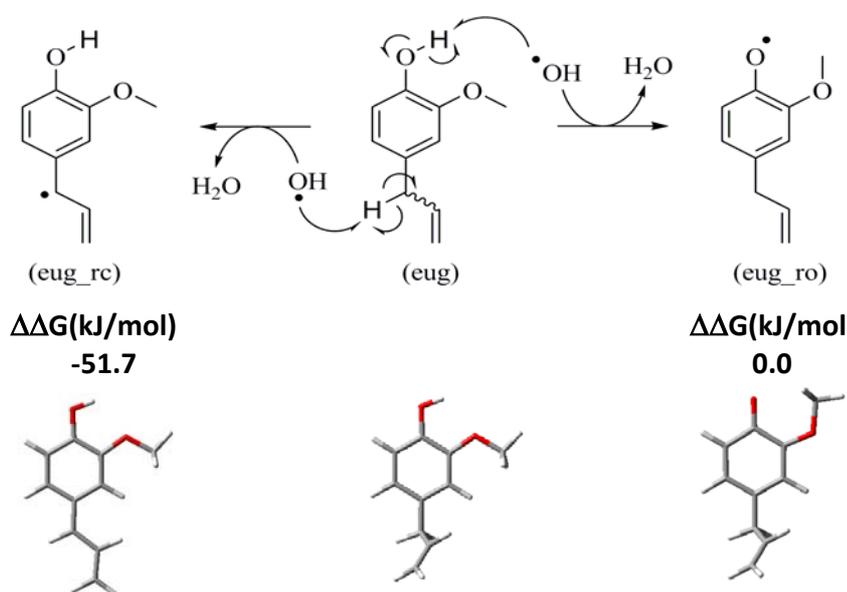
O espectro RMN  $^{13}\text{C}$  técnica APT (Figura 5.12), adotando as mesmas especificações usadas anteriormente para o eugenol; confirmou os dados obtidos para o RMN  $^1\text{H}$  do eugenol hidrogenado. Comparando os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do eugenol e do eugenol hidrogenado observou-se a ausência do sinal em 130 ppm referente ao carbono do grupo metino da ligação dupla, bem como do sinal em 113 ppm referente ao carbono CH ( $\text{sp}^2$ ); sugerindo que os sinal em 23 ppm é atribuído a presença de um carbono metileno ( $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ ) e em 12 ppm um sinal referente ao deslocamento químico de carbono metílico [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.12.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - APT do eugenol hidrogenado (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

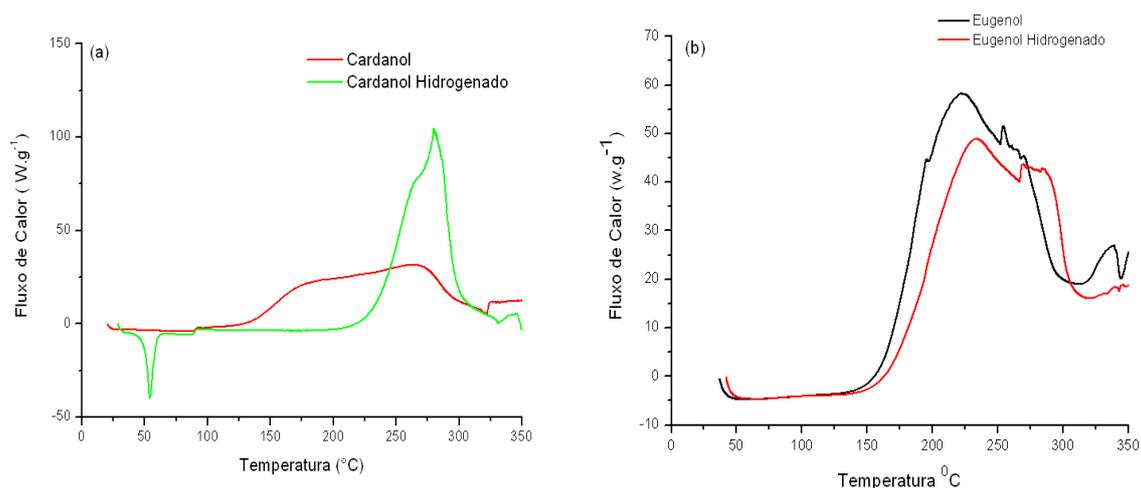
## 5.5. HIDROGENAÇÃO DO CARDANOL E EUGENOL

Como o cardanol e o eugenol apresentam insaturações nas suas estruturas moleculares, que podem funcionar como sítios de oxidação, quando os mesmos forem usados como antioxidantes no biodiesel, fez-se necessário a eliminação das insaturações através do processo de hidrogenação. Os resultados dos cálculos teóricos a partir da estrutura do eugenol mostram um processo menos espontâneo, ou seja a necessidade de uma quantidade de energia para retirada do hidrogênio da hidroxilica fenólica para a formação do radical fenox, que posteriormente seria estabilizado por ressonância, tendo assim a função de antioxidante no controle do processo oxidativo do biodiesel de algodão [ $\Delta\Delta G(\text{KJ/mol} = 0,0)$ ]. Já a possibilidade de formação do radical devido à retirada do hidrogênio terciário da cadeia lateral do eugenol é muito mais espontânea [ $\Delta\Delta G(\text{KJ/mol} = -51,7)$ ], tendo com isso o eugenol uma possibilidade de agir como pró-oxidante no meio, justificando assim o processo de hidrogenação, Figura 5.13.



**Figura 5.13.** Cálculo teórico utilizando o método AM1 e Gaussian 03 para as possibilidades de formações de radicais a partir do eugenol.

Os resultados de PDSC não isotérmico (Figura 5.14 a) demonstraram que o cardanol hidrogenado apresentou uma temperatura inicial de vaporização (onset) (207,80 °C) muito maior do que o cardanol (112,76 °C). Este fato pode estar associado ao processo de hidrogenação da cadeia alifática, o qual elimina as insaturações ( $C_{15}H_{25-31}$ ) do cardanol, isomeriza-se suas posições alílicas e bis-alílicas e, conseqüentemente, as configurações *cis*, aumentando assim as interações intermoleculares devido às forças de Van der Waal. Já o eugenol passou de 160 °C para 175 °C no eugenol hidrogenado (Figura 5.14 b). A menor variação da temperatura de vaporização do eugenol após a hidrogenação quando comparado a do cardanol, pode ser atribuída à presença de um únca insaturação na cadeia lateral ligada ao anel ( $-CH_2-CH_2=CH_2$ ) do eugenol. Comparando ao BHT, que vaporiza a 199 °C.

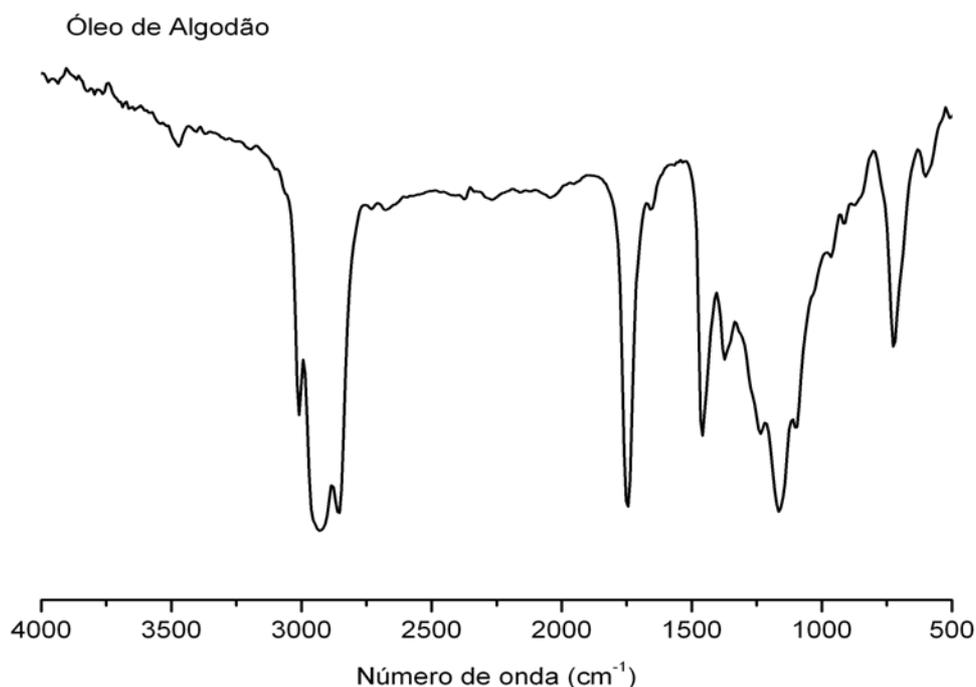


**Figura 5.14.** (a) Curvas não isotérmicas do Cardanol e cardanol hidrogenado e (b) do eugenol e eugenol hidrogenado.

## 5.6. ÓLEO DE ALGODÃO - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 5.6.1. Espectroscopia de IV

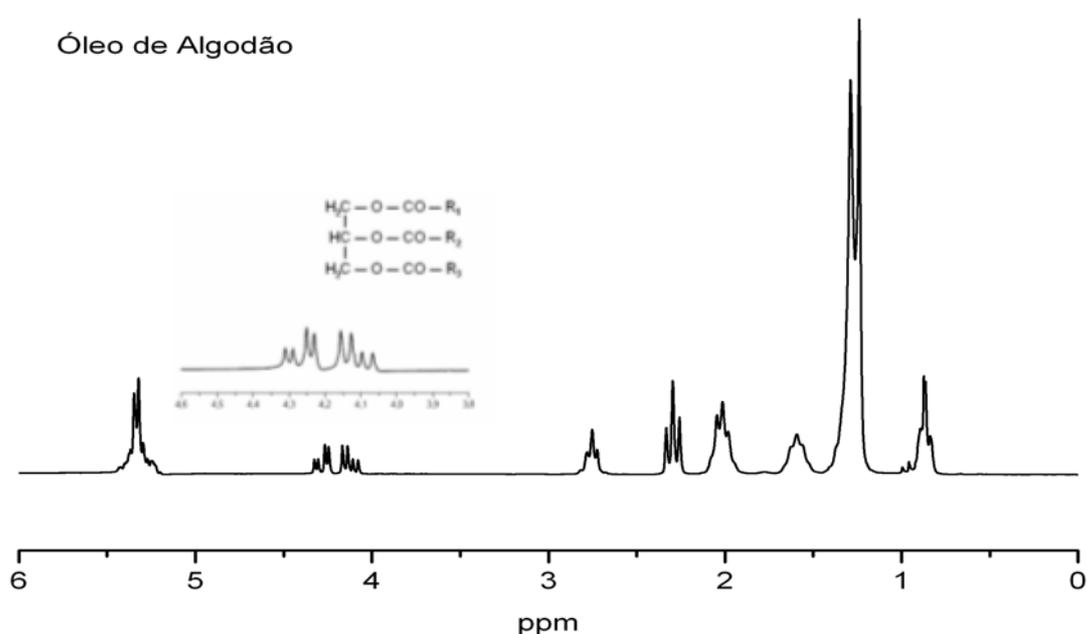
A caracterização do óleo de algodão, por espectroscopia na região do infravermelho apresentou os seguintes sinais (Figura 5.15): acima  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação axial de CH ( $\text{sp}^2$ ), deformação axial de CH ( $\text{sp}^3$ ) em  $2930\text{ cm}^{-1}$  assimétrica e  $2855\text{ cm}^{-1}$  simétrica, deformação axial da carbonila (C=O) em  $1745\text{ cm}^{-1}$  e em  $1160\text{ cm}^{-1}$  deformação axial característica de C-O-C [SILVERSTEIN, R; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.15.** Espectro de absorção no infravermelho, na região de  $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ , do óleo de algodão.

### 5.6.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

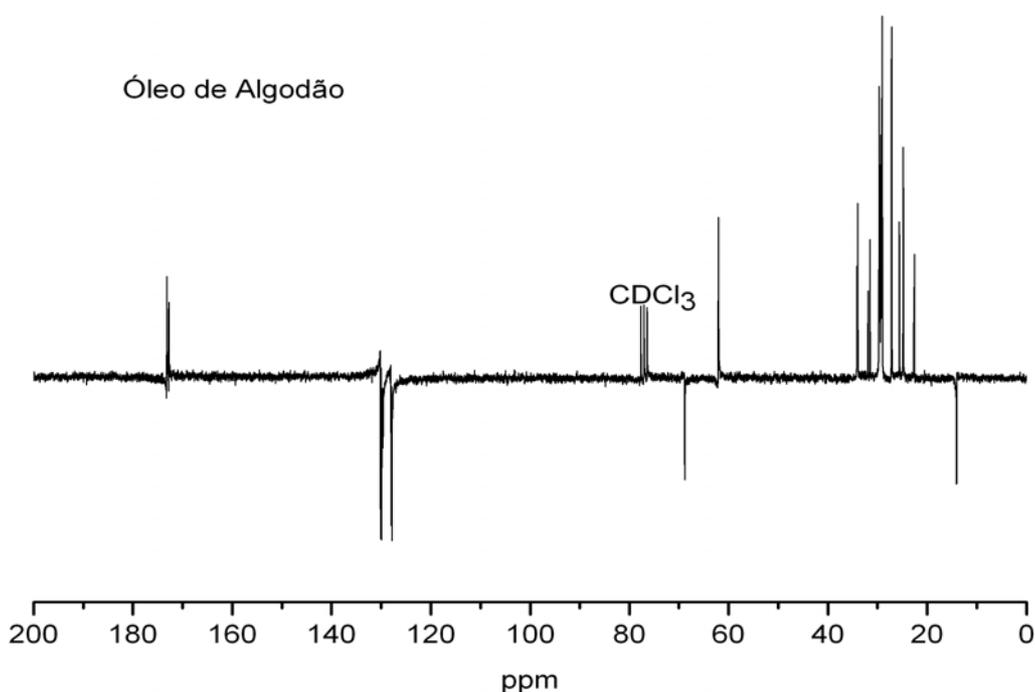
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de algodão (Figura 5.16) mostra sinais característicos dos triacilglicerídeos, no intervalo de 4,0 a 4,4 ppm, representados por dois duplo dubleto correspondentes aos hidrogênios do grupo  $\text{H}_2\text{C}$  do glicerol. Próximo a 5,3 ppm, correspondente aos multipletes atribuídos ao hidrogênio  $\text{HC}$  do glicerol e aos hidrogênios dos carbonos olefínicos dos triacilglicerídeos. O tripleto próximo a 0,9 ppm corresponde aos hidrogênios do  $\text{H}_3\text{C}$ - terminais das cadeias dos triacilglicerídeos. Observam-se ainda os sinais dos hidrogênios de  $-\text{CH}_2-$  da cadeia hidrocarbônica em 1,3 ppm, os hidrogênios dos grupos metilênicos  $-\text{CH}_2-$  nos carbonos  $\alpha$  à carbonila em 2,3 ppm e os hidrogênios metilênicos  $-\text{CH}_2-$   $\text{C}=\text{C}$  vizinhos aos carbonos insaturados da cadeia linear próximos a 2 ppm [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de algodão.

### 5.6.3. Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  técnica APT do óleo de algodão obtido nas mesmas condições dos espectros anteriores (Figura 5.17), evidencia a presença dos sinais característicos dos triacilglicerídeos nas posições 62 e 69 ppm, correspondentes aos carbonos dos grupos metileno e metino ( $\text{H}_2\text{C}$  e  $\text{CH}$ ) do glicerol. Observam-se ainda sinais em 171 ppm referente ao carbono da carbonila  $\text{C}=\text{O}$ , um multiplete entre 24 e 27 ppm aproximadamente, correspondente aos carbonos dos grupos metilênicos do glicerol ( $\text{H}_2\text{C}$ ) e um sinal em 21 ppm pertencente ao grupo metila ( $\text{H}_3\text{C}$ ) terminal da cadeia linear do triacilglicerídeos. Os demais sinais são pertencentes aos grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia hidrocarbônica [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].



**Figura 5.17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - ATP do óleo de algodão (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 5.7. ÓLEO DE ALGODÃO - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As características físico-químicas do óleo influenciam a reação de transesterificação. O óleo utilizado na síntese do biodiesel apresentou um índice de acidez inferior a  $2,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  não necessitando neste caso de neutralização, já que um 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). As propriedades físico-químicas do óleo de algodão estão apresentadas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Caracterizações físico-químicas do óleo de algodão

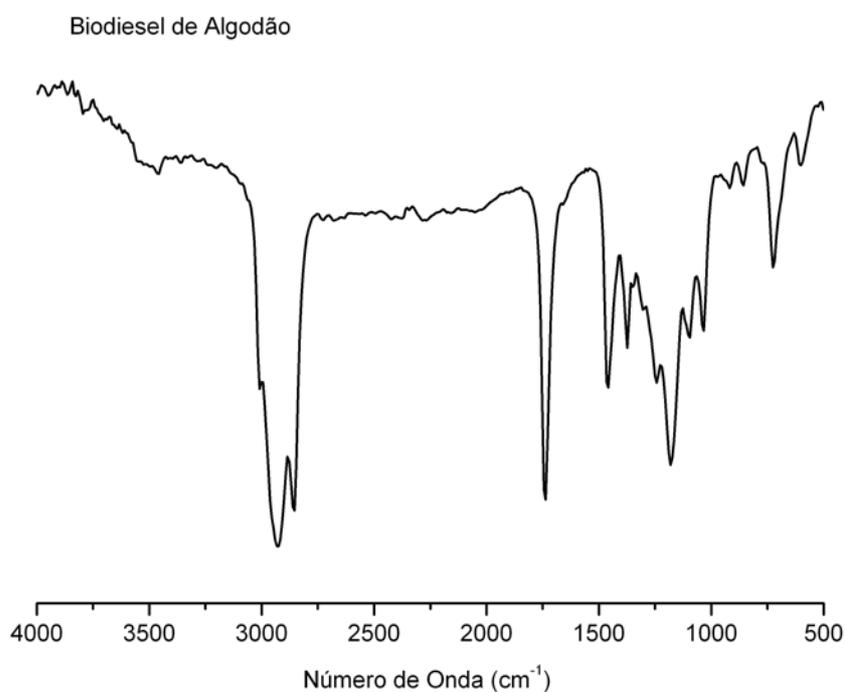
Parâmetro	Óleo de Algodão	Unidade	Limite (ANP)
Índice de Iodo	117,2	$\text{gl}_2/100\text{g}$	99 - 119
Índice de Peróxido	0,0	meq/kg	< 10,0
Índice de Acidez	0,03	$\text{mg KOH.g}^{-1}$	< 0,03
Ác. graxos Livres	14,0	%	anotar
Índice de Saponificação	192,1	%	189 - 198

## 5.8. BODIESEL ETÍLICO DE ALGODÃO - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 5.8.1. Espectroscopia de IV

A caracterização estrutural do biodiesel de algodão, por espectroscopia na região do infravermelho apresentou as seguintes bandas de absorção (Figura 5.18): uma banda de deformação axial de CH ( $\text{sp}^2$ ) acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , deformação axial de CH ( $\text{sp}^3$ ) em  $2930 \text{ cm}^{-1}$  assimétrica e  $2855 \text{ cm}^{-1}$  simétrica e

em  $1160\text{ cm}^{-1}$  deformação axial característica de C-O-C. Observaram-se as mesmas absorções para o óleo (Figura 5.15), ocorrendo apenas um deslocamento da deformação axial referente a carbonila (C=O) de  $1745$  para  $1735\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido a carbonila do éster apresentar uma menor constante de força em virtude da maior coplanaridade dos elétrons não compartilhados do orbital p do oxigênio etoxílico, com os elétrons  $\pi$  da dupla ligação da carbonila, favorecendo a ressonância entres esses elétrons diminuindo assim a constante de força da carbonila [SANTOS et al, 2007].

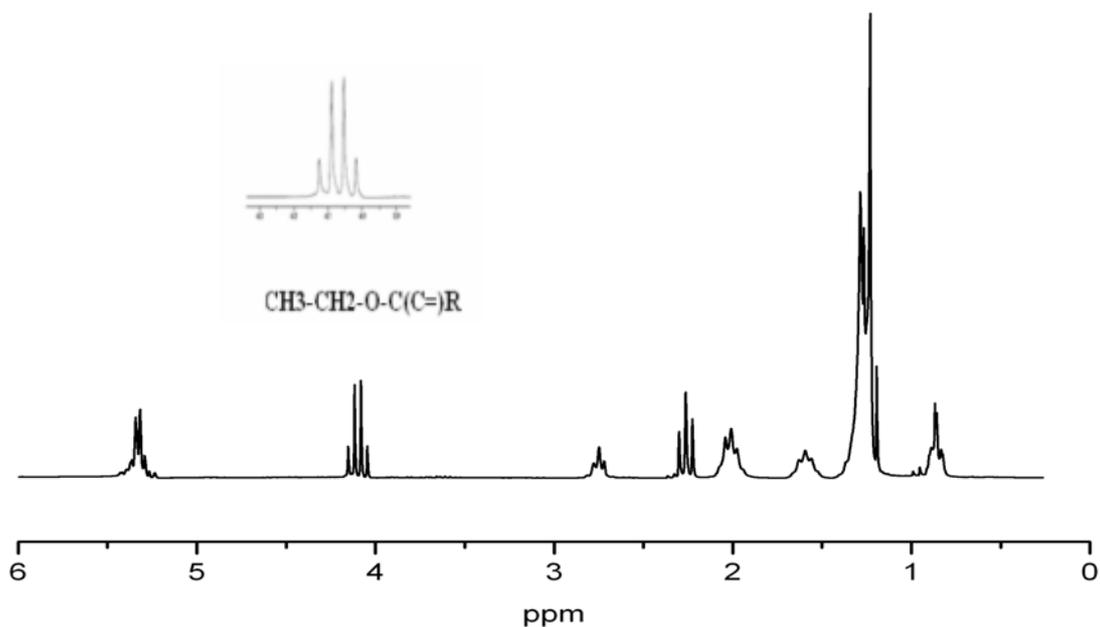


**Figura 5.18.** Espectro na região do infravermelho do biodiesel etílico de algodão.

### 5.8.2. Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.19) confirma o processo de transesterificação do óleo para obtenção do biodiesel etílico, isso devido ao desaparecimento dos sinais das moléculas de triglicerídeos representados pelos dubleto de dubleto na faixa de 4,0 a 4,4 ppm e o aparecimento de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios do grupo metileno da porção alcoólica do éster  $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OC(=O)-R}]$ , mantendo os demais sinais semelhantes tanto no óleo como para o biodiesel [SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J, 2007].

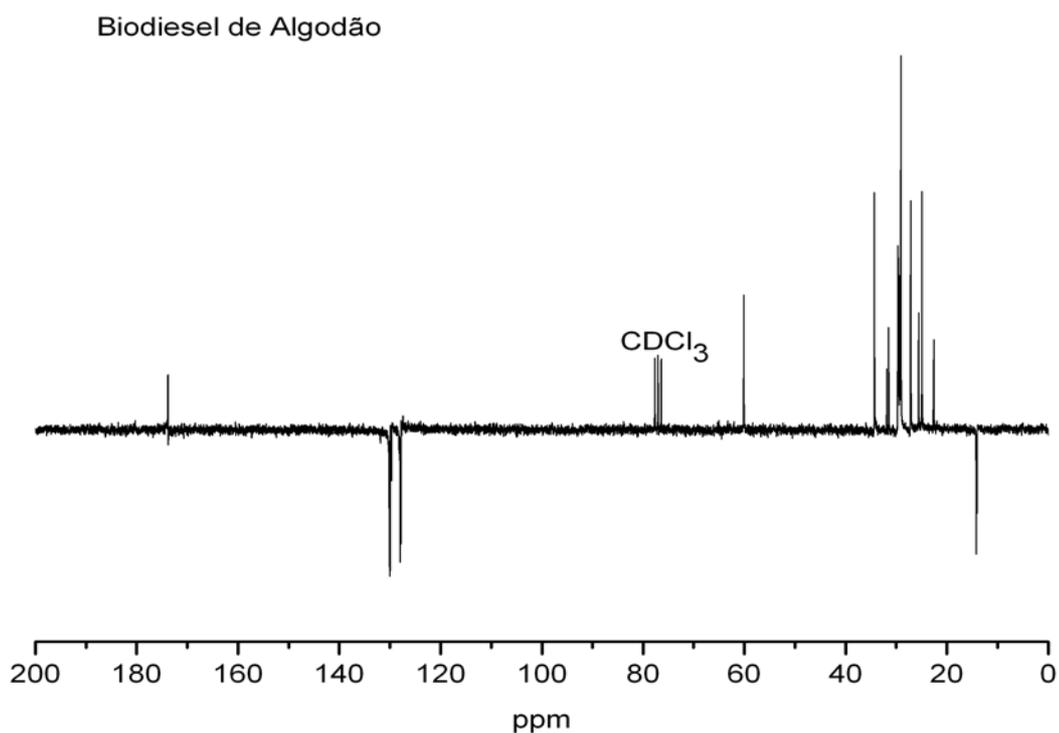
Biodiesel de Algodão



**Figura 5.19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel etílico de algodão.

### 5.8.3. Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

A análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  técnica APT (Figura 5.20), confirma a transesterificação do óleo para obtenção do biodiesel etílico, devido ao desaparecimento dos sinais das moléculas de triglicerídeos nas posições 62 e 69 ppm, correspondentes aos grupos metileno e metino ( $\text{H}_2\text{C}$  e  $\text{CH}$ ) do glicerol e o aparecimento de um sinal em 62 ppm referente ao hidrogênio do grupo metileno da porção alcoólica do éster [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OC}(\text{=O})\text{-R}$ ], mantendo os demais sinais semelhantes tanto para o óleo como para o biodiesel.

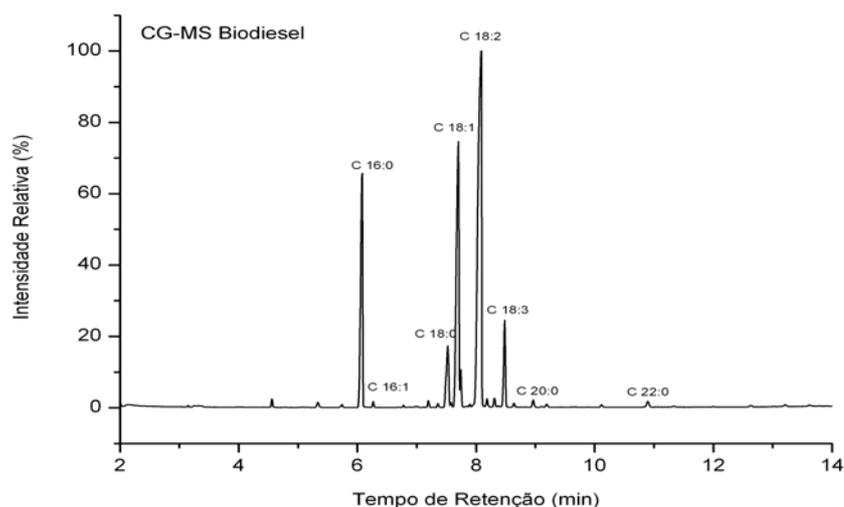


**Figura 5.20.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - ATP do biodiesel etílico de algodão (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.8.4. Cromatografia Gasosa

No cromatograma (Figura 5.21), podem ser observados os picos dos ácidos graxos que compõem o biodiesel de algodão. Os picos apresentam diferentes intensidades e tempos de retenção variando de 6 a 9min (Figura 5.21), sendo todos confirmados através do fragmento dos seus respectivos íons moleculares presentes na biblioteca do detector de massa do equipamento. O pico mais intenso, com tempo de retenção de aproximadamente 8 min pode ser atribuído ao ácido linoléico (C18:2), demonstrando sua predominância em relação aos demais. Além do (C18:2) observa-se a presença dos sinais indicativos dos ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1) e linolênico (C18:3).

Através da composição em ácidos graxos Tabela 5.2, onde se observa um alto percentual de ácidos graxos insaturados, confirma-se a susceptibilidade ao processo oxidativo do biodiesel de algodão, visto que as insaturações são sítios de oxidação, quando o biodiesel é submetido a fatores intrínscos com temperatura e calor, que retiram o átomo de hidrogênio próximo ao carbono insaturado formando assim radicais altamente reativos com o oxigênio, iniciando assim o processo oxidativo.



**Figura 5.21.** Cromatograma do biodiesel etílico de algodão.

**Tabela 5.2.** Composição em ácidos graxos do biodiesel e óleo de algodão

	<b>Ác. Graxos (%)</b>	<b>Valor de Referência Ac. Graxos % (OACS)</b>
<b>Biodiesel</b>	C 16:0 (16,26)	17,0 – 31,0
	C 16:1 (0,20)	0,5 - 2,0
	C 18:0 (5,20)	1,0 - 6,0
	C 18:1 (24,30)	13,0 - 44,0
	C 18: 2 (44,90)	33,0 - 59,0
	C 18:3 (5,40)	1,0 - 6,0
	<b>Óleo de Algodão</b>	

### 5.9. BODIESEL ETÍLICO DE ALGODÃO - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A qualidade do biodiesel foi avaliada através de alguns parâmetros de caracterização, ilustrados na Tabela 5.3, seguindo as normas estabelecidas pelo Regulamento Técnico nº 1/2008, anexo a Resolução 7/2008 da ANP. Os valores citados abaixo encontram-se dentro dos limites permitidos por esta resolução, ratificando o potencial do biodiesel de algodão como combustível.

**Tabela 5.3.** Parâmetros físico-químicos do biodiesel etílico de algodão.

Parâmetro	Biodiesel de Algodão	Unidade	Limite (ANP)
Índice de Iodo	111,27	gl <sub>2</sub> /100g	Anotar
Índice de Peróxido	2,96	meq/kg	Anotar
Índice de Acidez	0,4	mg KOH.g <sup>-1</sup>	Máx 0,50
Ác. graxos Livres	19,9	%	Anotar
Índice de Saponificação	170,8	%	Anotar
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,53	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,0 – 6,0

## 5.10. ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO OXIDATIVO

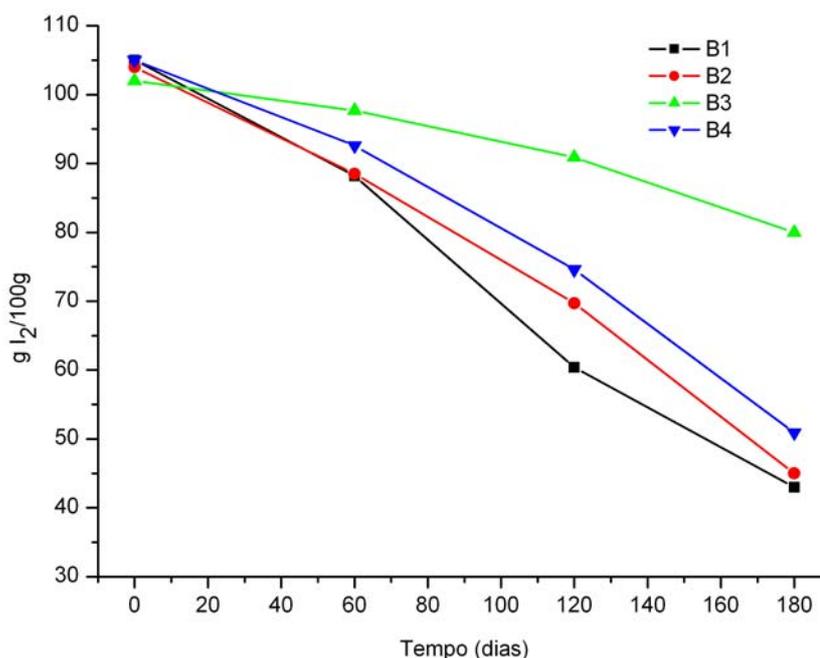
### 5.10.1. Índice de Iodo

Através do índice de iodo (Figura 5.22), acompanhou-se um indicativo do processo oxidativo das amostras B1, B2, B3 e B4 armazenadas no período de 180 dias, isso porque a variação no número das ligações duplas carbono-carbono dos ácidos oléico, linoléico e linolênico do biodiesel podem ser acompanhadas através do índice de iodo (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010).

Os resultados apresentaram aproximadamente o mesmo valor do índice de iodo no tempo T0, ou seja, o mesmo número de insaturações indicando provalmente uma mesma composição percentual em ácidos oléico, linoléico e linolênico para as amostras B1, B2, B3 e B4, dando um indicativo que não ocorreu nenhum processo oxidativo logo após a síntese. Observou-se também um decréscimo mais acentuado no valor do índice de iodo com tempo de estocagem para amostra B1, indicando conseqüentemente uma diminuição no número de

insaturações, provavelmente devido ao processo da autooxidação promovida pelas condições de armazenamento, como temperatura, calor, traços de metais e oxigênio. Com isso, há um rompimento das ligações do hidrogênio do carbono alílico e bis-alílico, formando radicais instáveis que na presença de oxigênio formam peróxidos e hidroperóxidos com conseqüente deslocamento das duplas ligações e formação de dienos conjugados. Os peróxidos e hidroperóxidos, (produtos primários da oxidação) reagem entre si por cisão e/ou rearranjo, ocorrendo o rompimento das ligações duplas dos dienos conjugados (menor energia) e a formação dos compostos secundários da oxidação (aldeídos, cetonas etc), diminuindo assim as insaturações e com isso o índice de iodo.

As amostras B2, B3 e B4 apresentaram uma diminuição muito pequena no valor do índice de iodo durante o armazenamento sendo B2>B4>B3, devido à ação dos antioxidantes fenólicos adicionados às mesmas.



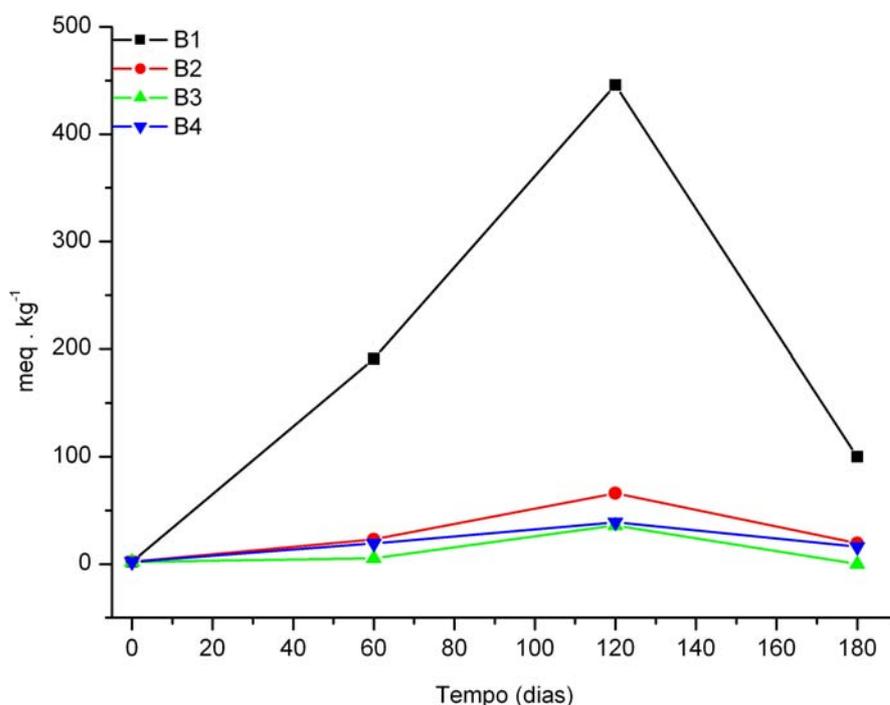
**Figura 5.22.** Valores do índice de iodo para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

### 5.10.2. Índice de Peróxido

Os valores dos índices de peróxidos para as amostras B1, B2, B3 e B4, estão apresentados na Figura 5.23. No tempo T0, praticamente não houve a formação de peróxidos em nenhuma das amostras provavelmente por não ter ocorrido a formação de radicais devido o rompimento da ligação do hidrogênio do carbono insaturado, conseqüentemente não ocorrendo a reação deste radical com o oxigênio e com isso não formando os radicais peróxidos, mantendo desta forma o número de insaturações confirmando assim a não variação no índice de iodo mostrados na Figura 5.22.

Nos tempos T1 e T2 a amostra controle (B1) que não fora acrescida de antioxidantes, apresentou uma maior susceptibilidade ao processo oxidativo com o tempo de armazenagem, a uma temperatura de aproximadamente 30 °C. O valor observado foi superior a 400 meq/kg, após 120 dias de armazenamento, o que é considerado bastante elevado para o biocombustível. Já com 180 dias observou-se uma diminuição no valor de peróxido, fato este que está associado à formação dos produtos secundários do processo oxidativo.

Através da Figura 2.23, observa-se também que o biodiesel acrescido de BHT (B2) apresentou comportamento intermediário em relação a B1 e as demais amostras, indicando uma menor eficiência de tal antioxidante quando comparado ao cardanol hidrogenado (B4) e eugenol hidrogenados (B3) Essa ordem de eficiência BHT < cardanol hidrogenado < eugenol hidrogenado está diretamente relacionada com a ação do antioxidante no processo oxidativo do biodiesel de algodão, tendo ainda o eugenol e o cardanol a vantagem de serem oriundos de fontes naturais de baixo valor agregado.



**Figura 5.23.** Valores do índice de peróxido para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

### 5.10.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível

Por espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível, acompanhou-se também a oxidação das amostras armazenadas durante 180 dias. Isto porque a oxidação dos ácidos graxos insaturados oléico linoléico e linolênico do biodiesel de algodão ocorrem com formação de peróxidos e hidroperóxidos e deslocamento das ligações duplas, com conseqüente formação de dienos conjugados que absorveram em 232 nm. Já os compostos secundários, produto da reação entre peróxidos e hidroperóxidos, absorverem em 270 nm (SILVA; BORGES e FERREIRA, 1999).

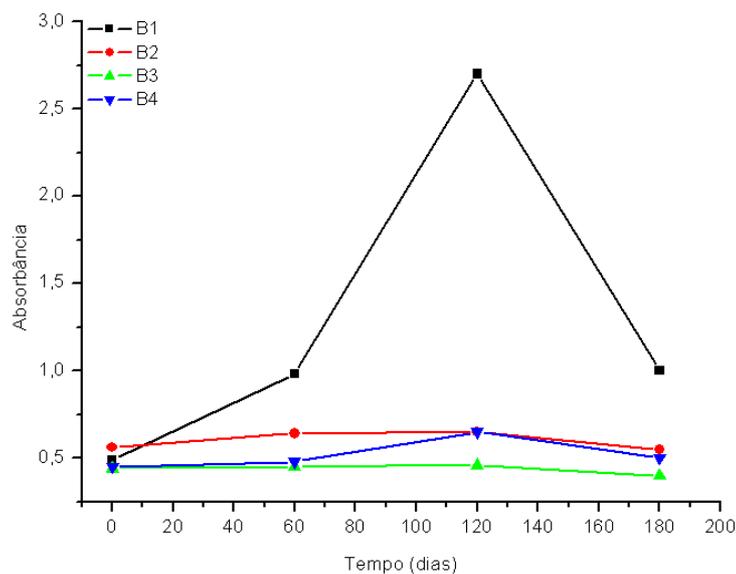
Apartir das curvas Uv-vís A, B, C e D (anexo), obteve-se os gráficos da absorbância em 232 nm e 270 nm *versus* o tempo de armazenamento (dias)

(Figuras 5.24 e 5.25), nos quais acompanhou-se o processo oxidativo das amostras B1, B2, B3 e B4 nos tempos T0, T1, T2 e T3. No tempo T0 (logo após a síntese) constatou-se um comportamento semelhante com uma pequena absorvidade molar em 232 nm para todas as amostras Figura 5.23, indicando assim um percentual muito baixo de dienos conjugados formados, ou seja, formação de peróxidos e hidroperóxidos e conseqüentemente uma menor possibilidade de reação radicalres e com isso uma pequena formação de composto secundária do processo oxidativo como mostra a absorbância a 270 nm tempo T0 seguindo mesma tendência de oxidação observada com os índices de iodo, peróxido.

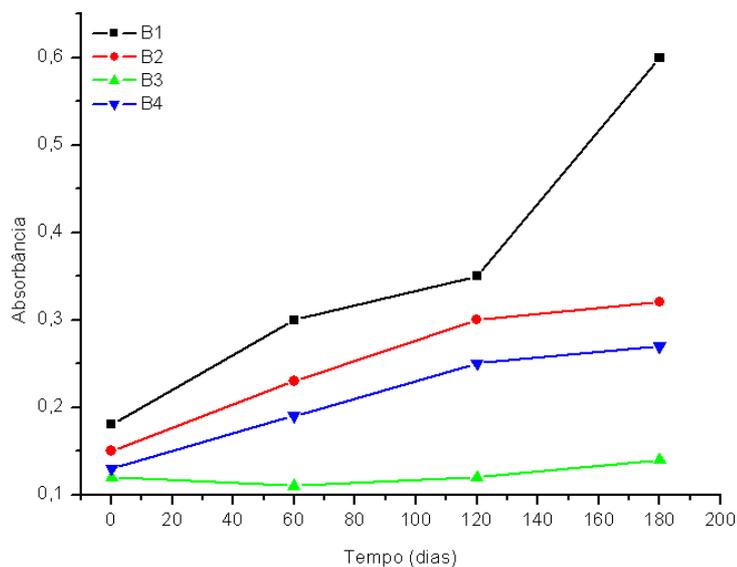
Nos tempos T1 e T2, observou-se um aumento dos valores de absorbância a 232 nm para as amostras B1 > B2 > B4 > B3. Esse aumento pode estar relacionado à evolução do processo oxidativo, ou seja, com a retirada do hidrogênio do carbono alílico dos ácidos oléico, linoleico e linolênico, obtendo assim radicais que deslocam as ligações duplas formando os dienos conjugados que reagem com o oxigênio molecular formando peróxidos e hidroperóxidos que absorvem em 232 nm. Diminuindo com isso as ligações duplas isoladas carbono-carbono dos referidos ácidos, tendo como conseqüência um aumento na formação dos produtos secundários da oxidação, Figura 5.25.

No tempo T3 observou-se uma menor absorvidade em 232 nm para amostra B1 e um aumento em 270 nm indicando uma maior reatividade entre os produtos primários da oxidação e conseqüentemente uma maior formação dos produtos secundários deste processo para a amostra não aditivada, enquanto as amostra B2, B3 e B4 sofreram apenas uma pequena variação de absorvidade em ambos os comprimentos de onda, confirmando desta forma a queda no índice de peróxido observado na Figura 5.23.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.24.** Valores de absorbância a 232 nm, para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).



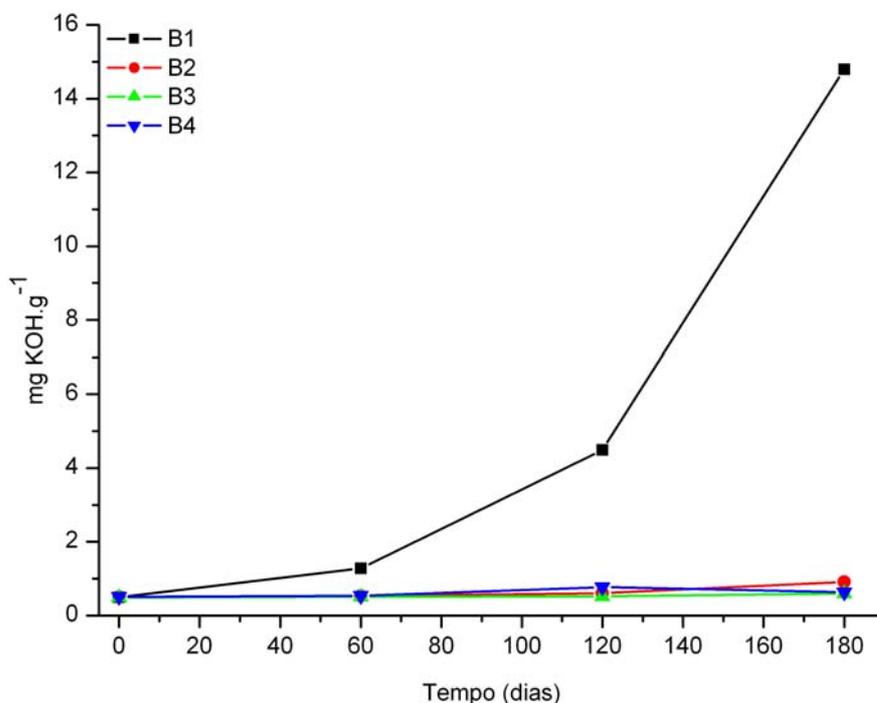
**Figura 5.25.** Valores de absorbância a 270 nm, para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

#### 5.10.4. Índice de Acidez

Os valores do índice de acidez (Figura 5.26) foram de aproximadamente 0,5 mg KOH.g<sup>-1</sup> para todas as amostras armazenadas no tempo T0, valores estes dentro das especificações para o uso do biodiesel como combustível (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010), reafirmando assim os resultados observados para os produtos primários do processo oxidativo descritos nas Figuras 5.23, 5.24.

A amostra B1 aumentou o valor deste índice com o tempo de estocagem chegando a 14,7 mg KOH.g<sup>-1</sup> com 180 dias (T3), ficando fora das especificações para o uso do biodiesel como combustível que é de 0,5 mg KOH.g<sup>-1</sup> (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010). Este aumento no valor do índice de acidez da mesma está diretamente relacionado com a diminuição dos valores no índice de peróxido observados para Figura 5.23 e 5.24, ou seja, após a formação dos produtos primários (peróxidos e hidroperóxidos) decorrente do processo oxidativo, estes reagem entre si formando os produtos secundários de oxidação dentre os vários possíveis os voláteis como aldeídos e cetonas que aumentam o valor da acidez do meio.

As amostras aditivadas com BHT, cardanol hidrogenado e eugenol hidrogenado (B2, B3 e B4 respectivamente) Figura 5.26, apresentaram apenas uma pequena variação nos valores do índice de acidez durante todo o armazenamento, permanecendo todas dentro das especificações para o uso do biodiesel como combustível (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010), isso devido o bloqueio dos antioxidantes ao processo oxidativo.



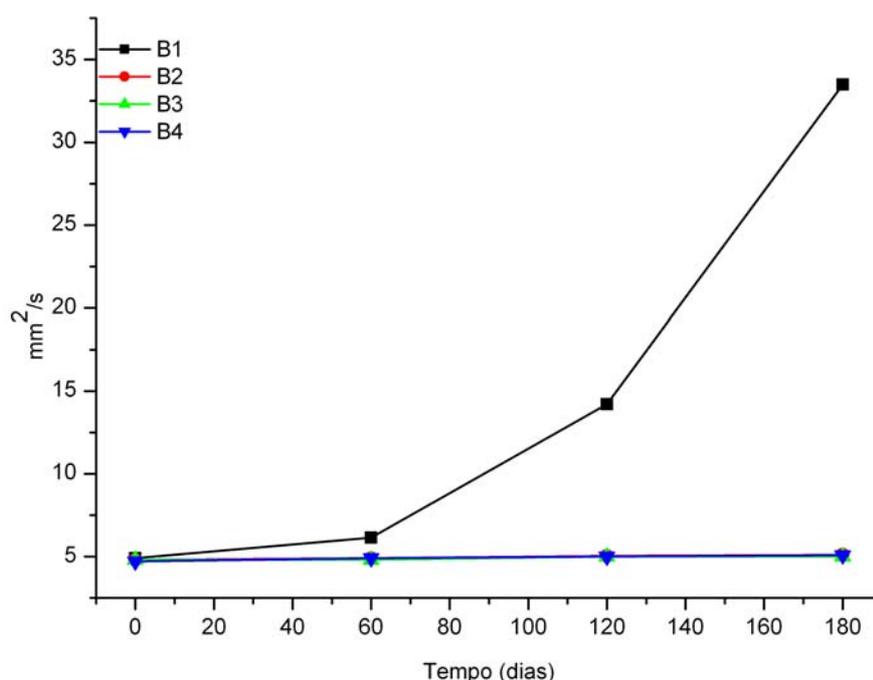
**Figura 5.26.** Valores do índice de acidez para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

### 5.10.5. Viscosidade

A viscosidade que é a medida da restência ao escoamento um líquido (KNOTHE et al, 2006), está diretamente correlacionada com os resultados obtidos para o índice de iodo, índice peróxido, índice de acidez e espectroscopia de Uv-vís descritos anteriormente para o armazenamento do biodiesel etílico de algodão por 180 dias, ou seja, no tempo T0 todas as amostras (B1, B2, B3 e B4) apresentaram valores de viscosidade de aproximadamente 4,5 mm<sup>2</sup>/s (Figura 5.27), dentro do limite estabelecido pela ANP 3,0-6,0 mm<sup>2</sup>/s (LÔBO, I. P e FERREIRA, S. L. C, 2009). Já com 120 dias de armazenamento a amostra B1 (controle) apresentou uma viscosidade acima de 14,0 mm<sup>2</sup>/s, confirmando a formação dos produtos

primários da oxidação Figuras 5.23 e 5.24, que combinam-se por rearranjo e/ou cisão formando os produtos secundários (epóxidos, voláteis, não voláteis e dímeros), tendo como consequência um aumento da viscosidade.

Para as amostras aditivadas e armazenadas com 180 dias B2 (BHT), B3 (eugenol Hidrogenado) e B4 (caradanol hidrogenado), os valores de viscosidade mantiveram-se praticamente constantes indicando mais uma vez a ação dos antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão.



**Figura 5.27.** Valores da viscosidade para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

O acompanhamento do processo oxidativo durante o tempo de estocagem através dos métodos não acelerados descritos anteriormente constatou-se a seguinte ordem no processo oxidativo B1 >> B2 > B3. A grande diferença na evolução do processo oxidativo da amostra B1 (sem antioxidante) em relação às demais está relacionada com o mecanismo de ação dos antioxidantes utilizados compostos fenólicos, ou seja, devido à doação do hidrogênio da hidroxila do anel aromático dos fenóis para os radicais altamente instáveis (alílico e bis-alílicos)

formados pelas condições de armazenagem do biodiesel de algodão, regenerando assim os mesmos e evitando a reação com o oxigênio para a formação dos produtos primários (peróxidos e hidroperóxidos) e, conseqüentemente, a reação entre estes para a formação dos compostos secundários de oxidação (voláteis, não voláteis e dímeros).

A eficiência observada para os antioxidantes estudados foi: eugenol hidrogenado > cardanol hidrogenado > BHT e está relacionado com a estrutura de cada antioxidante (SYKES, P, 1986) O eugenol hidrogenado apresenta maior eficiência em relação ao cardanol e o BHT, devido a apresentar dois efeitos de ressonância um devido a eletronegatividade do oxigênio do grupo metoxílico em *orto*, além da ressonância do anel aromático, aumentando com isso a velocidade de estabilização do íon fenolato formando, tendo como conseqüência a diminuição da energia de ligação do hidrogênio com o oxigênio do grupo hidroxílico, aumento desta forma a velocidade de transferência do hidrogênio para a regeneração dos radicais formados.

O cardanol hidrogenado apresentou uma menor eficiência em relação ao eugenol hidrogenado devido apresentar apenas o efeito de ressonância proveniente do anel aromático.

O BHT apresentou a menor eficiência em relação aos demais antioxidantes estudados provavelmente por apresentar um grupo volumoso na posição *orto* (cloreto de t-butila) causando um impedimento estérico, dificultando assim a ressonância do íon fenolato devido a perda da perpendicularidade dos orbitais  $sp^2$  do carbono do anel aromático com o orbital p do oxigênio da hidroxila, diminuído assim a velocidade de liberação do hidrogênio da hidroxila para a estabilização dos radicais formados (SYKES, P, 1986).

#### **5.10.6. PetroOxy e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada – PDSC**

O acompanhamento do processo oxidativo das amostras B1, B2, B3 e B4 em função do tempo de estocagem também foi realizado por métodos acelerados

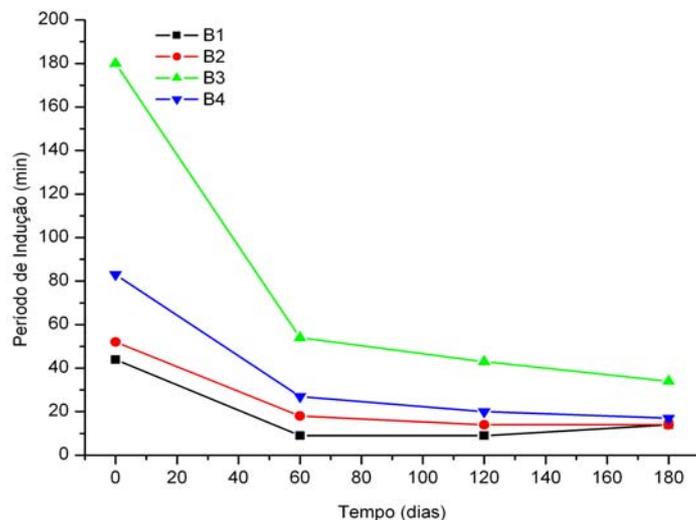
de análise utilizando petroOxy e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada – PDSC.

Através dos gráficos (Apêndices E, F, G, H, I, J e K) obtidos por ambas as técnicas, obtive-se as Figuras 5.28 e 5.29, que mostraram a mesma tendência, ou seja, uma diminuição no tempo de oxidação com o aumento no tempo de estocagem. Esse comportamento observado durante o período de armazenamento está diretamente relacionado com a concentração de peróxido e hidroperóxido no meio, necessários para iniciar a segunda etapa do processo oxidativo (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010).

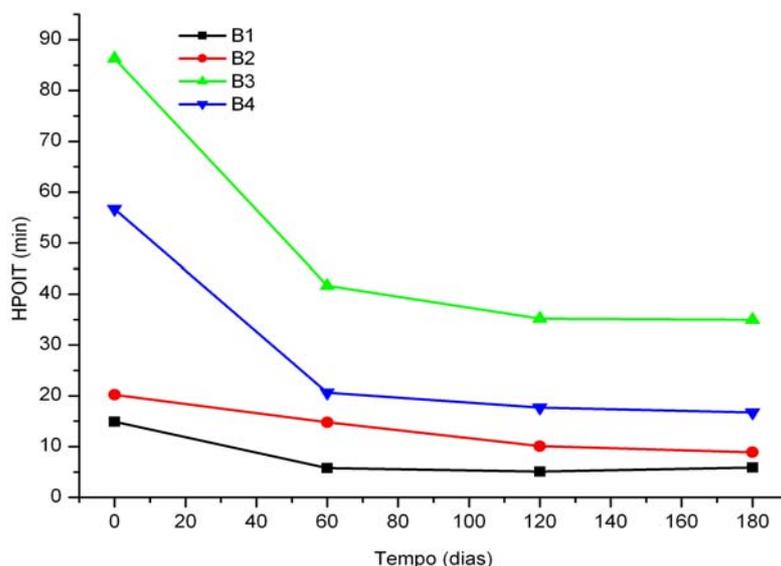
As Figuras 5.28 e 5.29 mostraram que no tempo inicial T<sub>0</sub>, todas as amostras apresentaram uma maior resistência ao processo oxidativo, quando submetidas a condições ou fatores de estresse oxidativo (temperatura e pressão O<sub>2</sub>) em relação aos tempos T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub>. Essa maior resistência pode ser justificada pela baixa concentração inicial de peróxido e hidroperóxido nas amostras, com isso a necessidade de um maior tempo nas condições de estresse oxidativo para a formação da concentração mínima de peróxido e hidroperóxido desejada no meio para iniciar a segunda etapa do processo oxidativo (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010). Já com os tempos de 60, 120 e 180 dias a concentração dos produtos primários do processo oxidativo era maior e conseqüentemente o tempo necessário para formação da concentração mínima desejada para o processo reacional da segunda etapa da oxidação também era menor, mostrando assim que a medida em que aumenta a concentração de peróxidos e hidroperóxidos, diminuiu o tempo necessário para iniciar o processo oxidativo (G. LITWINIENKO, 2001).

Os resultados também ratificaram a ação dos antioxidantes no controle do processo oxidativo, mesmo em condições aceleradas de oxidação como podemos observar nas Figuras 5.28 e 5.29. No tempo inicial T<sub>0</sub>, no qual todas as amostras apresentam basicamente a mesma concentração inicial de peróxidos e hidroperóxidos, B1 apresentou uma resistência ao processo oxidativo < BHT < cardanol hidrogenado < eugenol hidrogenado. Essa diferença no controle do

processo oxidativo está diretamente relacionada com a estrutura molecular de cada antioxidante como descrito anteriormente.



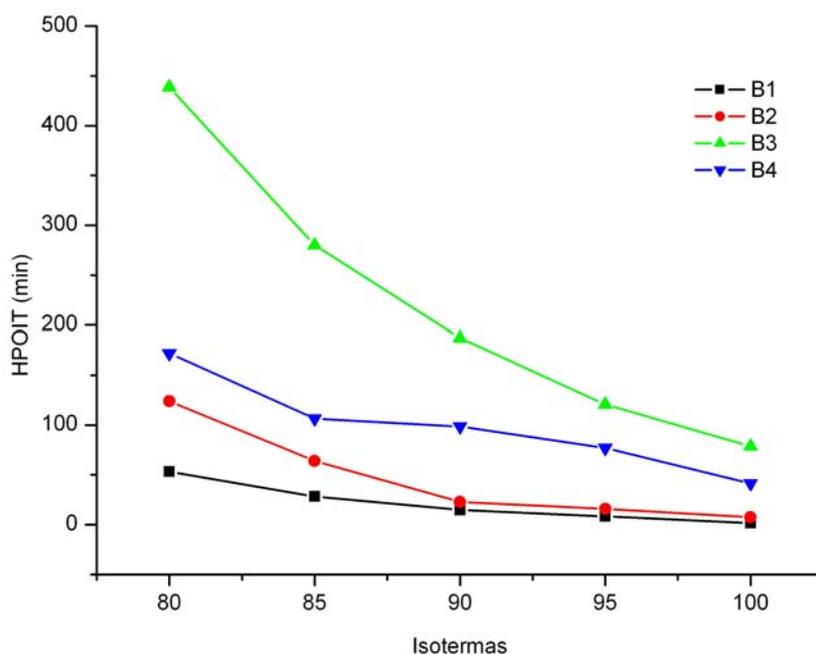
**Figura 5.28.** Valores do período de indução em função do tempo para as amostras B1 sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).



**Figura 5.29.** Valores de HPOIT em função do tempo para as amostras B1, sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado nos tempos inicial (T0), 60 dias (T1), 120 dias (T2) e 180 dias (T3).

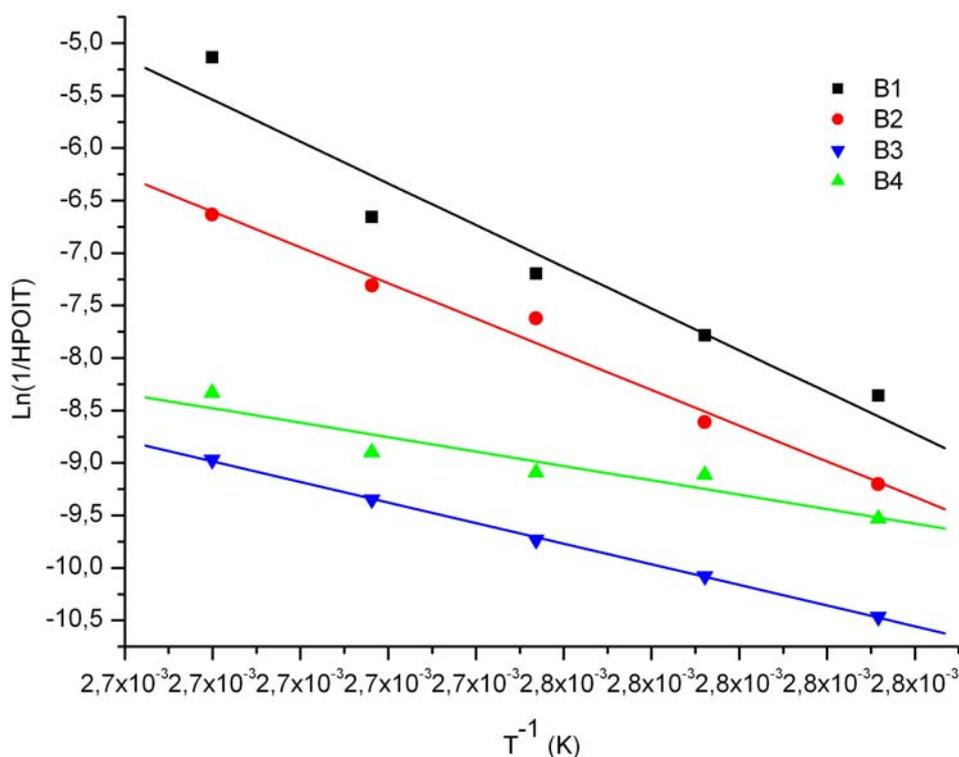
### 5.11. ESTUDO CINÉTICO

Apartir das curvas (apêndices L, M, N e O), obtive-se os valores de HPOIT para as amostras B1, B2, B3 e B4 nas isotermas de 80, 85, 90, 95 e 100 °C. Os resultados demonstrados na Figura 25.30 confirmam a relação entre o processo oxidativo e temperatura, ou seja, de maneira geral quanto maior a temperatura menor foi o valor de HPOIT, isso devido a maior quantidade de energia absorvida, que resultou em um rompimento mais rápido da ligação do hidrogênio ligado ao carbono alílico da molécula do ácido graxo insaturado, formando assim um número maior de radicais bis-aliílicos susceptíveis à reação com o oxigênio molecular, desencadeando assim o processo oxidativo em um menor intervalo de tempo para a amostra controle (B1) em relação às aditivadas com BHT, cardanol hidrogenado e eugenol hidrogenado respectivamente.

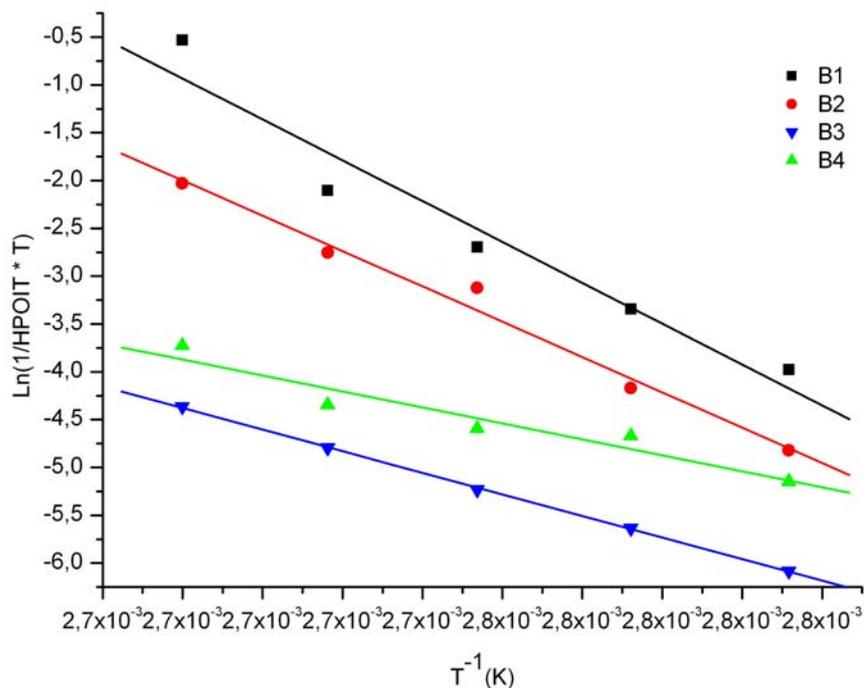


**Figura 5.30.** Valores de HPOIT em função das temperaturas isotermas para as amostras B1, sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado.

Os dados cinéticos do efeito da temperatura sobre a taxa de oxidação dos ácidos graxos foram determinados através da equação de Arrhenius descrita anteriormente [ $\ln(K) = \ln A - E_a / RT$ ]. Os valores de  $R^2$  e os dados cinéticos: energia de ativação e do fator pré-exponencial foram obtidos através da regressão linear do  $\ln(K)$  vs  $1/T$  que nos fornece a equação  $Y = ax + b$  para todas as amostras, (Figura 5.31). Foram determinados também os valores de entalpia ( $\Delta H^*$ ) e entropia ( $\Delta S^*$ ) para as amostra B1, B2, B3 e B4, através da equação derivada da teoria do complexo ativado [ $\ln(K/T) = \ln KB/h + (\Delta S/R) - (\Delta H/S) (1/T)$ ] que nos forneceu uma regressão linear ( $Y = ax+b$ ) através do gráfico  $\ln(K/T)$  vs  $1/T$ , (Figura 5.32).



**Figura 5.31.** Valores de  $R^2$ , A e B para as regressões lineares obtidas para  $\ln(1/HPOIT)$  vs  $1/T$  para as amostras B1, sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado.



**Figura 5.32.** Valores de  $R^2$ , A e B para as regressões lineares obtidas para  $\ln(1/HPOIT * T)$  vs  $1/T$  para as amostras B1, sem antioxidante (controle), B2 com antioxidante padrão (BHT), B3 aditivada com eugenol hidrogenado e B4 com cardanol hidrogenado.

Os resultados de  $R^2$ , energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial (A), entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) são descritos na Tabela 5.4 e os valores das constantes de velocidade (K) na Figura 5.33. Os resultados mostram o efeito da temperatura sobre a variação do processo oxidativo para as amostras B1, B2, B3 e B4, isso porque os resultados trazem uma dependência linear de  $\ln K$  em função de  $1/T$  com  $R^2 > 0,926$ , para todas as amostras nas mesmas temperaturas isotermas confirmando assim a relação entre o processo oxidativo e a temperatura.

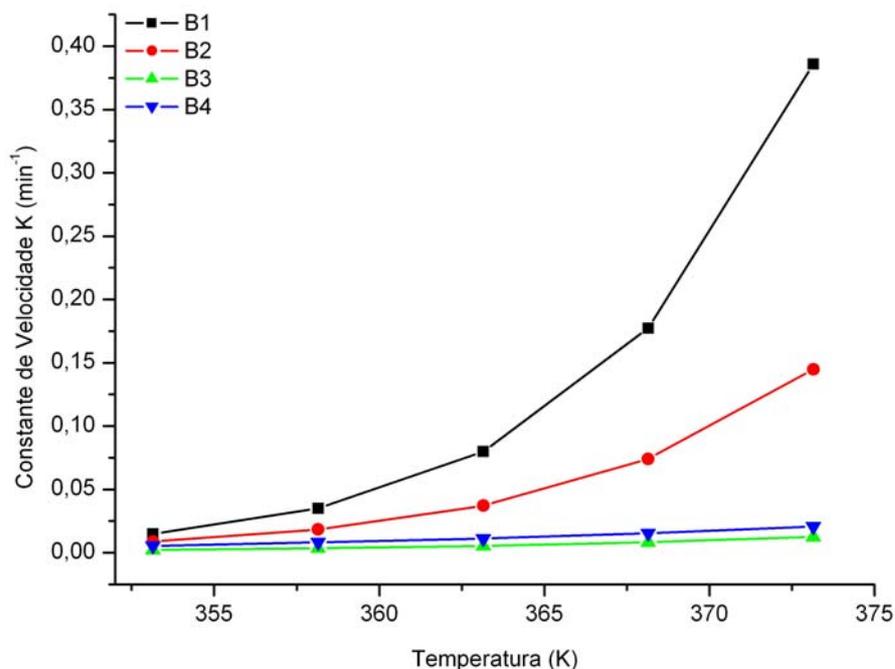
**Tabela 5.4.** Valores de  $R^2$ , energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial (A), Entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) para as amostras B1, B2, B3 e B4.

Amostra	$R^2$	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	A	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ (J mol <sup>-1</sup> )
B1	0,943	177,2	$2,8 \times 10^{28}$	-165,3	199,5
B2	0,985	153,5	$4,1 \times 10^{20}$	-141,2	126,1
B3	0,999	93,9	$1,7 \times 10^{11}$	57,08	-115,0
B4	0,926	69,3	$1,0 \times 10^8$	81,6	-53,6

Como a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial (A) não devem ser usados isoladamente para comparar a estabilidade oxidativa em função da temperatura (THURGOOD, J, WARD R e MARTINI, S, 2007), utilizou-se os valores da constante de velocidade (K) para comparar a evolução do processo oxidativo em função da temperatura para as amostras B1, B2, B3 e B4 (Figura 5.33), tendo em vista que a mesma leva em consideração tanto a energia de ativação quanto a frequência de colisões e suas orientações através do fator pré-exponencial.

Os resultados da constante de velocidade (K) obtidos com os dados cinéticos ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial (A) (Figura 5.33), mostraram uma variação no valor de K com a variação da temperatura para a amostra B1 (controle) > B2 (aditivada com BHT) > B4 (aditivada com cardanol hidrogenado) > B3 (aditivada com eugenol hidrogenado). Essa variação mais acentuada nos valores de K com o aumento dos valores das temperaturas isotermas para a amostra controle (B1) reafirma a sua maior susceptibilidade ao processo oxidativo observado anteriormente durante o tempo de estocagem, enquanto que a variação de K para as amostra aditivadas (BHT > cardanol hidrogenado > Eugenol hidrogenado) confirmam a mesma ordem de eficácia de cada um dos antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel de algodão durante o armazenamento.

Os valores de  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  (Tabela 5.4) obtidos a partir da teoria do complexo ativado, Figura 5.32 demonstram uma maior espontaneidade do processo oxidativo para amostra B1 e B2, isso devido às mesmas apresentarem  $\Delta H^*$  negativo e  $\Delta S^*$  positivo, já as amostras B3 e B4 apresentarem  $\Delta H^*$  positivo e  $\Delta S^*$  negativo, sendo desta forma reações não espontâneas, isso provavelmente devido à ação dos antioxidantes no controle do processo oxidativo.



**Figura 5.33.** Valores de K em função das temperaturas isotermas para as amostras B1, B2, B3 e B4.

# ***CAPÍTULO 6***

## 6. CONCLUSÃO

Através da composição estrutural obtida com as técnicas de espectroscópicas de IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , confirmou-se a eficiência do processo de hidrogenação do cardanol e do eugenol;

A caracterização por espectroscopia de IV e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  confirmaram a síntese do biodiesel;

Os parâmetros físico-químicos do biodiesel etílico encontraram-se dentro dos limites permitidos pela ANP;

O perfil cromatográfico do biodiesel mostrou a predominância de ácido linoléico, seguido pelo ácido oleico e outros ácidos insaturados;

Através das curvas PDSC dinâmicas demonstraram um aumento na temperatura inicial de decomposição do cardanol e eugenol pós o processo de hidrogenação;

Conclui-se através do acompanhamento do processo oxidativo durante o tempo de estocagem pelos os métodos: índice de iodo, peróxido, viscosidade e acidez, assim como pelas técnicas de Uv-vís, petrooxy e PDSC a ordem de ação dos antioxidantes: BHT < cardanol hidrogenado < eugenol hidrogenado;

Conclui-se que a ação de cada antioxidante no controle do processo oxidativo está diretamente relacionada com a estrutura química dos mesmos.

# ***CAPÍTULO 7***

## REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTENA, W. M. J.; VERCHOTB L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH, V. P., AERTS, R.; MUYS, B., Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass Bioenergy*. 32: 1063, 2008.

AMORATI, R.; PEDULLI, G. F.; VALGIMIGLI, L.; ATTANASI, O.A.; FILIPPONE, P.; FIORUCCI, C.; SALADINO, R. Absolute rate constants for the reaction of peroxy radicals with cardanol derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: 2142, 2001.

ATTANASI, O. A.; DEL SOLE, R.; FILIPPONE, P.; IANNE, R.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G., Synthesis of Fullerene-Cardanol Derivatives. *Synlett*. 5: 799, 2004.

ATTANASI, O. A.; MELE, G.; FILIPPONE, P.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G., Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines. *Arkivoc*, viii: 69, 2009.

BAILEY, A. E., Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5ª ed., John Wiley: New York, 3, 1996.

BAIRD, C., Química Ambiental. Artmed editora s.a., 2ª ed., São Paulo, cap. 4, p. 195-211, 2002.

BANNAYAN, M.; KOBAYASHI, K.; KIM, H.; MARK, L.; OKADA, M.; MIURA, S., Modeling the interactive effects of atmospheric CO<sub>2</sub> and N on rice growth and yield. *Field Crops Research*. 93: 237, 2005.

BARAL, A.; GUHA, G. S., Trees for carbon sequestration or fossil fuel substitution: the issue of cost vs. carbon benefit. *Biomass Bioenergy*. 27: 51, 2004.

*Referências Bibliográficas*

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable Sustainable Energy*. 9: 363, 2005.

BARREIROS, A. L. B.; DAVID, J. M., Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesas do organismo. *Quim. Nova*. 29(1): 113, 2006.

BARRERA-ARELLANO, D., Estabilidade em óleos e gorduras. *Óleos e Grãos* 6: 10, 1993.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J., *Developments in Oils and Fats*; ed. London: Chapman & Hall, cap.7, 1995.

BERST, C.; CUVELIER, M. E., Methods of Estimating the Degree of Lipid Oxidation and of Measuring Antioxidizing Power. *Sci. des aliments*. 16: 219, 1996.

CALÒ, E.; MAFFEZZOLI, A.; MELE, G.; MARTINA, F.; MAZZETTO, S. E.; TARZIA, A.; STIFANI, C., Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. *Green Chem*. 9: 754, 2007.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SOUZA, M. A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B e SOUZA, A. G. thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends. *J. Them. Anal. Calorim*. 87(3): 653, 2007.

CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO, J. R. FILHO.; 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*. 88: 738, 2009.

CARCAILLET, C.; ALMQUIST, H.; ASNONG, H.; BRADSHAW, R. H. W.; ARRIÓN, J. S.; GAILLARD, M.; GAJEWSKI, K.; HAAS, J. N.; HABERLE, S. G.; HADORN, P.

Holocene biomass burning and global dynamics of the carbon cycle. *Chemosphere*. 49: 845, 2002.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S., Lubrificantes e Lubrificação. Ed. São Paulo: MAKRON Books, 1998.

CEOTTO, E.; The issues of energy and carbon cycle: new perspectives for assessing the environmental impact of animal waste utilization. *Bioresour. Technol.* 96: 191, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr, V. J.; BEZERRA, A. F.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F.C. e SOUZA, A. G., dynamic kinetic calculation of castor oil biodiesel. *J. Them. Anal. Calorim.* 87(3): 865, 2007.

COSGROVE, J. P.; CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A., The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*. 22: 299, 1987.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr, V. J.; SANTOS, N. A., ROSENHAIM, R.; MARQUES, A. L. B.; SANTOS, I. M. G e SOUZA, A. G., Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *J. Them. Anal. Calorim.* 87(3): 835, 2007.

DAUGSCH, A; PASTORE, G., Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. *Quim. Nova*. 28(4): 642, 2005.

DEMIRBAS, A., Biodiesel fuel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. *Energy. Convers. Manage.* 44: 2093, 2003.

DEMIRBAS, A., Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Differential Scanning Calorimeter (PDSC), *J. Agric. Food Chem.* 53:7653, 2005.

*Referências Bibliográficas*

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D.; WIHEL, H. M.; RAMOS, L. P., The of BHA, BHT and BHTQ on the oxidation satability of soybean oil ethyl ester (biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.* 18(2): 416, 2007.

DUNN, O. R., Analysis of oxidative stability of methyl soyate by Pressurized-Diferential Scanning Calorimetry. *Am. Sci. Agric.Energ.* 45(5): 1203, 2000.

DUNN, R. O., Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). *Am. Sci. Agric.Biol. Energ.* 49: 1633, 2006.

DUUN, R. O., Effect of antioxidantes on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Process Techn.* 86: 1071, 2005.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. E.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J., Preparation and properties of biodiesel from cynara cardunculus L. oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 2927, 1999.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70: 1, 1999.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., Biodiesel de Soja – Razão de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia. *Quím Nova.* 28(1): 19, 2005.

FERRARI, R. A; SOUZA, W. L., Avaliação da estabilidade oxidativade biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Quim. Nova.* 32(1): 106, 2009.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H., Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas-chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1370, 1986.

*Referências Bibliográficas*

FREIRE, L. M. S., Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2009.

FRENKEL, E. N., Lipid oxidation. *Prog. Lipid Res.* 19: 1, 1980.

FROHLICH, A; SCHOBBER S., The Influence of Tocopherols on the Oxidation Stability of Methyl Esters. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 84: 579, 2007.

GIANNUZO, A. N.; NAZARENO, M. A.; MISHIMA, H. T., Extracción de Naringina de *Citrus paradisi L.* Estudio Comparativo y Optimización de Técnicas Extractivas. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 20(2): 23, 2003.

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

HALLAWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I., Free radicals and antioxidants in food and in vivo: what they do and how they work. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 35: 7, 1995.

HAMILTON, R. J., The chemistry of rancidity foods. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. Rancidity in foods. London: Black Academic & Professional, cap.1.p. 1-21,1994.

HANASAKI, Y.; OGAWA, S.; FUKMI, S., The correlation between active oxygen scavenging and antioxidative effects of flavonoids. *Free Radical Biol Med.* 16: 845, 1994.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. G., Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chem. Eng. J.* 140: 77, 2008.

*Referências Bibliográficas*

JAIN, S; SHARMA, M. P., Stability of Biodiesel and its Blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 14: 667, 2010.

KIM, H. J.; LEE, O .H.; MIN, D. B., Effects and prooxidant mechanisms of oxidized  $\alpha$ -tocopherol on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food. Sci.* 72: 4, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual do Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process Techn.* 88: 669, 2007.

KNOTHE, G., Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 79: 847, 2002.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R., Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. *Fuel.* 84: 1059, 2005.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J., SUBBA RAO, P. V.; SRINIVASA RAO, A., Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4705, 2002.

LABUZA, T. F., Kinetics of lipid oxidation in foods. *Dev. Food Tech.* 2(3): 355, 1971.

LEUNG, Y. F.; MONZ, C., Visitor impact monitoring: Old issues, new challenges. *George Wright Fórum.* 23(2): 7, 2006.

*Referências Bibliográficas*

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr, J. R. S., MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R., Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova.* 30(3): 600, 2007.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D., DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols, *Thermochim. Acta.* 331: 79, 1999.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C., Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos, *Quim Nova.* XY: 13, 2009.

LOMONACO, D.; SANTIAGO, G. M. P.; FERREIRA, Y. S.; ARRIAGA, A. M. C.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G., Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. *Green Chem.* 11: 31, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel Production: a review. *Bioresour. Technol.* 70:1, 1999.

MARROTI, M.; PICCAGLIAR, R.; GIOVANELLI, E., Differences oil composition of Brasil (*Ocimum basilicum L.*) Itália cultivars related to morphological characteristics. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3926, 2005.

MAZZAFERA, P., Efeito aleopático do extrato alcoólico do cravo-da-índia e eugenol. *Rev. Bras. Bot.* 26(2): 231, 2003.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D., Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Quim. Nova.* 32(3): 732, 2009.

MELE, G.; DEL SOLE, R.; VASAPOLLO, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; Palmisano, L.; Mazzetto, S. E.; Attanasi, O. A.; Filippone, P., Polycrystalline TiO<sub>2</sub> impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *Green Chem.* 6: 604, 2004.

*Referências Bibliográficas*

MELE, G.; VASAPOLLO G., Sintesis of new meso-tetraaryl porphyrins bearing cardanol. *Mini-Ver. Org. Chem.* 5: 1, 2008.

MELO, E.A.; GUERRA, N.B., Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. *Bol.SBCTA. Campinas:* 36(1): 1, 2002.

METTELBACH, M; SCHOBER, S., The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 8(8): 817, 2003.

MORAIS, S. M.; CATUNDA Jr, F. E. A.; SILVA, A. R.; A; MARTINS NETO, J. S.; RONDINA, D. J.; CARDOSO, J. H. L., Atividade antioxidante de óleos essenciais de espécies de Cróton do Nordeste do Brasil. *Quim. Nova.* 29(5): 907, 2006.

MORAIS, S. M., Propriedades e ações farmacológicas do líquido da castanha de caju (LCC), seus constituintes e derivados. *Rev. Bras. Farm.* 74 (4): 87, 1994.

MUKAI, K.; MORIMOTO, H.; OKAUCHI, Y.; NAGAOKA, S., Kinetic study of reactions between tocopheroxyl radicals and fatty acids. *S. Lipids.* 28: 753, 1993.

NAMIKI, M., Antioxidants/antimutagens in food. *Crit. Ver. Food Sci. Nutri.* 29: 273, 1990.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M., Biotransformação de Óleos e Gorduras. *Biotechnologia Ciência & Desenvolvimento.* 19: 28, 2001.

NIKLOVÁ, I.; SHMIT, S.; HABALOVÁ, K.; SEKRETAN, S., Effect of evening primrose extracts on oxidative stability of sunflower and rapeseed oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 103: 299, 2001.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, F. F.; SACRAMENTO, C. K., Óleos essenciais: perspectivas para o agronegócio de especiarias na Bahia. *Bahia Agríc.* 8: 1, 2007.

PARENTE, E. J. S., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fortaleza, Brasil: Unigráfica, 2003.

PEREIRA, T.A.; DAS, N.P., The Effects of Flavonoids on the Thermal Autoxidation of Palm Oil and Other Vegetable Oils Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta.* 165: 129, 1990.

RAGHUVANSHI, S P.; CHANDRA, A.; RAGHAV, A. K., Carbon dioxide emissions from coal based power generation in India. *Bioresour. Technol.* 47: 427, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N., Antioxidante utilizando em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quím Nova.* 4(29): 755,2006.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U., Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. *Quím Nova.* 30(5): 1374, 2007.

ROVELLINI, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E., Ossidazione dei lipid. *La Revista Italiana delle Sostanze Grasse.* 74(5): 181, 1997.

SANHUEZA, J.; NIETO, S; VALENZUELA., Thermal stability of comercial synthentic antioxidants. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 77(9): 933, 2000.

SANTOS, N. A.; TAVARES, M. A.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES Jr, V. J.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G., Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (3): 649, 2007.

SANTOS, N. A.; SANTOS, J. R. J.; SINFONIO, F. M. S.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R., FERNADES Jr, V. J.; SOUZA, A. G., Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and tmdsc techniques., *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2): 611, 2009.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDRA, P.D., Phenolic Antioxidants. *Food Sci. Nutri.* 32(1): 67, 1992.

SYKES, P., Aguidebook to Mechanismo in Organic Chemistry. Sexta Edição, New York: Longmn Scientific e Tecnhal, 1986.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., Identificação Espectométrica de Compostos Orgânicos. 7ª ed, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A., Método para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quim. Nova.* 22: 94, 1999.

SILVEIRA, J. L.; CARVALHO, J. A.; VILLELA, I. A. C., Combined cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. *Energy. Convers. Mange.* 56: 56, 2005.

SOUZA, A.G.; DANTAS H.J.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEXEIRA, L. S. G e NOVÁK, C. S., Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (3): 945, 2007.

SOUSA RIOS, M. A.; SALES, F. A. M., Estudy of Antioxidant Properties of 5 – n – Pentadecyl – 2 – tert – Amyphenol. *Energy Fuels*, 23: 2517, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R., Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, *Quím Nova.* 30(3): 667, 2007.

*Referências Bibliográficas*

TANG, H.; WANG, A.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y., The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 85: 373, 2008.

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C., Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction , *Fuel.* 87: 2286, 2008.

THURGOOD, J.; WARD, R.; MARTINI, S., Oxidation Kinetics of Soybean Oil/Anhydrous Milk Fat Blends: A differential Scanning Calorimetry Study. *Food Res Int.* 40: 1030, 2007.

TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M., Eficiência de antioxidantes em óleo de soja. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 5: 1, 1985.

TREVISAN, M. T. S.; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R.; WURTELE, G.; SPEIGELHALDER, B.; BARTSCH, H.; OWEN, R. W., Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. *Food Chem. Toxicol.* 44: 188,2006.

VIDAL, L.V.O.; FURAYA, W. M.; GRACIANO, T. S.; SCHAMRBER, C. R.; SILVA, L. C. R.; SANTOS, L. D.; SOUZA, S. R., Eugenol como anestésico para juvenis de matrinxã (*Brycon cephalus*). *Rev. Bras. Saúde Prod. An.* 8(4): 335, 2007.

WIHERSAARI, M., Greenhouse gas emissions from final harvest fuel chip production in Finland. *Biomass Bioenergy.* 28: 435, 2005.

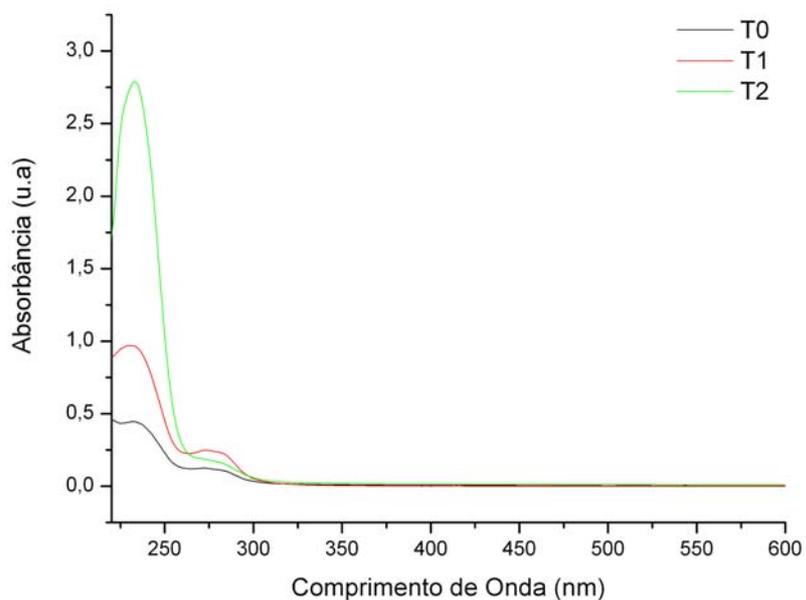
WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N., A Report on Ester Interchange. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 21(5): 145, 1944.

*Referências Bibliográficas*

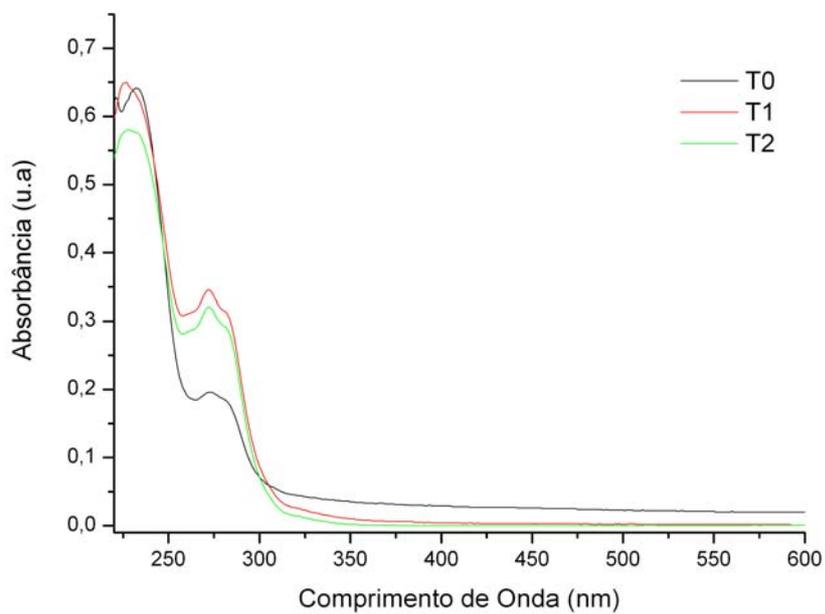
ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89:1, 2003.

# ***APÊNDICES***

## APÊNDICES

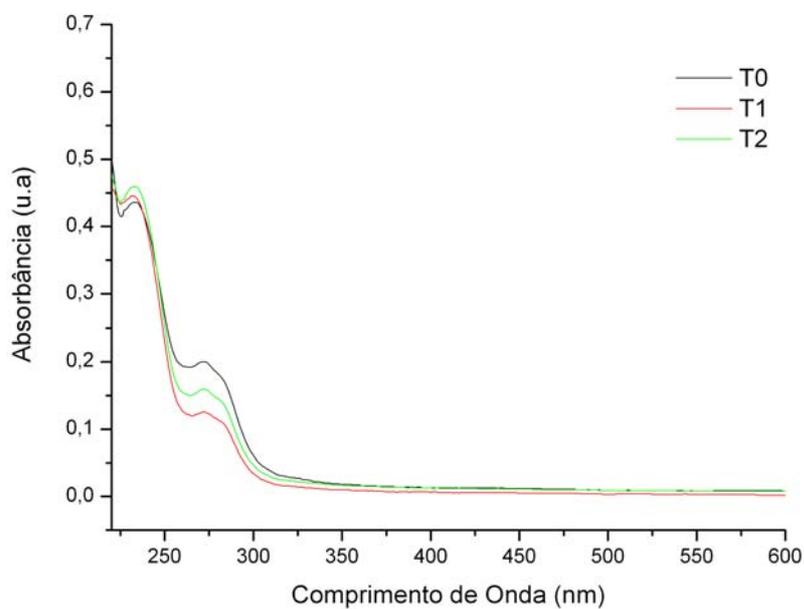


**Apêndice A.** Curvas de absorção na região do uv-vís para a amostra B1.

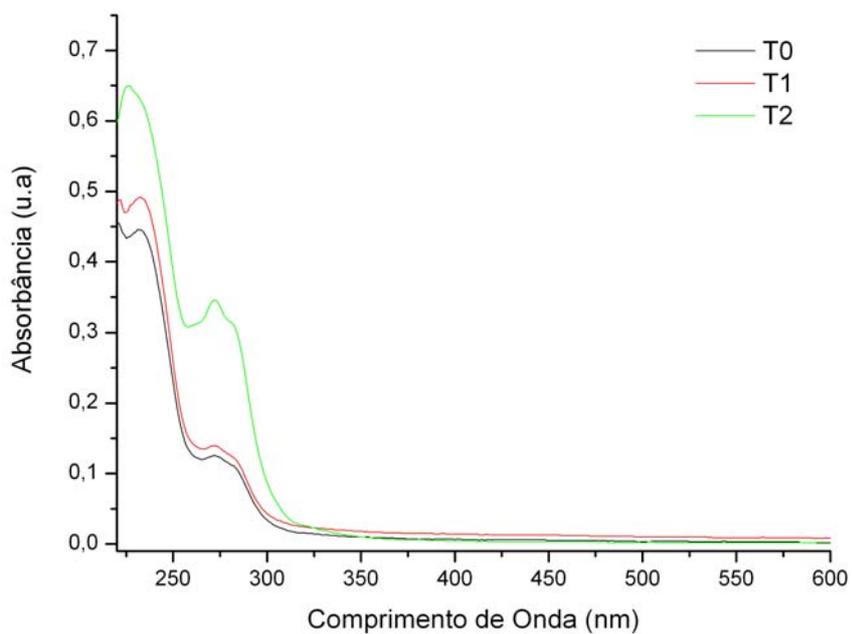


**Apêndice B.** Curvas de absorção na região do uv-vís para a amostra B2.

Apêndices

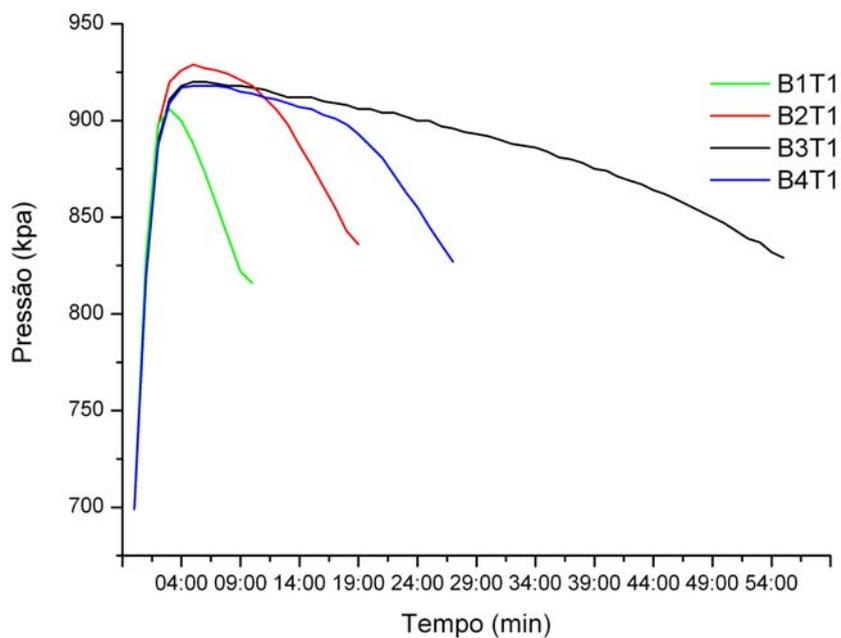


**Apêndice C.** Curvas de absorção na região do uv-vís para a amostra B3.

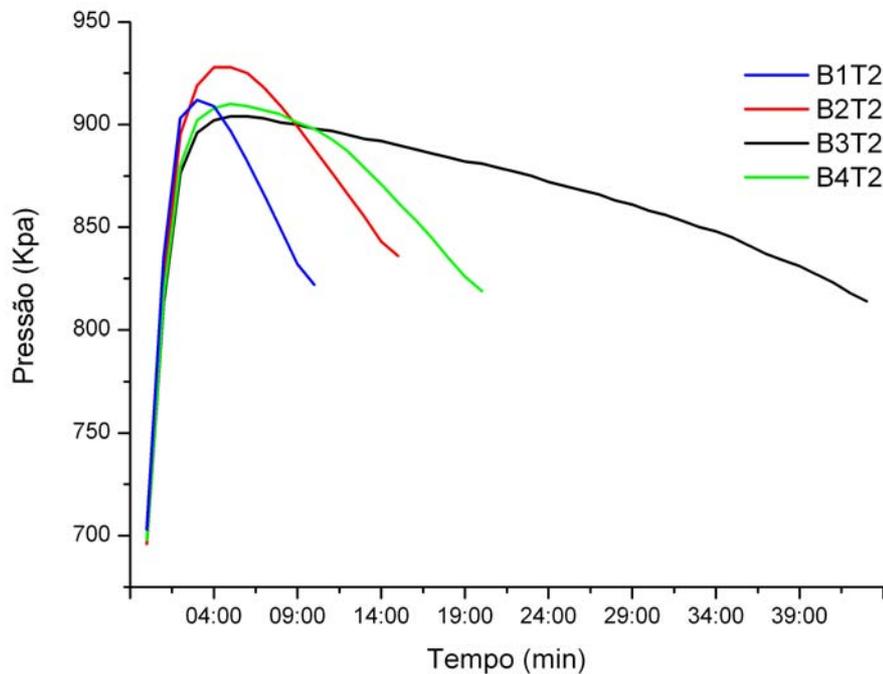


**Apêndice D.** Curvas de absorção na região do uv-vís para a amostra B4

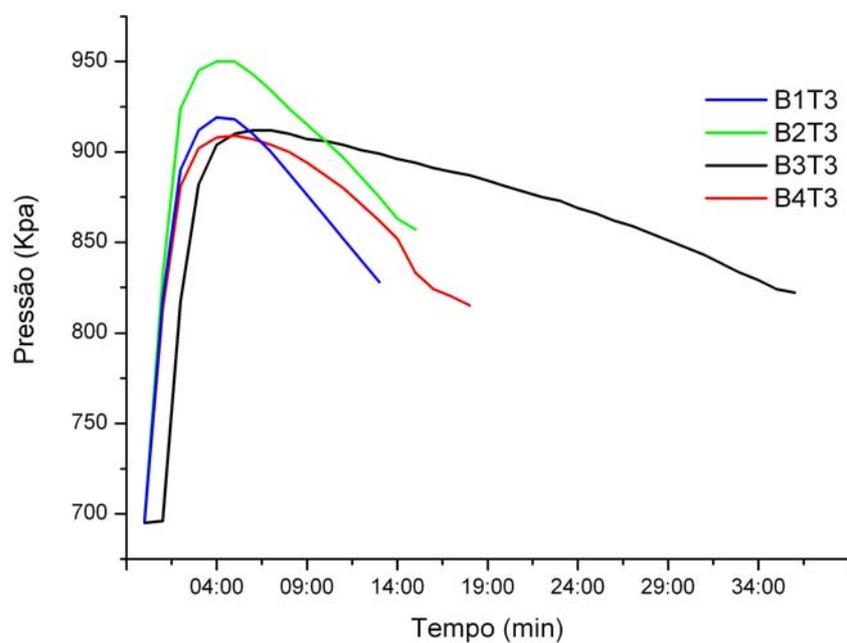
Apêndices



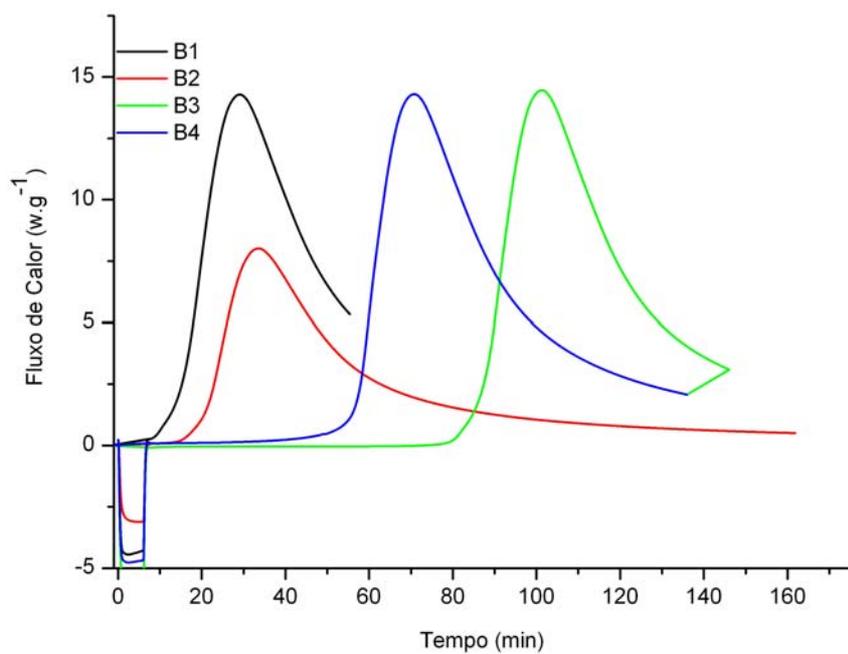
**Apêndice E.** Valores do período de indução (PI) no tempo T1 (60 dias).



**Apêndice F.** Valores do período de indução (PI) no tempo T2 (120 dias).

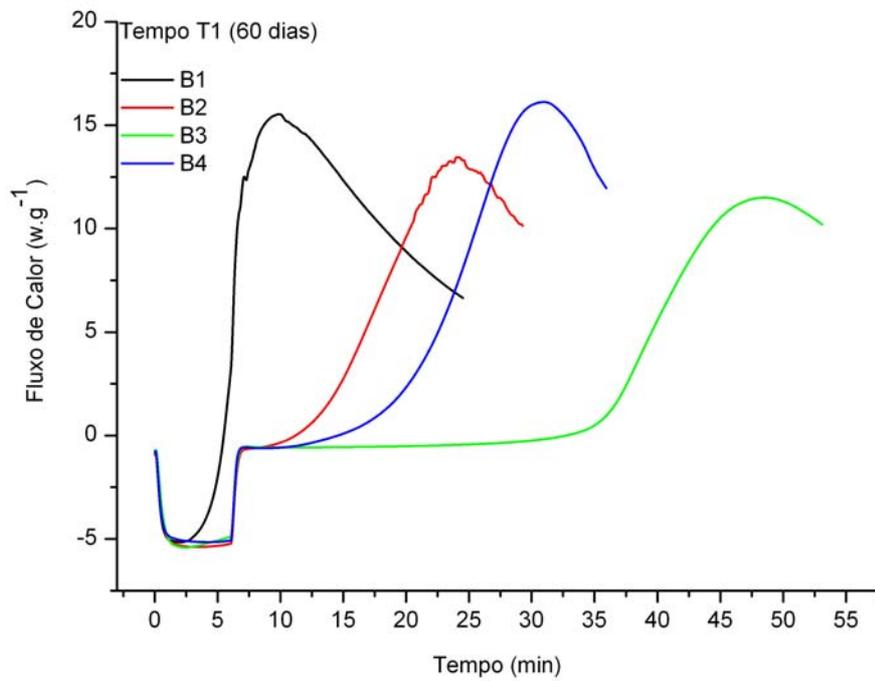


**Apêndice G.** Valores do período de indução (PI) no tempo T2 (180 dias).

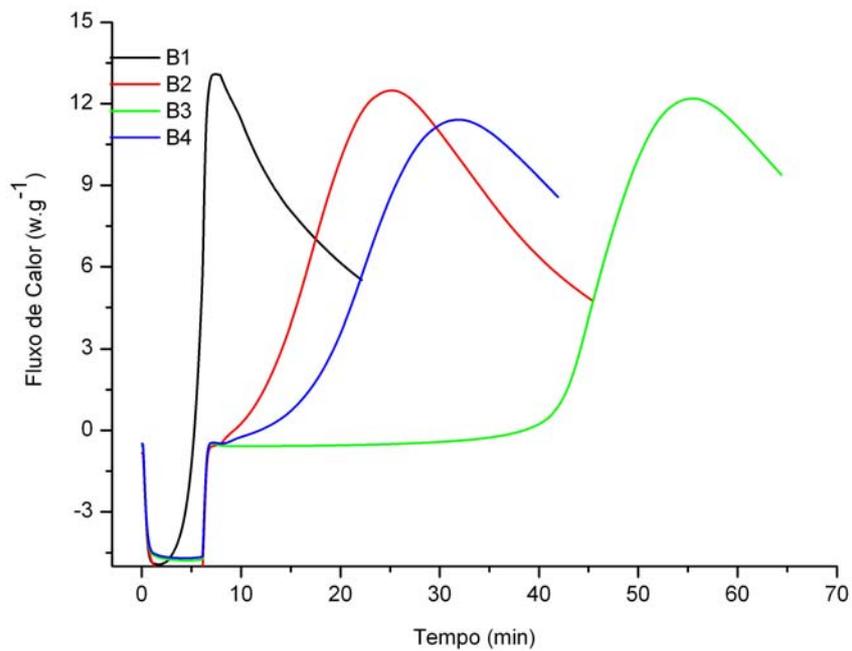


**Apêndice H.** Valores de HPOIT no tempo T0 (logo após a síntese).

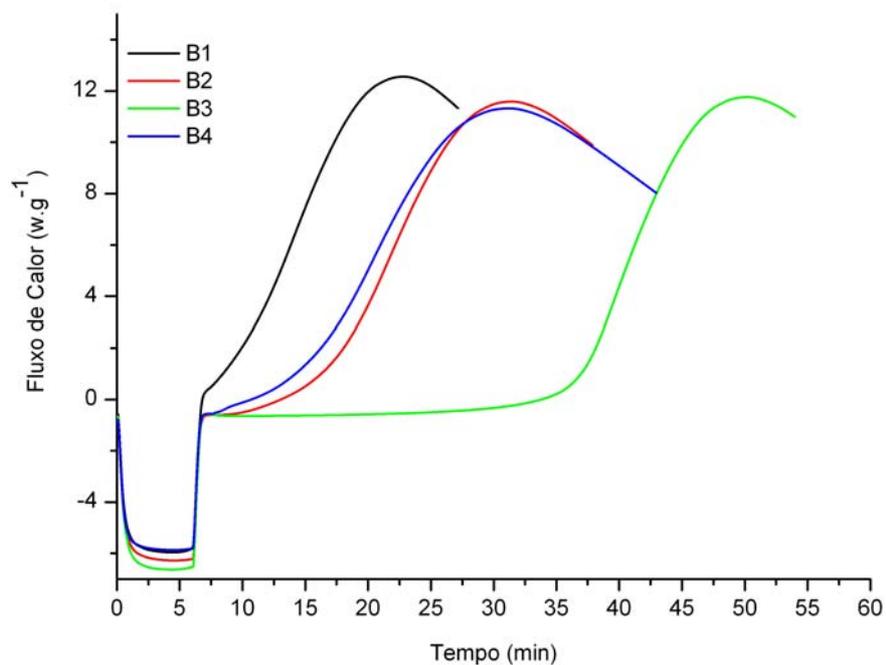
Apêndices



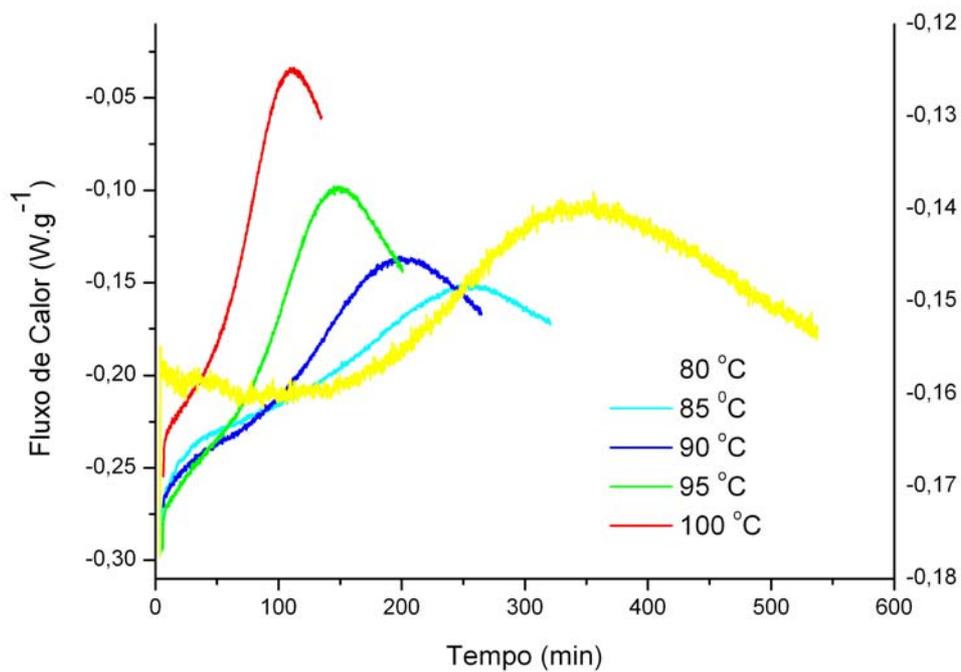
Apêndice I. Valores de HPOIT no tempo T1 (60 dias).



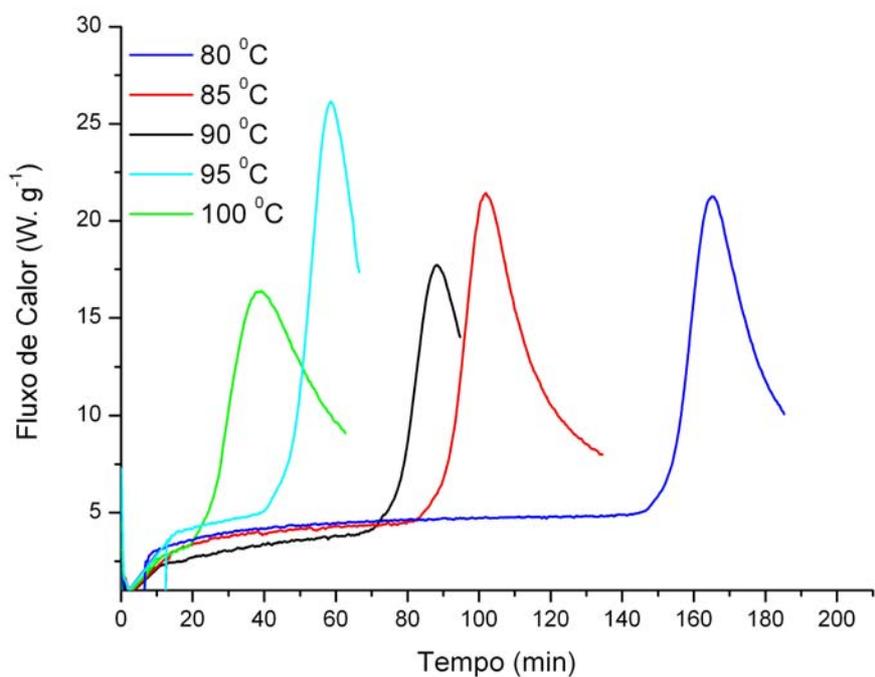
Apêndice J. Valores de HPOIT no tempo T2 (120 dias).



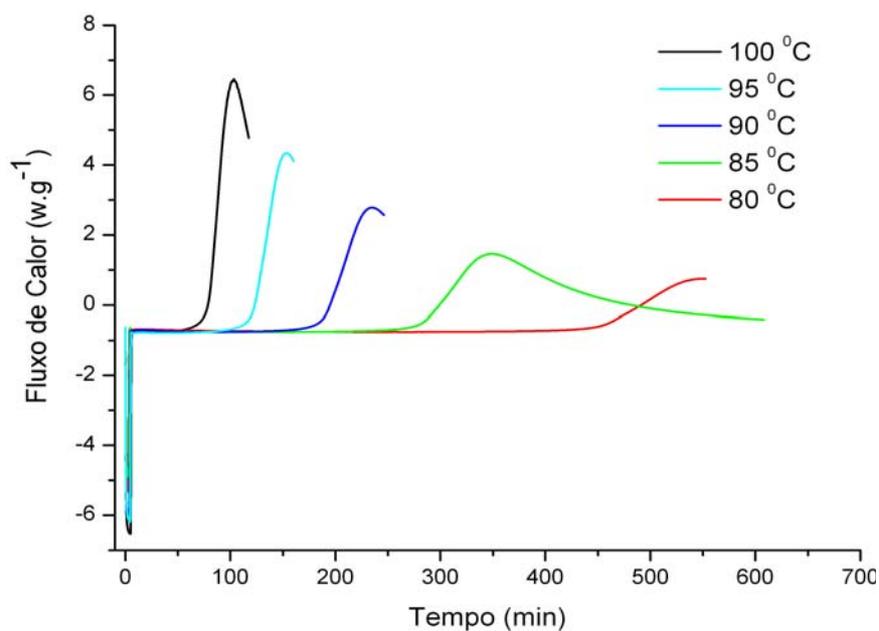
**Apêndice K.** Valores de HPOIT no tempo T3 (120 dias).



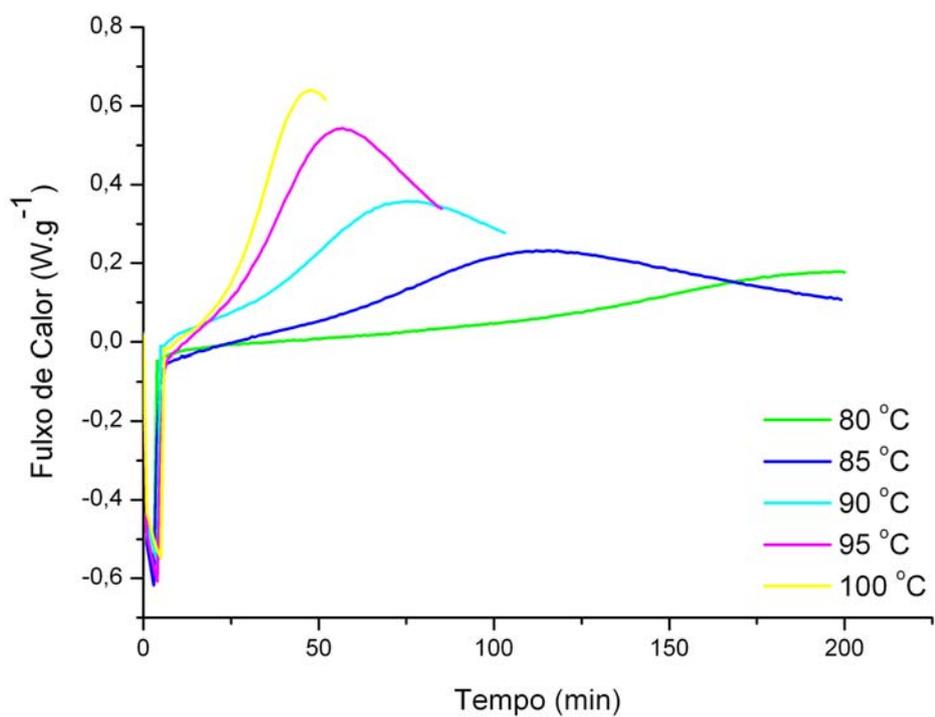
**Apêndice L.** Valores de HPOIT para amostra B1 (biodiesel) nas diferentes isotermas.



**Apêndice M.** Valores de HPOIT para amostra B2 (biodiesel aditivado com BHT) nas diferentes isotermas.



**Apêndice N.** Valores de HPOIT para amostra B3 (biodiesel aditivado com eugenol hidrogenado) nas diferentes isotermas.



**Apêndice O.** Valores de HPOIT para amostra B4 (biodiesel aditivado com cardanol hidrogenado) nas diferentes isotermas.