



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como
antioxidante de biodiesel de soja**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

FRANCISCO CARDOSO FIGUEIREDO

Dissertação Nº 51/PPgCEM

**Natal
Agosto/2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como
antioxidante de biodiesel de soja**

FRANCISCO CARDOSO FIGUEIREDO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior - Orientador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Glauber José Turolla Fernandes

Prof. Dr. Antonio S. Araujo

Natal
Agosto/2009

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte / Biblioteca Central Zila Mamede

Figueiredo, Francisco Cardoso.

Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como antioxidante de biodiesel de soja / Francisco Cardoso Figueiredo. – Natal, 2009.

77 p. : il.

Orientador: José Ribeiro dos Santos Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

1. Combustível alternativo – Dissertação. 2. Antioxidantes – Dissertação. 3. LCC – Dissertação. 4. Biodiesel – Dissertação. I. Santos Júnior, José Ribeiro dos. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.



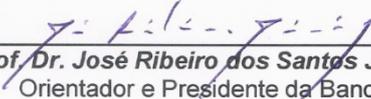
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS-PPGCEM

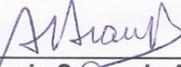
DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **Francisco Cardoso Figueiredo**, defendeu sua Dissertação de Mestrado intitulada “**Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como antioxidante em biodiesel de soja**”, em 06 de agosto de 2009, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido**APROVADO**.....com conceito.....**B**.....

Natal, 06 de agosto de 2009.



Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior
Orientador e Presidente da Banca



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
Examinador Interno



Prof. Dr. Glauber José Turolla Fernandes
Examinador Externo

VISTO



Prof. Dr. Wilson Acchar
Coordenador do PPGCEM

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a “Deus” Pois sem
Ele nada disso tinha se realizado

AGRADECIMENTOS

A meus pais José Medeiros (in memória) e Maria Erodete que com muita humildade e sabedoria conseguiram fazer de mim um “cidadão”;

Aos meus irmãos Henrique, Helena, João Luís, Elenir e Eliane que sempre me estimularam a crescer intelectualmente;

A meu irmão Eduardo (in memória) que não chegou a ver o final deste trabalho;

Ao professor Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior pela eterna orientação;

As professoras Dra. Carla Verônica e Dra. Nilza pelo espaço;

Aos Amigos Roberto Arruda e Raimundo Castro pelos estudos, força e ajuda;

A professora. Dra. Maria Letícia Vega pela contribuição que suas observações precisas deram ao conteúdo técnico desse trabalho;

A professora Dra. Alexsandra pelo apoio e pela realização das análises;

Ao grupo Zero Quatro da Universidade Federal do Piauí, em nome da Márcia Valéria pela amizade;

Aos amigos Romério, Moitinha, Sr. Emídio, Edilce, Marli, Regina, Edgar, Isaac, Boneca, Daiton, Luiz Paiva, José Iran, Oldênia, Bitonho, Sheila pelos incentivos;

Ao amigo Rondinelly pelas aulas de biodiesel e intercâmbio com a Brasil EcoDiesel;

Aos alunos do mestrado em Química da Universidade Federal do Piauí, em nome do meu primo e “guru” Jardes Figuerêdo;

A UFPI, em nome do professor. Dr. Luiz de Sousa Santos Júnior pelo apoio dado para a realização deste trabalho;

Ao IFET-Pi, em nome do professor Francisco das Chagas Santana por ter dado condições e viabilizar o convênio IFET - Pi/UFRN;

Ao professor. Dr. Ayrton de Sá Brandym pela forma amigável e prestativa que conduziu a coordenação do programa no IFET-Pi;

Ao professor Paulo Henrique do IFET-Pi. Pela humildade e franqueza;

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Agradecimento

Resumo

Abstrat

Lista de siglas

Lista de figuras	
Lista de tabelas	
1 – Introdução	01
2 – Objetivos	03
2.1.1 – Objetivo geral	03
2.1.2 – Objetivos específicos	03
3 – Fundamentação teórica	04
3.1– História do biodiesel	04
3.2 – História do biodiesel no Brasil	05
3.3 - Biodiesel	07
3.4 – Propriedades e especificações de biodiesel	08
3.5 - A transesterificação	10
3.6 – Oxidação	14
3.7 – Estabilidade oxidativa	15
3.8 – Compostos Fenólicos como antioxidantes	18
3.9 – Os antioxidantes usados em biodiesel	20
3.9.1 – TBHQ - Tercbutil de hidroquinona	20
3.9.2 – BHA – butil-hidroxi-anisol	20
3.9.3 – BHT - butil-hidroxi-tolueno	21
3.9.4 – PG – Propil galato	21
3.9.5 – Kerobit	22
3.10 – O líquido da castanha de caju	22
3.11 – Espectroscopia de impedância	26
3.12 – Teoria da eletrólise e leis de Faraday	31
4. Parte experimental	33
5. Resultados e Discussão	38
6. Conclusão	64
7. Referências	65
8. Anexos	

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

BHA – Butil-Hidroxi-Anisol

BHT - Butil-Hidroxi-Tolueno

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CNSL - Cashew Nut Shell Liquid – (Líquido da Castanha de Caju)

CPE - Elemento de Fase Constante

EIS – Espectroscopia de Impedância

EN – Norma Européia

FRA – Frequency Response Analyse

IDA – Ingestão Diária Aceitável

JECFA – Joint Expert Committee on Food Aditives

LACAC – LCC eletrolisado com ácido acético

LCC – Líquido da Castanha de Caju

LELETRO – LCC eletrolisado com metanol

LSAL – LCC eletrolisado com cloreto de sódio

LSODA – LCC eletrolisado com hidróxido de sódio

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia

OSI – Índice Estabilidade Oxidativa

PG – Propil Galato

PI – Período de Indução

TBHQ - Terbutil de Hidroquinona

WHO – World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - A reação de transesterificação	10
FIGURA 02 - Fluxograma do Processo de produção de biodiesel	12
FIGURA 03 - Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação	16
FIGURA 04 – Esquema do biodiesel Rancimat's 873 e configuração de saída	18
FIGURA 05 – Estrutura do TBHQ	20
FIGURA 06 - Estrutura do BHA	20
FIGURA 07 – Estrutura do BHT	21
FIGURA 08 – Estrutura do Propil galato	21
FIGURA 09 – Estrutura do KEROBIT	22
FIGURA 10 – Extração do Líquido da Castanha de Caju (LCC)	23
FIGURA 11 – Estrutura dos principais Componentes do LCC	24
FIGURA 12 – Catálise ácida e catálise básica de fenóis	25
FIGURA 13 – Condensação de fenóis	26
FIGURA 14 – Condensação de polifenóis para formar a baquelite	26
FIGURA 15 – Solartron SI 1260	27
FIGURA 16 – (a) Circuito composto de elementos ideais e (b) a curva de impedância Z' com o sentido crescente de ω .	28
FIGURA 17 – Circuito constituído de um CPE no lugar da capacitância	29
FIGURA 18 – Diagrama de Impedância Cole-Cole	31
FIGURA 19 – Esquema da configuração mínima de um sistema Eletroquímico	32
FIGURA 20 – Esquema da Eletrólise do LCC	34
FIGURA 21 – Processo de aceleração da oxidação do biodiesel	36
FIGURA 22 – Esquema da leitura de Impedância	
FIGURA 23 - Rancimat para biodiesel - Metrohm 873	37
FIGURA 24 – Produto da eletrolise de LCC técnico no eletrólito metanol	38
FIGURA 25 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e LCC eletrolisado	39
FIGURA 26 – Produto da eletrolise de LCC técnico no eletrólito metanol mais NaOH	40

FIGURA 27 – Cromatografia de Camada Delgada do LCC técnico e produto da eletrolise em eletrólito metanol mais NaOH	40
FIGURA 28 – Produto da eletrolise do LCC técnico no eletrólito metanol mais ácido acético	41
FIGURA 29 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e o LCC eletrolisado em meio ácido	42
FIGURA 30 – Produto da eletrolise do LCC técnico eletrolisado no eletrólito metanol mais cloreto de sódio	42
FIGURA 31 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e o LCC eletrolisado no eletrólito metanol mais cloreto de sódio	43
FIGURA 32 – Espectro de infravermelho do LCC técnico	44
FIGURA 33 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado	45
FIGURA 34 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado com hidróxido de sódio	47
FIGURA 35 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado em meio ácido	48
FIGURA 36 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado com cloreto de sódio	50
FIGURA 37 – Gráfico da Análise do TG do LCC Técnico	51
FIGURA 38 – Gráfico da Analise TG Do LSAL	52
FIGURA 39 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel puro	53
FIGURA 40 – Circuito do tipo Randles (a) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa(b).	54
FIGURA 41 – Circuito utilizado para fazer as curvas de simulação	55
FIGURA 42 – Simulação para uma curva dos dados apresentados na Figura 39	55
FIGURA 43 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel tendo LCC Técnico como antioxidante	56
FIGURA 44 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com kerobit	57
FIGURA 45 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LELETRO	58
FIGURA 46 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado com cloreto de sódio	59

FIGURA 47 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado em meio ácido	60
FIGURA 48 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado em meio básico	61
FIGURA 49 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel utilizando os produtos da eletrólise	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do Biodiesel	9
Tabela 2 – Espécies reativas do oxigênio	16
Tabela 3 – Composição dos componentes do LCC natural e industrial	23
Tabela 4 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC técnico	44
Tabela 5 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado	46
Tabela 6 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado com hidróxido de sódio	47
Tabela 7 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado em meio ácido	49
Tabela 8 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado com cloreto de sódio	50
Tabela 9 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 39.	56
Tabela 10 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 43.	56
Tabela 11 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 44.	57
Tabela 12 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 45.	58
Tabela 13 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 46.	60
Tabela 14 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 47.	61
Tabela 15 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 48.	62
Tabela 16 – Estabilidade à oxidação (Método EN 14112)	62

RESUMO

Biodiesel é um combustível obtido a partir de óleos vegetais como soja, mamona, etc. Os monos éster de ácidos graxos desses óleos possuem cadeias com com mono, di e tri ligações duplas. A presença destas insaturações são susceptíveis a oxidação. Antioxidantes são substâncias capazes de inibir oxidação lípídica de óleos, gorduras, alimentos gordurosos, bem como ésteres de alquila (biodiesel). O objetivo deste trabalho foi sintetizar um novo antioxidante a partir do líquido da castanha de caju (LCC), utilizando a técnica da eletrólise. Fez-se passar uma corrente de 2 àmperes em uma única célula de um só compartimento e dois eletrodos de aço inoxidável 304 em solução de metanol, na presença dos eletrólitos: ácido acético, cloreto de sódio e hidróxido de sódio, por duas horas sob agitação. Os produtos de eletrólise foram caracterizados pelas técnicas de cromatografia em camada delgada, espectroscopia de infravermelho e análise termo gravimétrica. O material caracterizado foi submetido a testes de estabilidade oxidativa realizados pelas técnicas de espectroscopia de impedância e de rancimat (EN 14112). As análises da caracterização sugerem que ocorreu a polimerização do material eletrolisado. Os resultados da aplicação desses materiais como antioxidantes de biodiesel de soja mostraram que a ordem de estabilidade oxidativa foi: LSAL > LELET > LCC TÉCNICO > KEROBIT > LACAC > LSODA, obtida pelas duas técnicas utilizadas.

Palavras Chaves:

Antioxidante. LCC. Biodiesel

ABSTRACT

Biodiesel is a fuel obtained from vegetable oils, such as soy, castorbean, among others. The monoester of fatty acid of these oils have chains with mono, di and tri double connections. The presence of these insaturations are susceptible to oxidization. Antioxidants are substances able to prevent oxidization from oils, fats, fat foods, as well as esters of Alquila(biodiesel). The objective of this work is to summarize a new antioxidant from the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) using the electrolysis technique. A current of 2 amperes was used in a single cell of only one group and two eletrodos of stainless steel 304 in a solution of methanol, together with the eletrolits: acetic acid, sodium chloride and sodium hydroxide, for two hours of agitation. The electrolysis products are characterized by the techniques of cromatography in a thin layer, spectroscopy of infrared and gravimetric analysis. The material was submitted to tests of oxidative stability made by the techniques of spectropy of impendancy and Rancimat (EN 14112). The analyses of characterization suggest that the polimerization of the electrolytic material occurred. The application results of these materials as antioxidants of soy biodiesel showed that the order of the oxidative stability was obtained by both techniques used.

Keywords:

Antioxidant. CNSL. Biodiesel

1.0 - INTRODUÇÃO

O Brasil já detém capacidade laboratorial e competência tecnológica para desenvolver a utilização de novos combustíveis alternativos. Responsável pelo maior programa de uso de energia renovável do mundo – o Proálcool -, o país continua buscando alternativas viáveis e ambientalmente corretas para movimentar sua frota de veículos.

Além do álcool hidratado, que há anos vem abastecendo grande parte da frota nacional, e da mistura gasolina/álcool, agora o Brasil está investindo no desenvolvimento do biodiesel, obtido principalmente de sementes de soja, dendê, babaçu e girassol, entre outros e álcool anidro, capaz de reduzir consideravelmente os níveis de gases poluentes e de produtos carcinogênicos emitidos pelos veículos automotores. O biodiesel também pode ser usado em motores estacionários para a geração de eletricidade, irrigação de lavouras, tratores e colheitadeira.

A tecnologia brasileira para a utilização do óleo de soja como combustível vem despertando o interesse internacional e surge como uma excelente alternativa para o Brasil comercializar sua produção excedente e ocupar o parque industrial da soja que, atualmente, trabalha com um nível de ociosidade em torno de 33%.

Além de ser uma alternativa de biocombustível não poluente e biodegradável, a utilização do óleo de soja como combustível pode ampliar a participação do produto num restrito mercado que vive basicamente da comercialização de farelos, reduzirem a importação de diesel e minimizar o déficit de nossa balança de pagamentos.

O biodiesel pode ser utilizado em motores Diesel, em mistura com o Gasóleo, geralmente na proporção de 5 a 30%, ou puro. Exige, por vezes, pequenas transformações do motor de acordo com a percentagem de mistura e o fabricante/modelo do motor.

Tendo em vista que Biodiesel é um mono éster de ácidos graxos que pode apresentar mono, di e tri ligações duplas em sua cadeia. A exemplo o éster do ácido oléico (C18:1), do ácido linoléico (C18:2) e do ácido linolênico (C18:3). As duplas ligações nestas substâncias são os pontos de ataque pelo oxigênio do ar formando

epóxidos e outros produtos de oxidação tais como: ácidos, cetonas e aldeídos de cadeias mais curtas. A formação desses produtos no biodiesel leva um combustível fora da especificação, além de tornar o produto ácido e corrosivo levando a mais oxidação. A oxidação de biodiesel é um dos problemas a ser enfrentado para manter o produto armazenado com qualidade.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Obter Cardanol polimerizado a partir do LCC técnico (comercial) utilizando a técnica de eletrólise e aplicar os produtos como antioxidantes em biodiesel de soja.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Eletrolisar o Líquido da Castanha de Caju (LCC) em um sistema eletroquímico para produzir polímero em diversos meios eletrolíticos;
- Aplicar o material obtido na eletrólise como agente antioxidante em biodiesel de soja;
- Testar a ação do antioxidante pela técnica de espectroscopia de impedância para determinação da oxidação do biodiesel;
- Comparar os resultados de oxidação do biodiesel obtidos pela técnica de Impedância com os resultados obtidos pelo uso do Rancimat.

3 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

3.1 – História do biodiesel

As primeiras informações sobre degradação de óleos vegetais datam de 1938 com Brandes, quando ao destilar o óleo de coco obteve o propenol, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol ao qual Berzelius denominou de acroleína (PEREIRA, 2007 e GONZALEZ et al., 2000).

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol. O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol ou etanol. Para fins energéticos, esta reação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor desta patente, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007)

A primeira constatação da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triacilglicerídeos) foi feita em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre o craqueamento térmico de óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (GONZALEZ et al., 2000).

A criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, e por isso recebeu este nome. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França, em 1898 utilizando como combustível o óleo de amendoim (SÁ FILHO et al., 1979).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: "O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente" (STI/MIC, 1985).

Em 1921, na França com Mailhe e no Japão com Kobayashi apareceram os primeiros trabalhos empregando catalisadores para auxiliar a transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos. Os catalisadores usados por ambos são essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregadas argilas naturais, (Kobayashi), alumina, óxido de zinco e de alumínio (GONZALEZ et al., 2000).

Em 1924 Wattermann aplica o processo Bergius de síntese de hidrocarbonetos por hidrogenação de carvão à alta pressão de H₂ ao óleo vegetal e obtém uma conversão quase total destes hidrocarbonetos, trabalhando com uma pressão bastante elevada, atingindo 200 atm de Hg (GONZALEZ et al., 2000). Ao que parece não utilizou as modificações introduzidas por Pier ao processo de Bergius, ou seja, a aplicação de catalisadores à base de sulfeto, para auxiliarem na

hidrogenação (GONZALEZ et al., 2000).

Em 1930 Egloff (GONZALEZ et al., 2000) faz a primeira tentativa de industrialização de um processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir do óleo vegetal.

O primeiro relatório que utilizou o nome biodiesel e descreve o uso de ésteres etílicos do óleo de palma como combustível diesel ocorreu em 31 de agosto de 1937 quando foi concedido a G. Chavanne a primeira patente de biodiesel registrada foi sob o nº. 422.877 (KNOTHE, 2005).

De 1934 a 1947 foram desenvolvidos diversos trabalhos pelos chineses, com um cunho industrial, visando à obtenção de gasolina. Utilizaram basicamente catalisadores ácidos e chegaram a produzir gasolina por este processo, suprindo partes de suas necessidades (GONZALEZ et al., 2000).

Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados em 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003).

No período compreendido entre o final da 2ª Guerra Mundial e a crise de 1973, são muito raros ou de pouca importância os trabalhos publicados sobre o assunto, devendo-se este fato, sobretudo ao baixo custo de petróleo naquela época (GONZALEZ et al., 2000).

O ano de 1973 representou um verdadeiro marco na história energética do planeta, pois o homem passou a valorizar as energias, posicionando-as em destaque com relação aos bens de sua convivência (PARENTE, 2003).

No final de 2003, a capacidade para a produção de biodiesel instalada na Europa ocidental e oriental era de cerca de 2,5 - 2,7 M t, com expectativas de atingir 3,3 M t no final de 2004. O direcionamento do programa de biodiesel da União Européia objetiva a substituição de 2% do diesel usado para transportes em 2005; 5,75% em 2010, e 20% em 2020 (IEA, 2004 citado em Cadernos NAE, 2005).

3.2 - História do Biodiesel no Brasil

O uso de óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna remonta a 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em seus motores (SHAY, 1993). Na época, graças ao baixo custo e grande disponibilidade, o petróleo tornou-se a principal fonte de energia e o diesel passou a ser o principal combustível.

Entretanto, o petróleo e seus derivados periodicamente passaram por quedas de produção e fornecimento, o que estimulou a busca por fontes alternativas (PARENTE, 2003; SCHUCHARDT et al., 1998; ZANIN et al., 2000). Por exemplo, nas décadas de 1930 e 1940, óleo vegetal bruto foi utilizado nos motores em situações emergenciais (MA E HANNA, 1999). Àquela época, a pirólise de diferentes triglicerídeos foi, também, utilizada para fornecimento de combustíveis líquidos em diferentes países, como na China, onde hidrocarbonetos semelhantes ao diesel de petróleo foram produzidos a partir do craqueamento do óleo de tungue (CHANG E WAN, 1947). Outra proposta, que surgiu na mesma época, foi o uso de ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir da transesterificação

de óleos ou gorduras (CHAVANNE, 1937; CHAVANNE, 1942), ou da esterificação de ácidos graxos livres combinada com a alcoólise de triglicerídeos (KEIM, 1942).

As crises do petróleo nas décadas de 70 e 90, bem como a crescente preocupação com as questões ambientais, renovaram o entusiasmo pela busca de fontes de combustíveis alternativos (HILL, 2000; PARENTE, 2003; SCHUCHARDT et al, 2001).

No Brasil o quadro não foi diferente. Durante a década de 40 surgiram as primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fonte de energia. São diversos os registros de estudos acerca do uso de óleos vegetais puros em motores (BORGES, 1944), ou de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico de triglicerídeos (OTTO, 1945). Durante a Segunda Guerra Mundial a exportação de óleo de algodão foi proibida para que houvesse queda no preço, de forma a favorecer seu uso como combustível em trens (CHEMICAL & METALLURGICAL ENGINEERING, 1943), o que caracterizou, provavelmente, o primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis.

Durante os períodos de crise do petróleo citados, foi criado outro programa, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, por meio da resolução n° 007 de outubro de 1980. Esperava-se estabelecer a mistura de 30% de óleos vegetais ou derivados ao diesel e, em longo prazo, uma substituição total do mesmo. A alternativa tecnológica proposta para produção de biocombustíveis foi a transesterificação de óleos vegetais. Infelizmente, após a queda nos preços do petróleo no mercado internacional, esse programa foi abandonado em 1986.

No final do Século XX, o governo federal retomou a discussão acerca do uso do biodiesel e diversos estudos foram realizados por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanolise de óleos vegetais foi escolhida como a rota principal para iniciar um programa de substituição ao uso de diesel de petróleo, o PROBIODIESEL, apresentado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e pelo decreto n° 702 de 30 de outubro de 2002.

Inicialmente foi sugerida, nesse programa, uma substituição do diesel consumido no Brasil por B5 (5 % biodiesel e 95 % diesel) até 2005 e num período de 15 anos a substituição por B20 (20 % biodiesel e 80 % diesel) usando ésteres de ácido graxos (VIGLIANO, 2003). Por causa da grande produção de etanol no Brasil, a etanolise foi a rota de produção escolhida apesar de suas limitações tecnológicas em relação à metanolise.

É importante ressaltar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa economicamente vantajosa, mas também envolve aspectos sociais e ambientais: (i) o biodiesel é biodegradável; (ii) é produzido a partir de matérias primas renováveis; (iii) não contém enxofre; (iv) diminui a emissão de particulados; (v) as emissões de CO₂ são quase completamente absorvidas durante o cultivo da oleaginosa; (vi) o biodiesel não contém os carcinogênicos existentes no diesel; (vii) não é considerado um material perigoso; (viii) aumenta a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação (PARENTE, 2003; SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2003).

3.3 – Biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como sendo: “Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Segundo a literatura, (CANDEIA, 2008; WANG et al., 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; GERPEN, 2005), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens. São elas:

a) Vantagens:

Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);

Tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão. E, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;

Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;

Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança;

Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;

É biodegradável, e não tóxico.

b) Desvantagens:

O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena em torno de 5% em relação ao diesel convencional; cristalização em baixas temperaturas: Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros; todas estas características apontadas são importantes para a viabilização do biodiesel, nos aspectos:

Ambiental - O gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores pode ser absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então, a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promovendo a diminuição de CO₂ na atmosfera, o que contribuiria para reduzir o aquecimento global. Deste modo, o biodiesel possibilitaria ao Brasil o atendimento dos compromissos firmados no âmbito do Protocolo de Kyoto sobre a redução de emissões de gases que provocam efeito estufa;

Social - Destaca-se a possibilidade de ampliação da área plantada e de geração de trabalho e renda no meio rural;

Tecnológico - O biodiesel promoverá o aprimoramento de tecnologias, favorecendo a indústria nacional de bens e serviços. Uma vez que não haveria a necessidade de adaptações dos motores do ciclo a diesel com injeção direta de combustível, a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade da ANP) puro ou misturado ao diesel convencional, melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado;

Estabilidade oxidativa – Tendo em vista que o Biodiesel é obtido por óleos ou gorduras através da reação de transesterificação e que esses materiais são susceptíveis a oxidação, o biodiesel também sofre sobre este fenômeno, podendo ser deteriorado na estocagem.

3.4 – Propriedades e especificações do biodiesel

De acordo com a origem do óleo ou gordura vegetal ou animal, a composição e natureza dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos se diferem. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composições diferentes e conseqüentemente algumas propriedades dos seus ésteres também diferentes (KNOTHE et al, 2006)

Na tabela – 1 estão as especificações brasileiras para o uso e a comercialização do biodiesel no Brasil.

Tabela 1: Especificação do Biodiesel (RESOLUÇÃO ANP Nº 7, De 19.3.2008)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111

Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)
--	---	---	---	---	---------------

3.5 – A transesterificação

É também conhecida como alcoólise, provoca a diminuição da viscosidade do óleo vegetal assim como melhora o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. Atualmente, o biodiesel é obtido através de reações de transesterificação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Metanol supercrítico também foi utilizado na tentativa de se excluir os catalisadores da reação, mas a grande quantidade de solvente utilizado (razão molar 42:1) inviabilizou economicamente o processo [FUKUDA et al., 2001; ZHANG et al., 2003].

A reação transesterificação consiste em número de reações consecutivas e reversíveis. No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto na Figura 1.

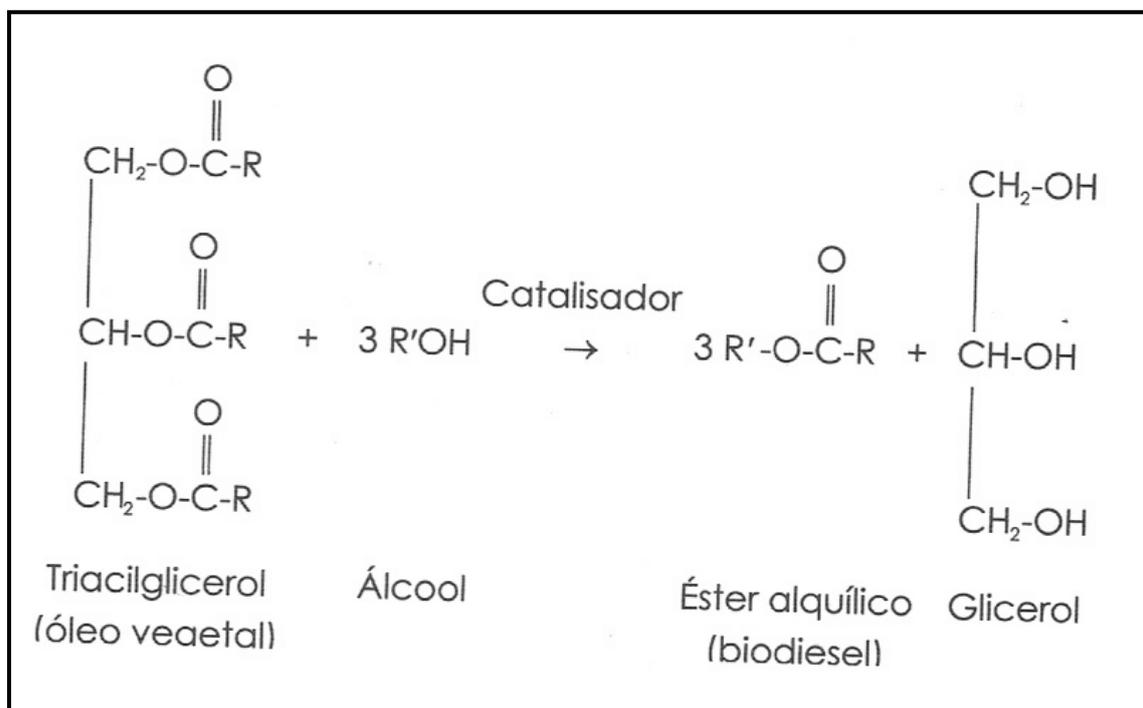


FIGURA – 01: A reação de transesterificação. R representa cadeia de ácido graxo.

O álcool empregado para a produção de biodiesel é geralmente o metanol ($\text{R}' = \text{CH}_3$ ou $\text{R}' = \text{CH}_2 - \text{CH}_3$). (KNOTHE et al, 2006)

Os catalisadores utilizados são de natureza química e podem ser ácidos ou básicos. Quanto aos catalisadores ácidos podemos ter ácido inorgânico (ácido clorídrico e sulfúrico) e ácidos orgânicos (ácidos sulfônicos). A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para

mesma quantidade de catalisador, mas é indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA et al. 2001).

Álcalis utilizados como catalisadores na transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. A catálise alcalina é mais utilizada comercialmente em comparação aos catalisadores ácidos. Catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são altos, acima de 1 % e 0,5 % respectivamente. Alta umidade provoca reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5 %, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (FUKUDA et al., 2001).

O uso de catalisadores como NaOH e KOH provocam a produção de água quando esses reagem com o álcool. Logo, metóxido de sódio e similares são preferidos, mas apresenta maior custo, o que pode inviabilizar sua utilização comercial. Com relação à razão molar, estudos indicam que a razão ideal para catalisadores básicos é de 6 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, ou seja, 100 % de excesso quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1). Para catalisadores ácidos a razão molar é de 30:1. A quantidade de catalisador utilizada normalmente não ultrapassa 1 % da massa de óleo (FUKUDA et al. 2001).

O tempo de reação varia com o catalisador e com a temperatura. Para uma razão molar de 6:1 entre metanol e óleo e 0,5 % de metóxido de sódio, a conversão para óleos de soja, coco, amendoim e girassol atingiu 98 % após uma hora de reação a 60°C.

Uma transesterificação realizada em óleo de soja refinado com 1 % de NaOH e razão molar (6:1) em três diferentes temperaturas (60, 45, 32°C) apresentou os seguintes rendimentos após 6 minutos de reação: 94, 87 e 64 % respectivamente, demonstrando que a conversão é dependente da temperatura na qual a reação é realizada (FUKUDA et al., 2001).

O processo de transesterificação do biodiesel por catálise básica pode ser observado na Figura 2.

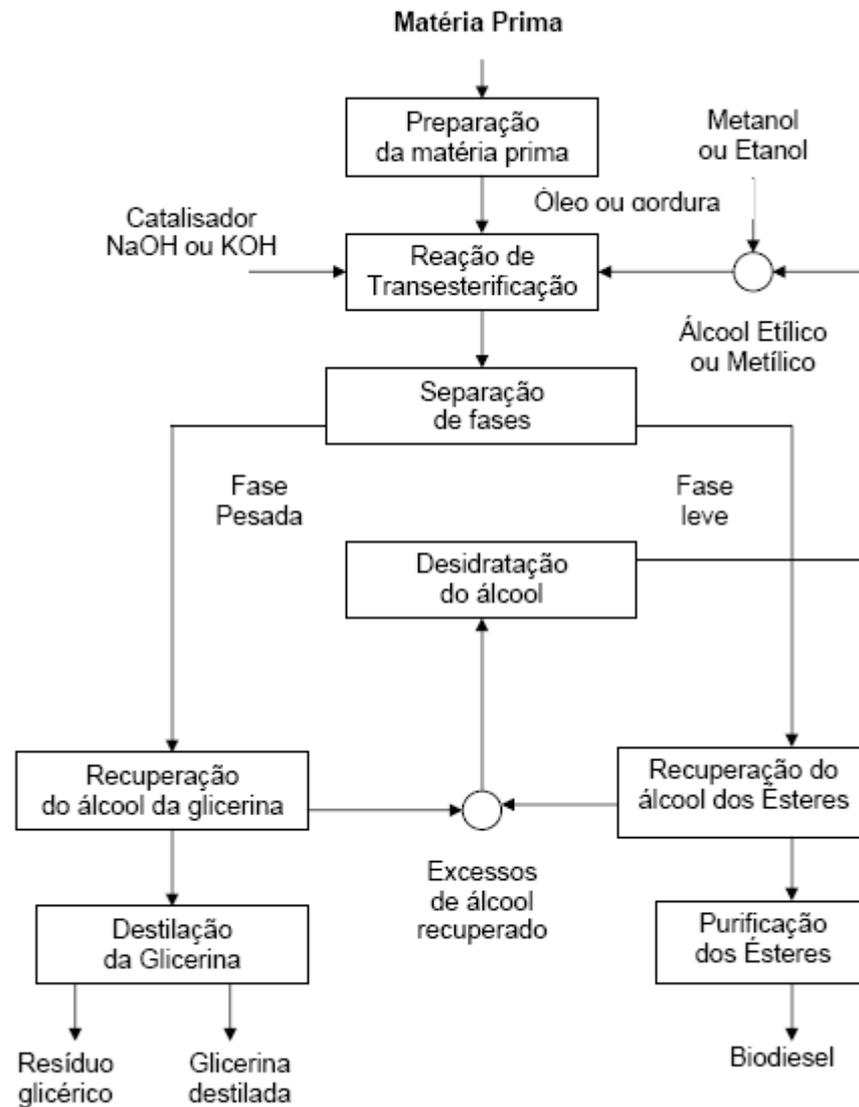


Figura – 2 Fluxograma do Processo de produção de biodiesel (PARENTE, 2003)

O primeiro passo do processo é a mistura do álcool com o catalisador e posterior mistura com o óleo vegetal no reator. O reator é então pré-aquecido até uma temperatura ligeiramente inferior ao ponto de ebulição do álcool utilizado, quando a reação não é realizada à temperatura ambiente. Após a reação, os produtos são separados por decantação, ficando os ésteres na fase superior e o glicerol na fase inferior. Uma etapa de lavagem é necessária para remover impurezas na fase rica em ésteres. Essa etapa depende principalmente da qualidade do óleo utilizado. Óleos refinados produzirão biodiesel com menor teor de impurezas em comparação com óleos usados. Após a lavagem, o biodiesel é aquecido para remover qualquer traço de água ou álcool remanescente. O glicerol obtido é separado e purificado por destilação. Esse tipo de processo usualmente obtém 95 % de conversão (ZAPPI et al., 2003).

O uso de fontes renováveis de energia tem sido constantemente promovido. A união europeia estipulou metas que prevêem que 12 % das fontes de energia primária devem ser renováveis até 2010. O uso do etanol como substituinte para a gasolina em motores de ignição interna foi e ainda é estimulado (SCHARMER, 1999). Em 1998, os Estados Unidos adotaram incentivos para produção e utilização de 10 % de etanol proveniente de milho misturado à gasolina, programa esse conhecido como Gasohol. No Brasil, o Proálcool, iniciado no início dos anos 1970, e antes da primeira crise dos combustíveis, possibilitava o uso de 100 % de etanol em motores de combustão interna. Houve grande esforço das montadoras para adaptar seus veículos. Hoje a gasolina vendida em postos de abastecimento é misturada com 25 % de etanol. As fontes renováveis respondem por 43,8 % da matriz energética brasileira, enquanto a média mundial é de 13,6 % e nos países desenvolvidos, de apenas 6 %. Entretanto, combustíveis de fontes renováveis para motores a diesel nunca estiveram disponíveis até o advento do biodiesel [VAN DYNE et al., 1996; SCHARMER, 1999; DA SILVA et al., 2003; VICENTE et al., 2004; MME, 2004].

O óleo vegetal (triglicerídeos) sempre foi considerado como uma opção para a substituição do diesel combustível, já que seu poder calorífico é similar. Entretanto, óleos vegetais não modificados utilizados em motores de compressão interna causam problemas sérios. A alta viscosidade, composição ácida e os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, assim como a formação de goma devido à oxidação e polimerização durante armazenamento e combustão, depósitos de carbono no motor e nos injetores e problemas com lubrificante são algumas das dificuldades mais comuns. Os altos pesos moleculares e viscosidade (10 vezes superior à viscosidade do diesel) causam uma pobre atomização do combustível (que leva à combustão incompleta), baixa volatilidade e aumento da penetração do spray de combustível. Esse aumento da penetração do spray é considerado parcialmente responsável pelas dificuldades encontradas com os depósitos de carbono e o espessamento do óleo lubrificante. O uso prolongado resulta em eventual falha no motor. Em função destes problemas, surgiu então a necessidade de se modificar os óleos vegetais com o objetivo de reduzir sua viscosidade e sua tendência à polimerização. Diversos processos foram sugeridos e o biodiesel foi então produzido a partir de diferentes óleos vegetais e animais (MA e HANNA, 1999; RANESES, et al., 1999; ALCANTARA et al., 2000; FUKUDA et al., 2001; MONYEM & VAN GERPEN, 2001; ENCINAR et al., 2002; ZHANG et al., 2003; DORADO, et al., 2004; KNOTHE, 2005).

O biodiesel, desde então, vem apresentando crescente importância, devido principalmente às suas características. Ele oferece diversas vantagens ambientais e de segurança quando comparado com o diesel. A densidade é similar, logo, mistura-se de modo excelente com o diesel e não requer novos postos de abastecimento. Ele também apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores de ar/combustível. Seu armazenamento e manipulação são, portanto, mais seguros que o do diesel. O biodiesel também é superior ao diesel no que diz respeito à sua natureza não tóxica e ao fato de ser biodegradável. O biodiesel é degradado aproximadamente em 95 % num período de 30 dias, causando poucos problemas em caso de derramamento acidental e para a saúde do trabalhador. Por produzir menor quantidade de gases do efeito estufa por unidade de energia utilizável e pela emissão de CO₂ ser inferior ao limite fixado pelas

plantas que originaram o combustível, pode contribuir significativamente para a redução do efeito estufa. O biodiesel apresenta também conteúdo praticamente nulo de enxofre. Entretanto, problemas de compatibilidade entre o biodiesel e alguns materiais foram observados. Tintas, plásticos de baixa qualidade, borrachas e adesivos apresentaram endurecimento ou deterioração (CHOO & MA, 2000). Alguns componentes plásticos dos motores e das linhas de combustível talvez tenham que ser adaptados para a utilização de biodiesel. O biodiesel tende a limpar sujeira e depósitos de carbono no sistema de combustível, o que pode causar entupimento dos filtros (MARTIN et al., 1995; ENCINAR et al., 1999; CHOO & MA, 2000; FUKUDA et al., 2001; 2003; ZAPPI et al., 2003).

Além das vantagens ambientais, a introdução de um novo mercado de biodiesel no mundo terá grande impacto econômico. Os países produtores serão beneficiados com a redução da dependência de importações de combustíveis fósseis, especialmente para o setor de transportes. Incentivos em impostos são compensados por um retorno de 60 a 70 % através de redução na importação e do surgimento de novos impostos devido a novas atividades industriais. Atividades industriais essas, que também serão responsáveis pela oferta de novas vagas de emprego. Esses são os principais motivos econômicos que levam governos a encorajar a produção de biodiesel (MARTIN et al., 1995; VAN DYNE et al., 1996; ENCINAR et al., 1999; SCHARMER, 1999; LEUNG, 2001; ANTOLIN et al., 2002; VICENTE et al., 2004; NBB, 2005).

A produção comercial de biodiesel na Europa se iniciou em 1992. Até 1998 a estrutura da produção de biodiesel avançou vagarosamente, devido principalmente à incertezas no mercado e ao cálculo dos riscos envolvidos. Os altos preços dos combustíveis fósseis em 1999/2000 melhoraram a economia da produção de biodiesel e, em 2003, a produção de biodiesel já era 10 vezes maior do que o patamar de 1997 (BOCKEY, 2002).

3.6 – OXIDAÇÃO

O intemperismo sofrido por óleos vegetais pode ser responsável pela oxidação dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no *biodiesel*. A oxidação térmica ou fotoquímica de óleos insaturados representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

A oxidação do biodiesel afeta sua viscosidade, sua acidez, seu ponto de fulgor, além de provocar outras alterações que irão afetar na sua qualidade do combustível.

Oxidação subprodutos, tais como ácidos e carbonílicos, causar corrosão e acelerar o processo de degradação. Os subprodutos da degradação podem ser insolúveis na mistura diesel e filtro e podem causar entupimento nos sistemas de combustível (KENRECK, 2007).

A resolução nº 7, de 19 de março de 2008 da ANP, estabelece as especificações do biodiesel a ser acrescido ao diesel mineral comercializado no país. Dentre elas está à estabilidade oxidativa.

3.7 – Estabilidade oxidativa

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido sua composição química. O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras e, portanto, está sujeito à oxidação também auto-oxidação ou oxidação Lipídica.

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C – H na posição alílica, viabilizando a sua oxidação (ALMEIDA, 2007 e BIBBIO E BIBBIO, 2001). Desta forma quanto maior o número de insaturações, mais facilmente o material graxo será oxidado.

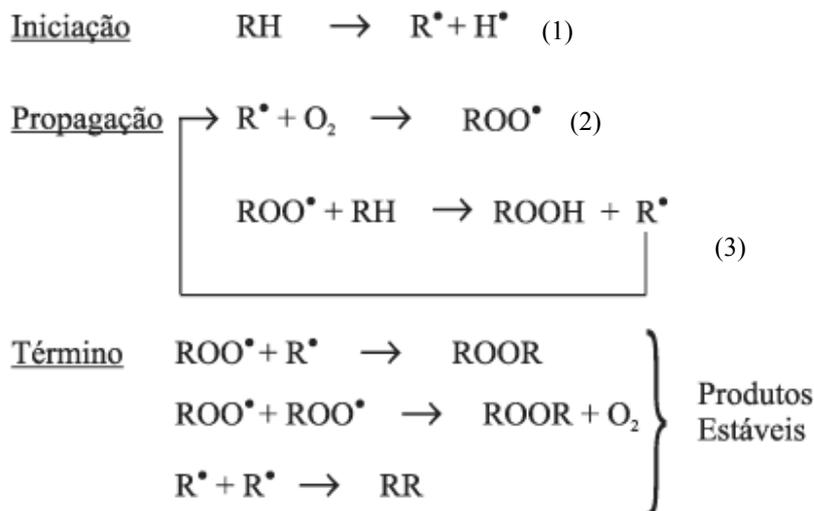
A oxidação é causada a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados dos óleos ou gorduras, sendo acelerado pela presença de íons metálicos e luz e inibida por compostos antioxidantes (ALMEIDA, 2007; FERRARI et al., 2005 e LIANG et al., 2006). A reação em cadeias de radicais livres da auto-oxidação está associada à reação do oxigênio com ácido graxo insaturado e ocorre em três etapas, distinguíveis pelos produtos formados e pelas características sensoriais de cada uma delas. A primeira é denominada iniciação ou indução, ocorre a formação de 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. (RAMALHO e JORGE, 2006; TOLEDO et al, 1985). A explicação mais aceitável é a de que o oxigênio singleto seja o responsável pelo desencadeamento das reações (ALMEIDA, 2007 e BIBBIO E BIBBIO, 2001; OZAWA e GONÇALVES, 2006).

A segunda etapa da auto-oxidação é a propagação e caracteriza-se pelos radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico (RAMALHO e JORGE, 2006; TOLEDO et al, 1985).

A terceira etapa ou término, nesta etapa 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) (RAMALHO e JORGE, 2006; SILVA et al, 1999 e BERGER e HAMILTON, 1995).

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização. Aldeídos e outros compostos voláteis formados conferem sabor e odor desagradáveis ao alimento, afetando a qualidade do produto (ALMEIDA, 2007).

O mecanismo da auto-oxidação está esquematizado na figura – 03 representado pelas três etapas:



onde: RH - Ácido graxo insaturado; R[•] - Radical livre;
 ROO[•] - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

Figura 03 - Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação (RAMALHO e JORGE, 2006; MELO e GUERRA, 2003).

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é obstruído pelos radicais livres R[•] e ROO[•] com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A[•]) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Os radicais livres, estruturas que iniciam a auto-oxidação são geralmente espécies reativa do oxigênio instável, estas estruturas são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 02 – Espécies reativas do oxigênio (ALMEIDA, 2007).

RADICAIS LIVRES	NÃO RADICAIS
Radical hidroxila (OH [•])	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)
Radical nítrico (NO [•])	Ácido hipocloroso (HOCl)
Radical superóxido (O ₂ ^{•-})	Oxigênio singleto (1O ₂)
Radical peroxil (ROO [•])	Ozônio (O ₃)
Radical alcoxil (RO [•])	

Sob certas condições, um radical iniciou-polimerização podem formar polímeros insolúveis, que podem obstruir linhas de combustível, filtros e bombas. Estas desvantagens são menos pronunciadas em óleos vegetais em bruto contendo antioxidantes naturais. Contudo, degradação

prematura pode ser superada através da adição de antioxidantes sintéticos. Embora a sua concentração possa ser determinada pela cromatografia iônica, a sua eficácia, pode ser investigada com rigor pelo método Rancimat (STEINBACH, 2007).

O índice estabilidade oxidativa (OSI) Rancimat método tem sido apontado como um procedimento para medir a estabilidade através da quantificação dos ácidos formados durante o processo de degradação quando o biodiesel é exposto a elevadas temperaturas e do oxigênio. Ou seja, ele tem sido usado para prever a estabilidade oxidativa do biodiesel. A investigação revelou que existe pouca correlação entre estabilidade e frações insolúveis (KENRECK, 2007).

O Rancimat imita o método de oxidação do biodiesel uma amostra numa determinada temperatura, normalmente muito acima ambiente. O resultado é então extrapolado para a estabilidade sob temperatura de armazenamento. Na prática, uma corrente de ar purificado é transmitida através da amostra aquecida (geralmente 110 graus Celsius ou 230 graus Fahrenheit) e é posteriormente borbulhamento num frasco contendo água deionizada (Figura - 4). Os produtos resultantes de oxidação, ácidos orgânicos voláteis, predominantemente ácido fórmico abateram-se a partir da amostra dentro da água, aumentando assim a sua condutividade continuamente monitorada. O ponto em que a máxima variação da taxa de oxidação ocorre o tempo de indução. O software automaticamente avalia o tempo a partir da indução máxima da segunda derivada da condutividade com o tempo. Esta metodologia encontra-se hoje normalizada de acordo com a norma EN 14112:2003, e integra o regulamento técnico da ANP (portaria 042/2004) que regula a qualidade do biodiesel no país e estabelece um ponto de indução (PI) mínimo de 6 (seis) horas.

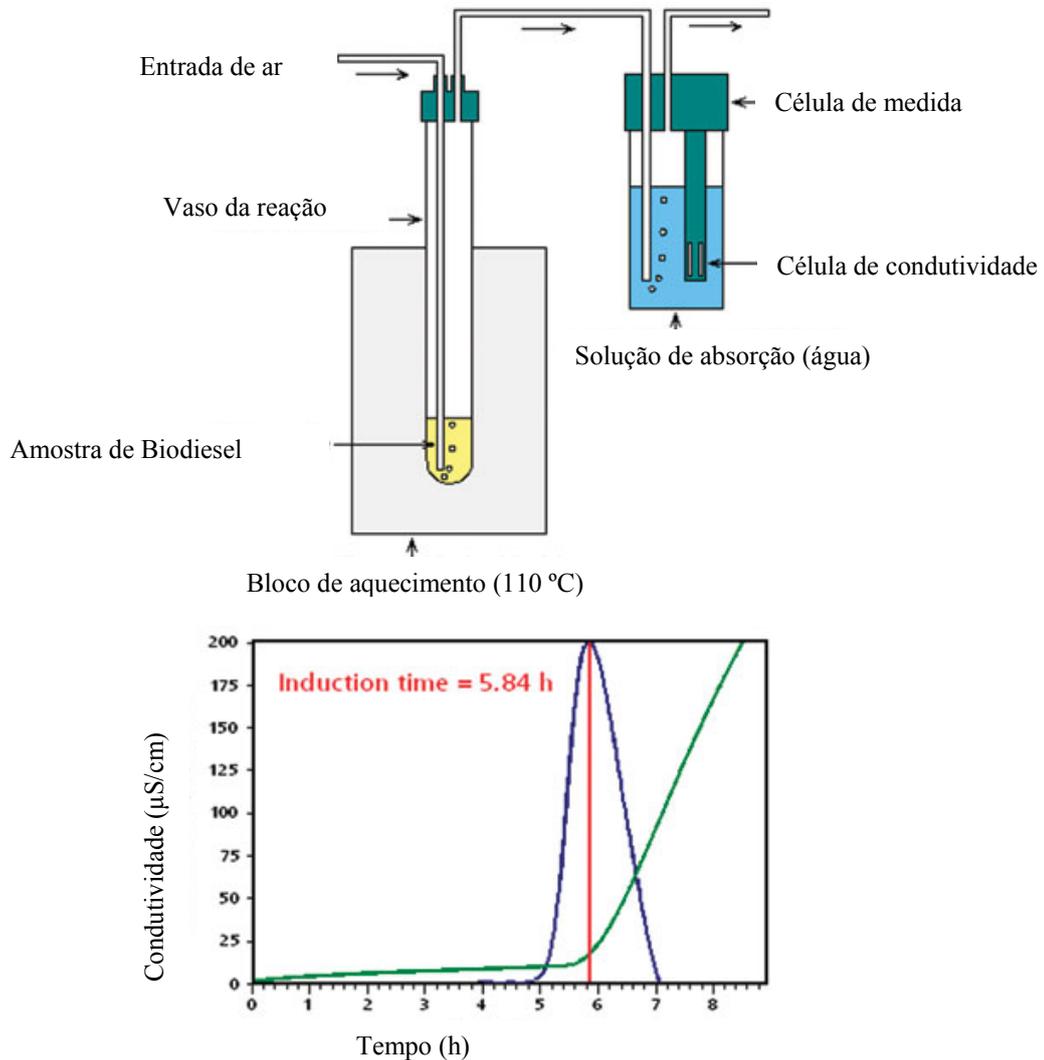


FIGURA 04 – Esquema do biodiesel Rancimat's 873 e configuração de saída

3.8 – COMPOSTOS FENÓLICOS COMO ANTIOXIDANTES

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização (SOARES, 2002 e BRAVO, 1998). Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas (SOARES, 2002 e CROFT, 1998).

(SOARES, 2002 e RIBÉREAU-GAYON, 1968) adotou a seguinte classificação para estes compostos: pouco distribuídos na natureza, polímeros e largamente distribuídos na natureza.

Na família dos compostos fenólicos pouco distribuídos na natureza estão um número reduzido deles, embora estes sejam encontrados com certa frequência. Neste grupo estão os fenóis simples, o pirocatecol, a hidroquinona e o resorcinol. A esta família também pertencem os aldeídos

derivados dos ácidos benzóicos, que são constituintes dos óleos essenciais como a vanilina (SOARES, 2002).

Alguns compostos fenólicos não se apresentam em forma livre nos tecidos vegetais. São aqueles presentes sob a forma de polímeros, na qual estão os taninos e as ligninas. Os taninos são compostos de alto peso molecular, que conferem ao alimento a sensação de adstringência, e classificam-se em dois grupos, baseados em seu tipo estrutural: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os primeiros contêm um núcleo central de glicose ou um álcool poliídrico, esterificado com ácido gálico ou elágico, e são prontamente hidrolisáveis com ácidos, bases ou enzimas. Os outros são polímeros de catequina e/ou leucoantocianidina, não prontamente hidrolisáveis por tratamento ácido. As ligninas são polímeros complexos de grande rigidez e resistência mecânica, e sua hidrólise alcalina libera uma grande variedade de derivados do ácido benzóico e cinâmico (SOARES, 2002).

Os processos oxidativos podem ser evitados através da modificação das condições ambientais ou pela utilização de substâncias antioxidantes com a propriedade de impedir ou diminuir o desencadeamento das reações oxidativas (SOARES, 2002 e ALLEN & HAMILTON, 1983).

Os antioxidantes são capazes de inibir a oxidação de diversos substratos, de moléculas simples a polímeros e biosistemas complexos, por meio de dois mecanismos: o primeiro envolve a inibição da formação de radicais livres que possibilitam a etapa de iniciação; o segundo abrange a eliminação de radicais importantes na etapa de propagação, como alcoxila e peroxila, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (SOARES, 2002 e NAMIKI, 1990; SIMIC & JAVANOVIC, 1994).

Antioxidantes fenólicos funcionam como seqüestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais (SOARES, 2002 e SHAHIDI et al., 1992), agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários, formados pela ação destes antioxidantes, são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias (SOARES, 2002 e NAWAR, 1985). Os compostos fenólicos e alguns de seus derivados são, portanto, eficazes para prevenir a oxidação lipídica; entretanto, poucos são os permitidos para o uso em alimentos, devido principalmente a sua toxicidade (SOARES, 2002 e SHAHIDI et al., 1992).

Na indústria de alimentos, a oxidação lipídica é inibida por seqüestradores de radicais livres. Neste caso, os compostos mais utilizados, entre outros, são: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), tércio-butil-hidroxiquinona (TBHQ), tri-hidroxi-butilfenona (THBP) e propil galato (PG). Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade de estes antioxidantes apresentarem algum efeito tóxico, e o *Joint Expert Committee on Food Additives* (JECFA) da *Food and Agriculture Organization* (FAO) e *World Health Organization* (WHO) têm alterado nos últimos anos a ingestão diária aceitável (IDA) destas substâncias como resultado de algumas pesquisas científicas (SOARES, 2002 e WÜRTZEN, 1990).

3.9 – Os antioxidantes usados em biodiesel

Antioxidantes são substâncias que tem a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lípídica de óleos, gorduras, alimentos gordurosos, bem como ésteres de alquila (biodiesel).

Os lipídios são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis e outras substâncias. A maior parte destes constituintes é oxidável em diferentes graus, sendo que os ácidos graxos insaturados são as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo.

3.9.1 – TBHQ - Tercbutil de hidroquinona

Estrutura:

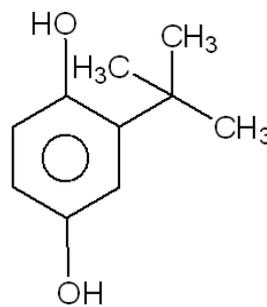


FIGURA 05 – Estrutura do TBHQ, Nome na IUPC: 2-(1,1-Dimetiletil)-1,4 benzenodiol, massa molar: 166,21 g/mol

O TBHQ é um branco, sólido cristalino que tem um odor característico. É praticamente insolúvel em água, mas solúvel em álcool e em éter. TBHQ é um Antioxidante de propósito geral preservavam vários óleos, gorduras e artigos de comida retardando a deterioração oxidativa deles. É usado formulando verniz, resinas e elementos aditivos de campo de óleo. É usado como fixador de essências em perfumaria devido seu alto ponto de ebulição (273 °C), pois reduz a taxa de evaporação e melhorar estabilidade. É usado como um estabilizador inibir o auto-polimerização de peróxidos orgânicos (RAMALHO e JORGE, 2006).

3.9.2 – BHA – butil-hidroxi-anisol

Estrutura:

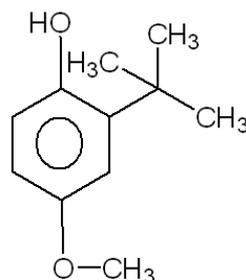


FIGURA 06 - Estrutura do BHA, Nome na IUPAC: é uma mistura de 2-*terc*-butil 4- hidroxianisol e 3-*terc*-butil-4-hidroxianisol, massa molar: 180.24 g/mol

O BHA é uma mistura de 2 isômeros, o **2** e o **3**-terc-butil-4-hidroxi-anisol, sendo formado a partir do 4-metoxifenol e do isobutileno. Tem aparência cerosa e propriedades anti-oxidantes, é sólido feito ou revestido de cera branco ou amarelado, possui odor aromático característico "lânguido"

BHA geralmente impede gorduras de ficarem rançosas. BHA é encontrado em manteiga, carnes, cereais, chiclete, bem assados, comidas de lanche, batatas desidratadas, e cerveja. Também é achado em alimento animal, comida empacotada, cosméticos, produto de borracha, e produtos de petróleo(RAMALHO e JORGE, 2006).

3.5.3 – BHT - butil-hidroxi-tolueno

Estrutura:

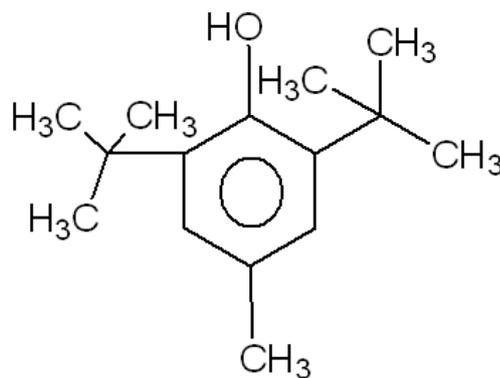


FIGURA 07 – Estrutura do BHT, Nome da IUPAC: 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol, Massa molar: 221,43 g/mol

BHT também previne deterioração oxidativa de gorduras. É usado para preservar odor de comida, cor, e sabor. Muitos materiais empacotando incorporam BHT. Também é somado diretamente a encurtando, cereais, e outras comidas que contêm gorduras e óleos(RAMALHO e JORGE, 2006).

3.9.4 – PG – Propil galato

Estrutura:

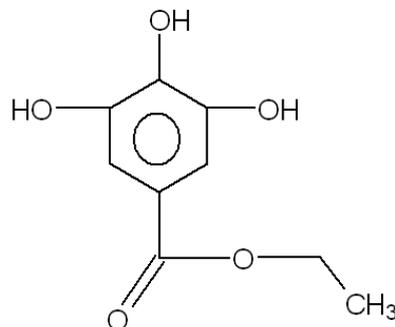


Figura 08 – Estrutura do Propil galato, Nome da IUPAC: Galato de propila massa molar: 262,34 g/mol

PG é um éster do 3,4,5 ácido triidroxibenzóico; tem uma concentração ótima de atividade como antioxidante e quando usado em níveis elevados pode atuar como pró-oxidante. Seu poder para estabilizar alimentos fritos, massas assadas e biscoitos preparados com gorduras é baixo (RAMALHO e JORGE, 2006).

3.9.5 – KEROBIT

Estrutura:

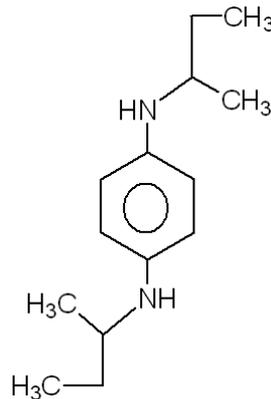


FIGURA 09 – Estrutura do KEROBIT, Nome da IUPAC: N,N'-dibutan-2-il benzeno-1,4-diamina, Massa molar: 220.35 g/mol

É um aditivo utilizado na gasolina e em combustíveis de aviação. Pertence ao grupo das aminas de substâncias químicas, Estes elementos aditivos impedem o hidrocarboneto de ser oxidado e formar um sedimento de massa molecular alta que é depositado como gengiva. Isto melhora a estabilidade do combustível.

3.10 – O LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), planta disseminada em todo o mundo tropical, vem despertando interesse cada vez maior na região Nordeste do Brasil devido, principalmente, à geração de emprego e renda. (RAMOS et al, 1996)

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada. (KUMAR et al., 2002). Obtido durante o processo de tratamento das castanhas de caju, é usado na fabricação de importantes produtos industriais como cimento (MENON et al., 1985), pinturas e vernizes com aplicações principais na indústria de polímeros. (PARAMSHIVAPPA et al, 2001)

O líquido da castanha de caju (LCC), conhecido internacionalmente como *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) é constituído de uma mistura de compostos fenólicos com cadeia alquílica de 15 carbonos na posição meta à hidroxila do anel aromático. (CITÓ et al., 1998). O LCC encontra muitas aplicações industriais, tais como: formação de resina fenol-formaldeído, resina epóxi, resinas alquílicas, resinas trocadoras de íons, ceras antioxidantes, elastômeros, agregantes, adesivos, dentre outras. (FRANÇA, 2007 e GONÇALVES et al, 1980)

O LCC é classificado em dois tipos (extração por solvente e LCC técnico) baseados no modo de extração do líquido da castanha de caju como mostra a Figura 10. O LCC técnico contém principalmente cardanol (60-65%), cardol (15-20%), material polimérico (10%), e traços de metilcardol. O extraído por solvente contém ácido anacárdico (60-65%), cardol (15-20%), cardanol(10%), e traços de metilcardol. (MENON et al, 1985).

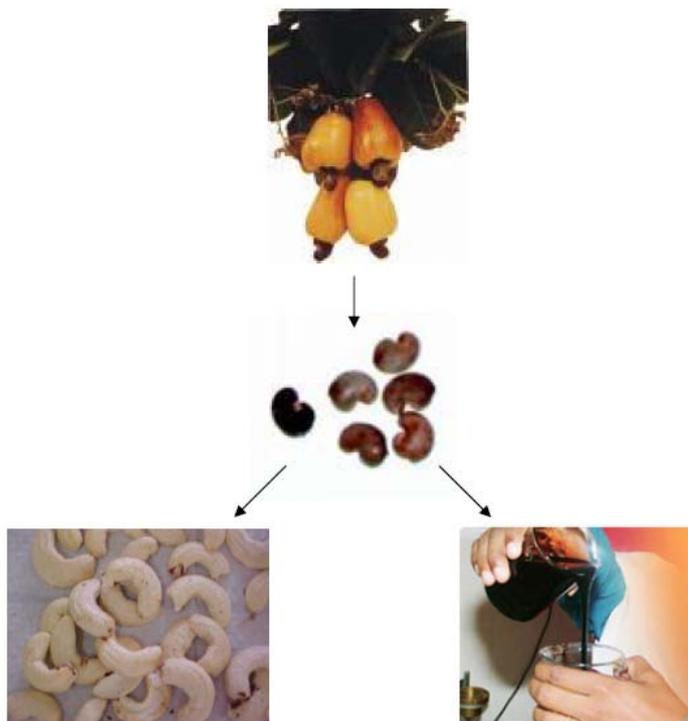


FIGURA 10 – Extração do Líquido da Castanha do Caju (LCC)

A composição dos constituintes fenólicos do LCC natural e industrial (técnico) foi estudada por diversas técnicas. (FRANÇA, 2007 e KUMAR et al, 2002). Um sumário dos resultados encontra-se na Tabela 03

Tabela 03 – Composição dos componentes do LCC natural e industrial

Componentes fenólicos	LCC natural (%)	LCC industrial (%)
Ácido anarcádico	71 – 82	0 – 1,8
Cardanol	1,9 – 9,2	63 – 95
Cardol	13,8 – 20,1	3,8 – 18,9
2-metil cardol	1,6 – 3,9	1,2 – 5,2
Material polimérico	-	0 – 21,6
outros	0 – 2	0 – 4

O ácido anarcádico é termicamente instável e é facilmente descarboxilado durante o processo de extração por aquecimento e então é transformado em LCC industrial rico em cardanol. (KUMAR et al, 2002) os principais constituintes do LCC estão mostrados na figura - 11.

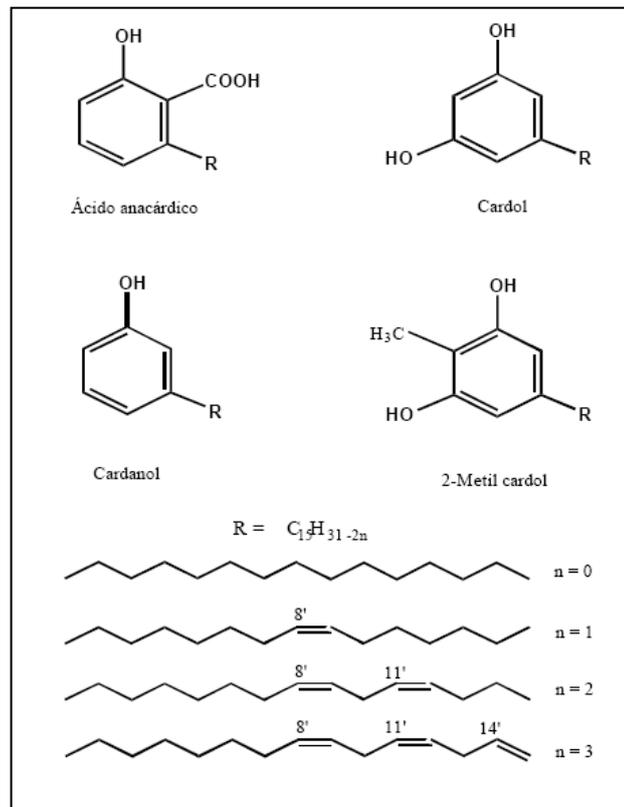


FIGURA 11 – ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO LCC SEGUNDO TREVISSAN (2006)

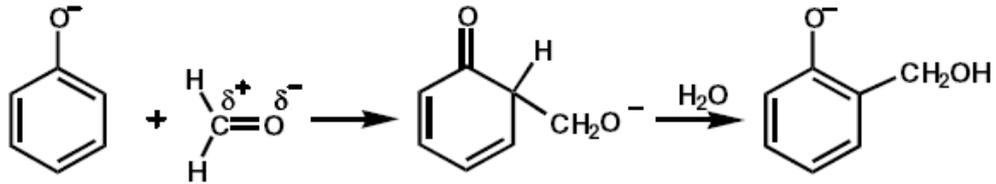
O líquido da castanha do caju pode ser polimerizado por diversos caminhos (FRANÇA, 2007 e MOITA NETO, 1997) sendo os mais comuns: a produção de resinas alquídicas através da polimerização por adição na cadeia lateral e a produção de resinas fenólicas através da polimerização por condensação com aldeídos (FRANÇA, 2007, HESSE, 1991 e MACEDO, 1996).

Na polimerização por condensação com formaldeído, o cardol apresenta maior reatividade devido à presença de duas hidroxilas no anel aromático. Este fato favorece a polimerização seletiva dos monômeros fenólicos do LCC (FRANÇA, 2007 e MOITA NETO, 1997).

A reação entre o fenol e o formaldeído pode se processar em várias etapas: O primeiro passo da reação é a formação do conjunto de adição, conhecido como derivado do metilol. A reação ocorre nas posições orto ou para em relação ao grupo OH e o metilol obtido pode ser considerado como verdadeiro monômero desta reação. Essa etapa pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel pelo carbono do formol ou como uma adição nucleofílica do anel aromático ao grupo carbonila (FRANÇA, 2007).

A base catalisa a reação transformando o fenol no íon fenóxido, que é relativamente mais reativo, ou seja, mais nucleofílico, enquanto que o ácido catalisa a reação apresentado na Figura 12, convertendo o formaldeído em íon positivo, aumentando assim o caráter eletrofílico do carbono da carbonila (FRANÇA, 2007 e BILLMEYER, 1984).

a) catálise básica



b) catálise ácida

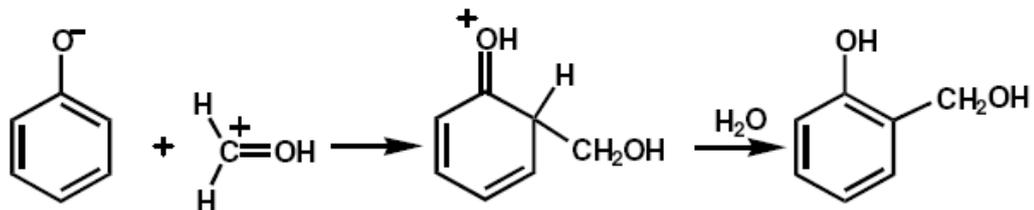


FIGURA 12- Catálise ácida e catálise básica de fenóis

Como já mencionando, o fenol apresenta um grupo hidroxila(OH) orto-para dirigente, o que proporciona a existência, no fenol, de três hidrogênios susceptíveis à reação com o formaldeído. Isto possibilita a obtenção dos derivados do metilol, os quais são formados mais satisfatoriamente em condições neutras ou alcalina (FRANÇA, 2007 e KUMAR et al, 2002).

Os fenóis metilóis, na presença de um catalisador alcalino e formaldeído com razão superior a 1, podem condensar tanto através de ligações metileno, quanto através de ligações éter. Esta última após a perda de formaldeído origina também pontes de metileno visto na Figura 13. Os produtos gerados são denominados de RESOLES, também solúveis e fusíveis, quando não retilados (FRANÇA, 2007 e KUMAR et al, 2002).

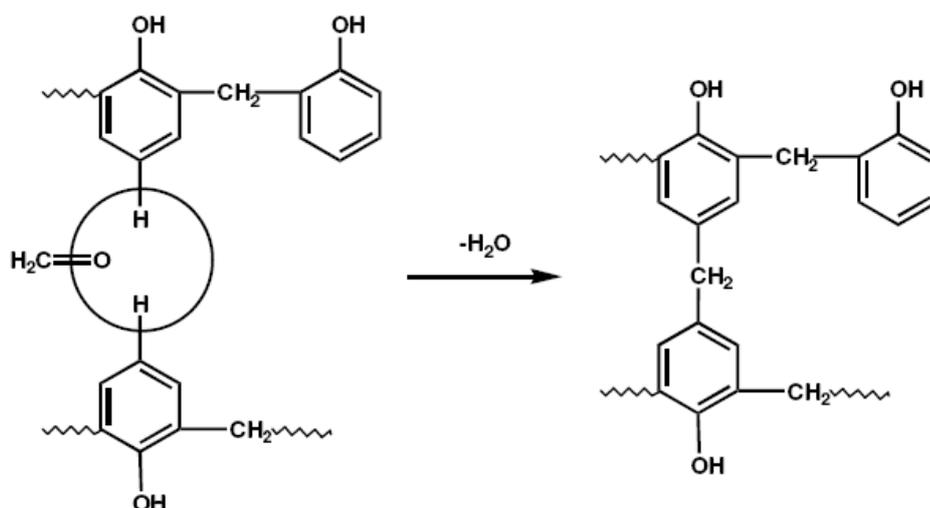


FIGURA 13 – Condensação de fenóis

No entanto a Figura 14, se a reação prosseguir pode ocorrer à formação de um polímero tridimensional, resultante da condensação de um grande número de núcleos fenólicos, denominados de baquelite.

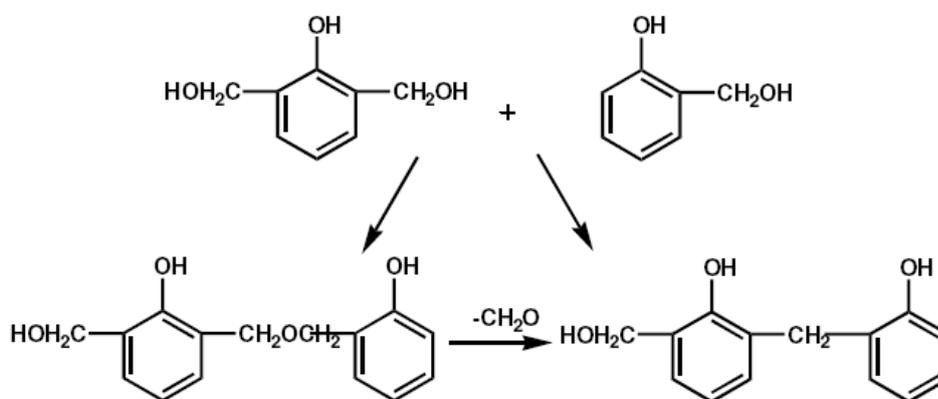


FIGURA 14 – Condensação de polifenóis para formar a baquelite

3.11 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos, suspensões de partículas, cerâmicas semicondutoras, cerâmicas ferroelétricas e antiferroelétricas. Envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos

milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional (DAMOSET et al, 2004; SLUYTERS-REHBECH, 1994; BARD e FAULKNER, 1980).

Na EIS surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado) (DAMOSET et al, 2004).

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros (DAMOSET et al, 2004).

Esta técnica permite a análise dos processos de condução elétrica em materiais sólidos e líquidos que apresentam certo grau de resistividade elétrica, através de um impedanciômetro (Figura 15) é aplicado no material em que varia no tempo numa faixa de 10^{-1} a 10^7 Hz.



FIGURA 15 – Solartron SI 1260

A grandeza física de interesse nas medidas de EIS é a impedância. A abordagem geralmente usada consiste em aplicar uma tensão ou corrente AC com uma frequência aos eletrodos e observar a resposta da tensão ou corrente, através das partes reais e imaginárias da impedância em função da frequência.

A impedância é definida por $Z(\omega) = Z' + iZ''$ onde Z' é a parte real da impedância e Z'' a parte imaginária da impedância. Quando uma tensão $v(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$, onde $\omega = 2\pi f$, é aplicada ao material, uma corrente $i(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$ será medida, onde θ é a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente. A impedância em módulo no material será dada por $Z(\omega) = V_0/I_0$.

Quando no estudo da EIS querem se separar os efeitos oriundos do material e da interface em relação ao eletrodo, outras quantidades derivadas da impedância como a admitância (Y), a função módulo (M), a constante dielétrica complexa ou permissividade elétrica e podem ser interessantes. A EIS é uma ferramenta muito útil para a análise de diversas quantidades físicas que influenciem a condutividade de um sistema constituído de material e eletrodo. No específico caso deste trabalho, devido à natureza do transporte eletrônico, os eletrodos não desempenham papel relevante na resposta do sistema.

A impedância terá um comportamento puramente resistivo quando $\theta = 0$ e, portanto $Z(\omega) = Z'(\omega)$. Neste caso Z' é independente da frequência. No entanto, geralmente Z' depende da frequência e dessa forma a EIS consistirá de medidas de Z' em função de $Z'(\omega)$ num grande intervalo de frequência. A partir das medidas de impedância em função da frequência é que se retiram as informações das propriedades elétricas do sistema amostra/eletrodo.

Para analisar os resultados experimentais usando a espectroscopia de impedância, faz-se necessário encontrar um circuito equivalente que apresente as mesmas respostas elétricas da amostra. Uma vez encontrado este circuito, torna-se viável a obtenção de informações relevantes da amostra em questão.

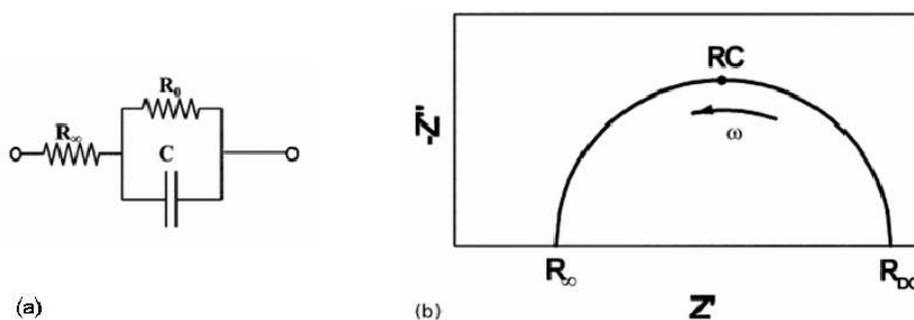


FIGURA 16 – (a) Circuito composto de elementos ideais e (b) a curva de impedância Z' com o sentido crescente de ω .

Um circuito RC com elementos ideais como o da figura 12 (a) é descrito por uma única constante de tempo $\tau = RC$ onde R é a resistência e C é a capacitância. Ele gera, através de uma função de Debye $D(\omega t) = D' - iD'' = (1 + i \omega t)^{-1}$, um semi-círculo perfeito no plano complexo da impedância como mostrado na figura 12(b) (GOMES, 2007e MACDONALD, 1987).

Para o circuito da figura 16 (a), a impedância será dada por

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC}, \quad \text{Equação - 06}$$

que pode ser separada nas partes real Z' e imaginária Z'' através de

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad \text{Equação - 07}$$

e

$$Z'' = \frac{-i\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad \text{Equação - 08}$$

Como comentado anteriormente, o modelo descrito acima se aplica, somente para sistemas que apresentam como resultado um semi-círculo perfeito no plano complexo da impedância, e para tais casos o circuito que descreve esse comportamento é constituído apenas de componentes ideais.

Contudo, materiais reais muitas vezes não conduzem a medidas com semi-círculos perfeitos. Quase sempre são observados semi-círculos comprimidos no plano complexo da impedância, e que não podem ser descritos pela relação de Debye devido ao aparecimento não de um tempo de relaxação, mas de uma distribuição dos tempos de relaxação. (GOMES, 2007)

Para analisar materiais reais por EIS, é necessário fazer uma adaptação no circuito da figura 16. Para tal faz-se o uso do circuito da figura 17, que é constituído de resistores, capacitores e vários elementos que são distribuídos pelo elemento de fase constante (CPE). A justificativa para a escolha do CPE é porque ele não pode ser aplicado para todas as frequências (GOMES, 2007 e MACDONALD, 1984).

A impedância de um circuito constituído de um CPE é dado por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega\tau)^{\psi_Z}} = \frac{1}{A_0(i\omega)^{\psi_Z}}, \quad \text{Equação - 09}$$

onde A_0 e ψ_Z são parâmetros independentes da frequência e que podem depender da temperatura, $0 < \psi_Z < 1$. É importante observar que para $\psi_Z = 1$ a equação acima descreve um capacitor ideal e para $\psi_Z = 0$ a equação descreve um resistor ideal.

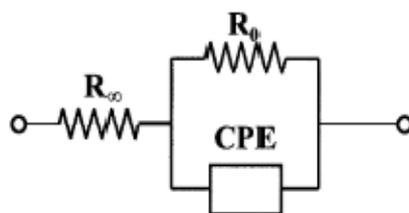


FIGURA 17 – Circuito constituído de um CPE no lugar da capacitância (GOMES, 2007 e MACDONALD, 1987).

O circuito da figura 17 será descrito por um semi-círculo comprimido no plano complexo de Z . Essa compressão, no entanto, depende do parâmetro ψ_Z do elemento de fase constante (CPE). A impedância Z para o circuito da figura 13, que leva em conta os parâmetros reais e microscópicos do sistema, será dada por (GOMES, 2007; RAVAINÉ e SOUQUET, 1973; SANDIFER e BUCK, 1974),

$$Z = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{\psi_Z}}, \quad \text{Equação - 10}$$

onde R_∞ é resistência para o limite ($\omega \rightarrow \infty$), R_0 é resistência para o limite ($\omega \rightarrow 0$), t é o tempo de relaxação e ψ_0 é a largura de uma distribuição homogênea dos tempos de relaxação. Numa situação em que $R_\infty = 0$, a equação - 05 pode ser escrita como

$$Z = \frac{R_0}{1 + (i\omega\tau)^{\psi_Z}} = \frac{R_0}{1 + A_0 R_0 (i\omega)^{\psi_Z}}, \quad \text{Equação - 11}$$

e, descreve o circuito com a combinação de um resistor R_0 e um CPE com parâmetro A_0 , onde $\tau = (A_0 R_0)^{1/\psi_Z}$. (GOMES, 2007)

Uma questão importante é determinar a contribuição das partes real Z' e imaginária Z'' da impedância, que poder ser feito separando-as a partir da equação - 06. Assim

$$Z' = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{2} \left(1 - \frac{\sinh(1 - \alpha)x}{\cosh(1 - \alpha)x + \sin(\alpha\pi/2)} \right), \quad \text{Equação - 12}$$

e

$$Z'' = \frac{R_0 - R_\infty}{2} \left(\frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh(1 - \alpha)x + \sin(\alpha\pi/2)} \right), \quad \text{Equação - 13}$$

onde $x = \log(\omega\tau_0)$ e $0 < \alpha < 1$. Nas equações 12 e 13 usamos $\psi_Z = 1 - \alpha$, para a largura das distribuições dos tempos de relaxação e $\tau = \tau_0$ para o tempo de relaxação médio. Existem dois limites em que às equações 12 e 13 produzem a curva de Debye para um único tempo de relaxação. No primeiro limite, para valor de $\alpha = 0$ o elemento de fase constante (CPE) representa um capacitor ideal, já no segundo limite para $\alpha = 1$, o CPE representará um resistor ideal. Para $0 < \alpha < 1$, as equações 07 e 08 podem ser descritas por uma distribuição dos tempos de relaxação e como consequência, uma curva comprimida no plano complexo da impedância será observada (GOMES, 2007).

Para $\alpha \neq 0$, o modelo proposto por Cole e Cole (chamados "Cole-Cole plots"), pode descrever a largura das distribuições dos tempos de relaxação. Em analogia em nível de impedância, a tratamento Cole-Cole foi feito para a constante da permissividade elétrica complexa (GOMES, 2007; COLE e COLE, 1941).

Neste contexto, a representação gráfica Z'' (componente imaginária da impedância) vs Z' (componente real da impedância), também denominado diagrama de Nyquist, Argand, Sluyters ou gráfico de Cole-Cole (Figura 18), pode fornecer informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema (GOMES, 2007; RAVAINÉ e SOUQUET, 1973; SANDIFER e BUCK, 1974).

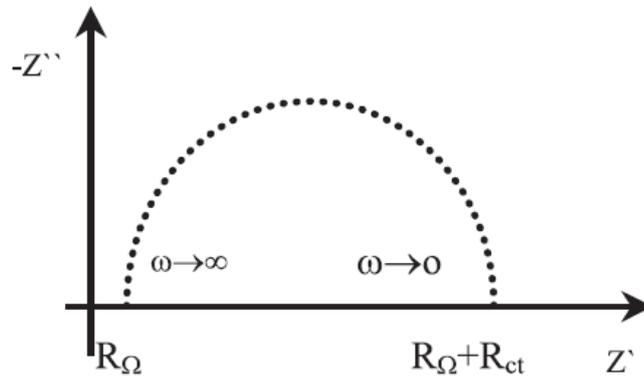


FIGURA 18 – Diagrama de Impedância Cole-Cole

3.12 – Teoria da eletrólise e leis de Faraday

A eletólise é um processo eletroquímico, caracterizado pela ocorrência de reações de oxidação em uma solução condutora quando se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre dois (ou mais) eletrodos mergulhados nessa solução. Vale lembrar que a denominação solução eletrolítica, empregada para designar qualquer solução aquosa condutora de eletricidade, deriva justamente desse processo.

Condutores eletrolíticos são aqueles nos quais ocorre uma transferência de massa associada à passagem de corrente elétrica. Podem ser substâncias puras ou soluções. A corrente é transportada pelos íons que percorrem a solução, em direção aos eletrodos e, em consequência, resulta em uma variação de concentração ao longo da solução. Nestes condutores a corrente está associada à movimentação de cargas, tanto negativas quanto positivas, em sentidos opostos.

Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores elétricos) imersos em um eletrólito que transporta íons, conforme esquematizado na Figura 19:

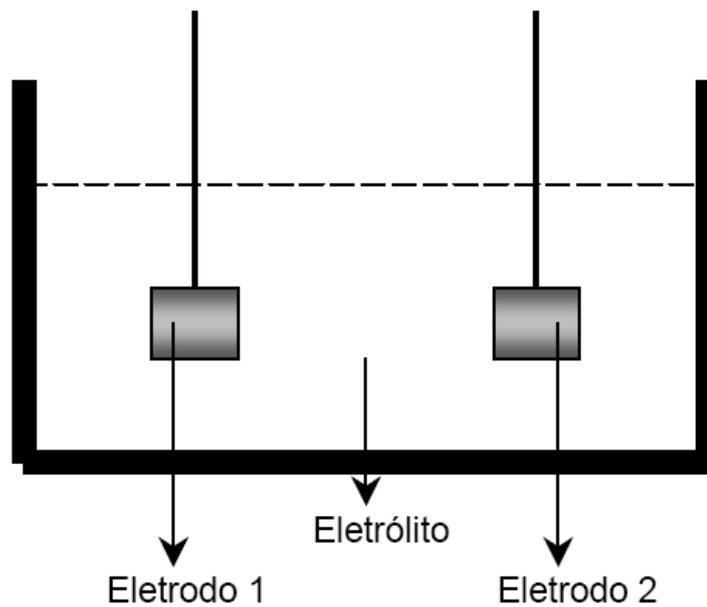


FIGURA 19 – Esquema da configuração mínima de um sistema eletroquímico (Ticianelli, 2005).

Os fenômenos da eletrólise podem ser resumidos em duas leis de Faraday, surgidas em 1835 (Ticianelli, 2005), para a eletrólise (Denaro, 1974):

1. A quantidade de produto primário formado num eletrodo pela eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela solução.
2. As quantidades de diferentes produtos primários formados num eletrodo pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais às suas massas moleculares relativas, ou massas atômicas relativas, divididas pela variação de seu número de oxidação durante o processo eletrolítico.

A forma genérica do enunciado da lei de Faraday pode ser resumida da seguinte forma: “A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica” (TICIANELLI, 2005).

Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e é determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa” (TICIANELLI, 2005).

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 – Na Eletrolise:

LCC técnico. O líquido da casca da Castanha do Caju foi proveniente da fábrica de castanha EUROPA (Altos – PI).

Eletrodos – Aço inoxidável 304, cilíndricos

Solventes e Reagentes - Álcool metílico p.a., (Proquimios); Hidróxido de sódio p.a., (Vetec); Ácido acético p.a., (Vetec); Cloreto de sódio p.a., (Vetec).

4.2 – SÍNTESES DOS ANTIOXIDANTES

4.2.1 – ELETRÓLISE DO LCC

Pesou-se 10 g de LCC em uma cuba eletrolítica, em seguida adicionou 100 mL de metanol, depois se fez passar uma corrente de 2 amperes em uma célula com dois eletrodos cilíndricos colocado um dentro do outro como mostra a figura 20 sobre a solução num intervalo de 02 (duas) horas, utilizando eletrodos de aço inoxidável 304 com agitação.

Após as duas horas evapora-se o excesso de metanol, num banho de glicerina a uma temperatura constante de 75°C.

Em seguida o material foi lavado com água destilada.

Foram utilizados no processo de eletrólise do LCC técnico os seguintes meios eletrolíticos:

- a) Metanol;
- b) Metanol com ácido acético;
- c) Metanol com hidróxido de sódio;
- d) Metanol com cloreto de sódio.

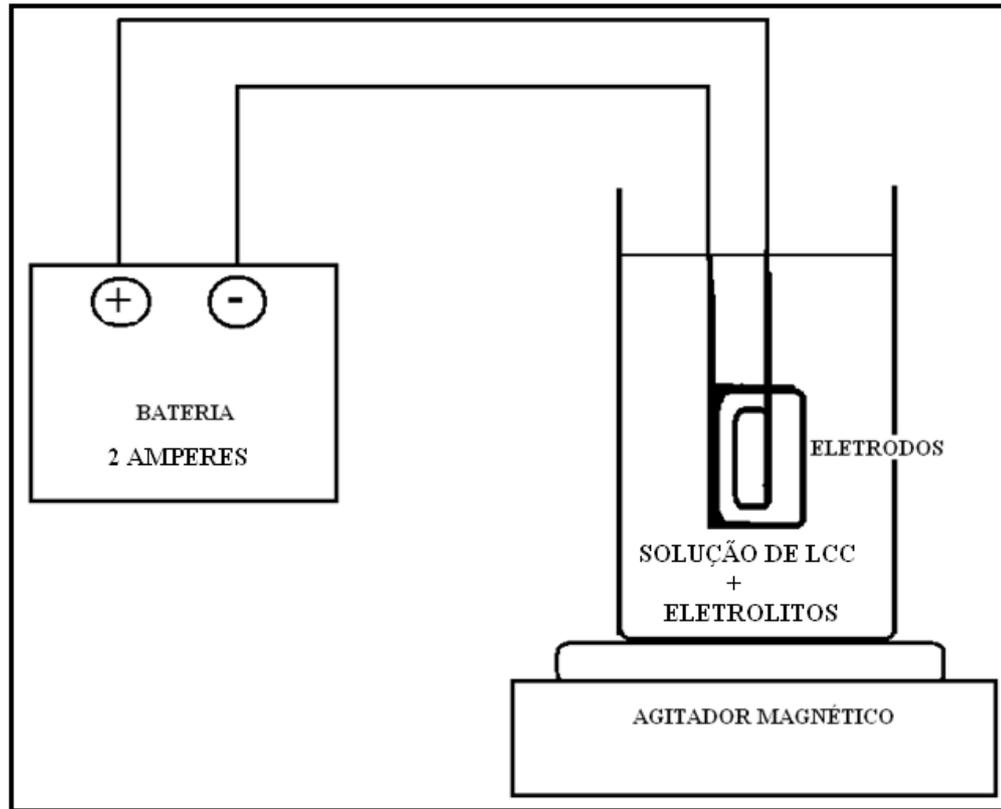


Figura – 20 Esquema da Eletrólise do LCC

4.2.2 – O Biodiesel para os testes

Biodiesel – O Biodiesel foi obtido da empresa BRASIL ECODIESEL (Florianópolis – PI), com as especificações em anexo.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 – CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA

A técnica de cromatografia do tipo ascendente foi realizada em cromatoplaças comerciais de sílica e utilizando como eluente uma mistura de clorofórmio/acetato de etila/ácido acético numa proporção de 95:5:2. Revelador: vapores de iodo:

4.3.2 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV, 4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier BRUKER IFS66.

As amostras sólidas foram preparadas em forma de pastilhas com KBr ou na forma de filmes obtidos por evaporação de solução do polímero na superfície de janelas de KBr e, as amostras líquidas foram depositadas sobre uma janela de KBr.

4.3.3 – ANÁLISE TÉRMICA

Medidas de TG foram realizadas em equipamentos da TA INSTRUMENTS modelo TGA 2050 em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}$ na faixa de temperatura de 25 – 500 $^{\circ}\text{C}$.

4.2 – PROCESSO DE OXIDAÇÃO

O biodiesel utilizado foi um biodiesel de soja obtido pela empresa BRASIL ECODIESEL e que possui as seguintes especificações do fabricante. Em tudo os ensaios foram utilizadas uma concentração de 8000 ppm de antioxidantes comerciais e materiais eletrolisados, segundo DOMINGOS et al,2007.

A oxidação do biodiesel foi acelerada utilizando um compressor JAD, modelo U – 3600 onde um fluxo de ar passa pela amostra de biodiesel numa vazão de 4 L/min de ar, a temperatura ambiente (+/- 25 $^{\circ}\text{C}$). Seus voláteis juntos com o ar são lançados em uma cuba contendo água de “milli-q”.

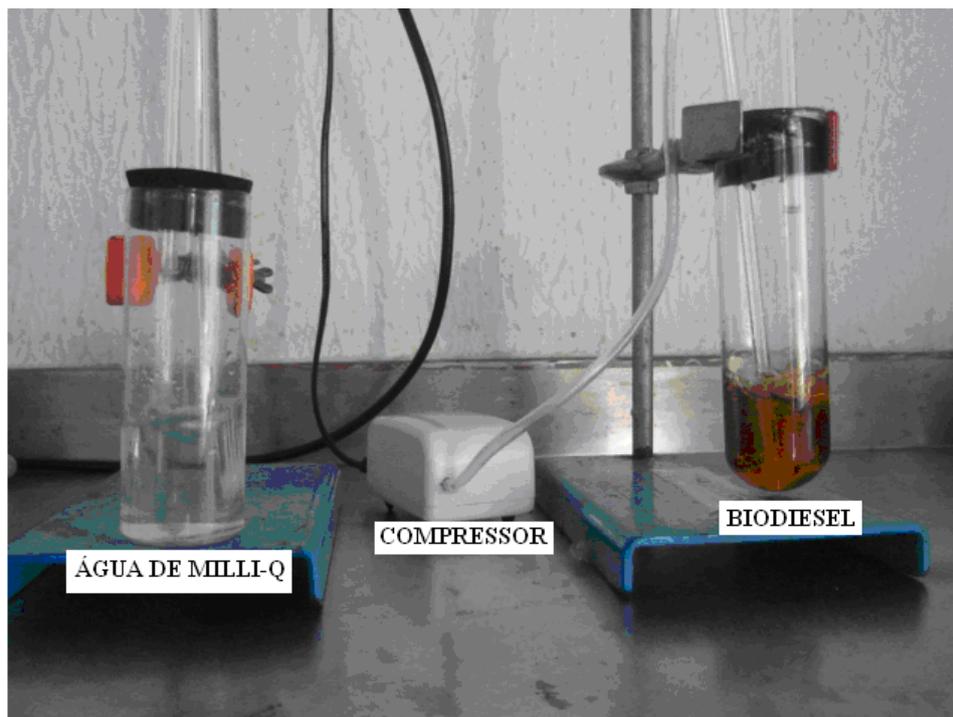


Figura – 21 Processo de aceleração da oxidação do biodiesel

4.2.1 – LEITURA DE IMPEDÂNCIA

Inicialmente utilizando o aparelho **Solartron SI1260** fez-se a leitura da água de milli-q, utilizada como parâmetro padrão.

Fez-se em seguida a medida de impedância da água contendo os produtos voláteis da oxidação de cada amostra em intervalos de 10, 20 e 30 minutos conforme Figura 22.

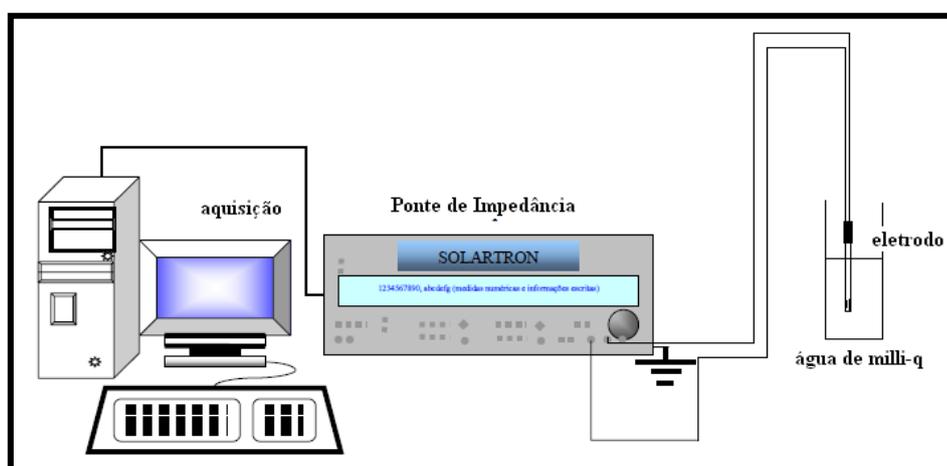


Figura 22 – Esquema da leitura de Impedância

4.2.2 – ENSAIO EM APARELHO RANCIMAT

A estabilidade de óleos é definida como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (ANTOLIN, 2002). Foi determinada pelo método proposto pela (AOCS Cd 12b-92, 1999), utilizando o Rancimat que é baseado na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação.



Figura 23 - Rancimat para biodiesel - Metrohm 873 -

A determinação foi realizada a 110°C, com fluxo de ar de 20L/h, utilizando 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos.

Por esse método, uma curva de condutividade elétrica x tempo é automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, o período de indução é determinado em horas.

A atividade antioxidante dos produtos sintetizados foi avaliada em meio lipídico, utilizando-se o aparelho *Rancimat* (modelo 873 – Metrom). O fluxo de oxigênio foi programado para 10 L/h e a temperatura de 110 °C. O substrato lipídico utilizado foi o óleo de soja, isento de antioxidantes (empresa BRASIL ECODIESEL) e o antioxidante sintético Kerobit (empresa BRASIL ECODIESEL) escolhido como padrão comparativo. A concentração testada foi de 8000 ppm e os resultados expressos em porcentagem de atividade antioxidante, calculada a partir do período de indução (PI) obtido em horas.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – FORMAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES

Na eletrólise do LCC observa-se que sua composição foi alterada segundo a Cromatografia de Camada Delgada (CCD) em alguns meios veja as figuras 25, 27, 29 e 31.

5.1.1 – ELETRÓLISE DO LCC TÉCNICO EM METANOL

O produto formado na eletrólise do LCC técnico pode ser visto na Figura 24, o qual se apresentou como uma pasta viscosa, com tempo de escoamento e solubilidade diferentes do LCC técnico, que se apresenta como um líquido mais fluido.



FIGURA 24 – Produto da eletrolise de LCC técnico no eletrólito metanol (LELETRO)

Nesta placa Figura 25 observa-se que praticamente não houve mudanças no escoamento do LCC técnico para o escoamento do LCC eletrolisado, uma vez que a quantidade de polímeros formados não foi suficiente para modificar o aspecto da

placa. Na cromatografia em camada delgada (CCD) da Figura 25, observou-se os seguintes compostos para o LCC técnico: cardol e cardanol (segundo CITÓ, 1998), enquanto para o LELETRO observou-se quase nenhuma mudança devido a força iônica do meio ser pequena para a formação de polímeros em quantidade.

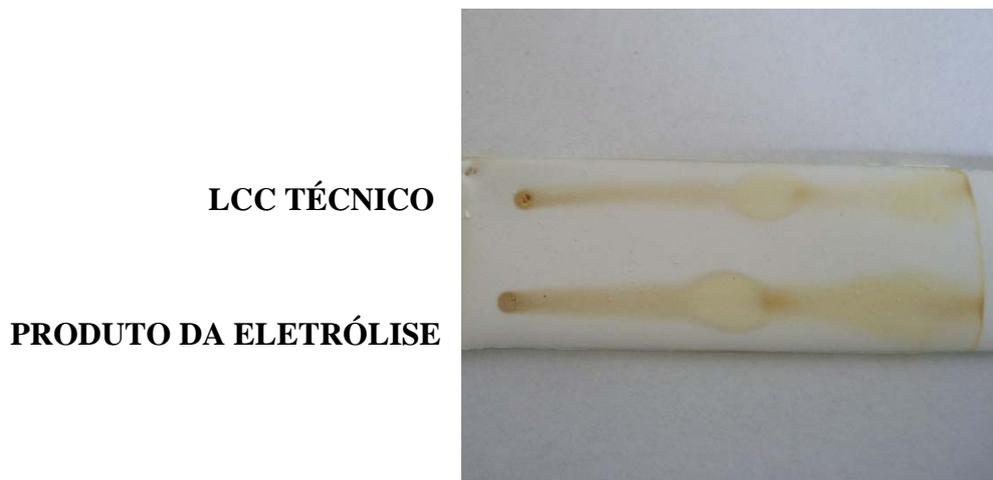


FIGURA 25 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e LCC eletrolisado com metanol (LELETRO)

5.1.2 – ELETRÓLISE DO LCC EM MEIO ALCALINO

O produto formado a partir da eletrólise do LCC técnico, apresentado na Figura 26, realizada no eletrólito de metanol mais hidróxido de sódio, formou uma pasta viscosa de coloração vermelha, que em comparação com o LCC técnico apresentou menor solubilidade e tempo de escoamento caracterizando a formação de polímeros.



FIGURA 26 – Produto da eletrolise de LCC técnico no eletrólito metanol mais NaOH (LSODA)

Na cromatografia em camada delgada (CCD), Figura 27, em que ocorre um escoamento ascendente observou-se os seguintes compostos para o LCC técnico: cardol e cardanol segundo [CITÓ, 1998] enquanto para o LSODA observou-se uma mancha de coloração vermelha, que teve uma eluição de forma diferente da do LCC técnico, levando-se a acreditar que ocorreu a formação de uma nova substância, (polímero) com um peso molecular maior. O polímero formado não se desloca sobre a placa com a mesma fluidez que o LCC técnico seja por maior interação com a sílica em função da polaridade como pelo peso do composto formado.



FIGURA 27 – Cromatografia de Camada Delgada do LCC técnico e produto da eletrolise em eletrólito metanol mais NaOH (LSODA)

5.1.3 – ELETRÓLISE DO LCC TÉCNICO EM MEIO ÁCIDO

O produto formado a partir da eletrólise do LCC técnico no eletrólito metanol ácido acético, apresentado na Figura 28 formou uma pasta viscosa que comparada com o LCC técnico apresentou menor solubilidade e tempo de escoamento, caracterizando a formação de polímeros.



FIGURA 28 – Produto da eletrolise do LCC técnico no eletrólito metanol mais ácido acético (LACAC)

Observa-se na placa da Figura 29 que o produto formado na eletrólise do LCC técnico no eletrólito metanol mais ácido acético apresenta pouca alteração em comparação com a eluição do LCC técnico, isto pode ser justificado em função do tamanho das cadeias poliméricas formadas e em função do ácido acético, ser um ácido fraco, e apresenta uma baixa força iônica.

LCC TÉCNICO
PRODUTO DA ELETRÓLISE



FIGURA 29 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e o LCC eletrolisado em meio ácido (LACAC)

5.1.4 – ELETRÓLISE DO LCC PURO EM CLORETO E SÓDIO

O Produto obtido na eletrólise do LCC técnico em eletrólito de metanol mais NaCl, Figura 30, apresenta-se inicialmente no estado pastoso e com fácil separação por papel de filtro, essa massa de coloração marrom escura, que tem as características do polímero de LCC. O material de baixa solubilidade e que após a liofilização se apresenta como um sólido granulado.



FIGURA 30 – Produto da eletrolise do LCC técnico eletrolisado no eletrólito metanol mais cloreto de sódio (LSAL)

Na Figura 31, pode se observar a eluição do LCC técnico comparado com o do produto da eletrolise do LCC técnico no eletrólito metanol mais cloreto de sódio. Nesta placa revelada verifica-se que o produto da eletrolise apresenta uma baixa eluição característico da formação de polímero.

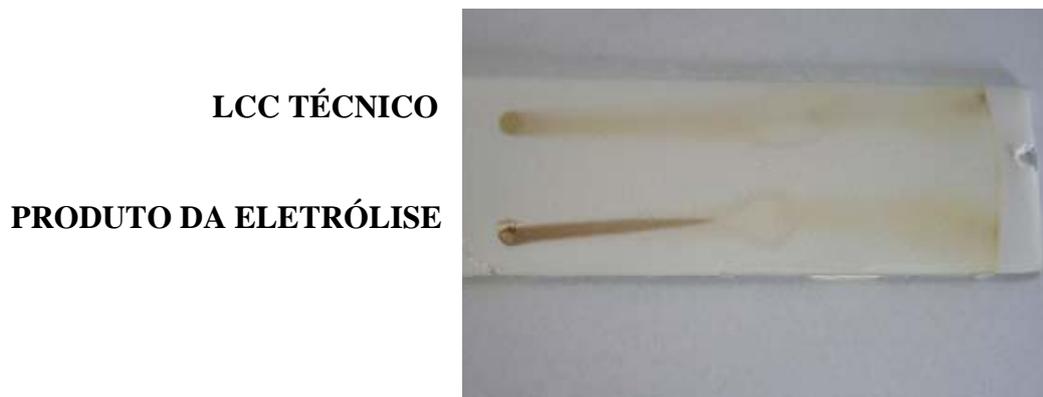


FIGURA 31 – Cromatografia de Camada Delgada com LCC técnico e o LCC eletrolisado no eletrólito metanol mais cloreto de sódio (LSAL)

Na cromatografia em camada delgada (CCD), segundo (CITO et al, 1998) os compostos do LCC técnico: cardol e cardanol estão bem definidos, enquanto para o produto da eletrolise, LSAL, observou-se uma mancha de coloração marrom, que eluiu pouco, que significa a formação de uma nova substância, com um peso molecular maior, um polímero, uma vez que o eluente não conseguiu carregá-lo pela placa

5.3 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

5.3.1 - Espectro de infravermelho do LCC técnico

Na Figura 32 está apresentado o espectro de infravermelho para a LCC Técnico e na Tabela 4 as atribuições das principais bandas de absorvância obtidas para esse material.

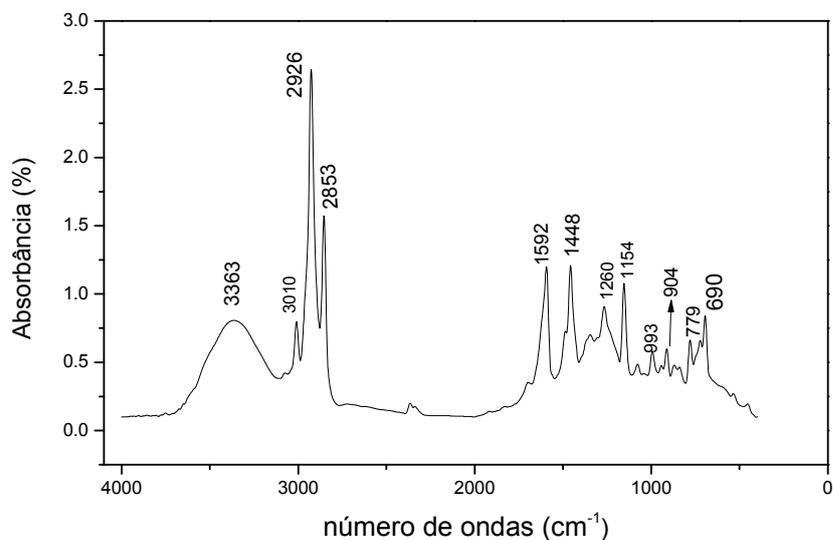


FIGURA 32 – espectro de infravermelho do LCC técnico

A comparação desse espectro com os apresentados na literatura (referências) são bastantes coerentes mesmo quando comparado ao espectro do cardanol hidrogenado, permitindo inferir que o principal constituinte nesse material é o cardanol.

Tabela 4 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC técnico

Freqüências cm^{-1}	Atribuições
690	Deformação C=C do anel
779	
904	Deformação angular C-H do anel
993	
1154	
1260	Deformação axial de C-O
1448	Deformação angular de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
1592	Deformação axial de C=C do anel
2853	
2926	
3010	Deformação axial de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
3363	Deformação axial de O-H

5.3.2 - Espectro de infravermelho do LCC eletrolisado

Apesar das propriedades físicas visuais do LCC terem se modificado, tais como solubilidade e tempo de escoamento, caracterizando a formação de polímero no processo eletrolítico, o espectro de infravermelho da Figura 33 não apresenta diferenças significativas do espectro do LCC técnico concordando com os dados apresentados (citó et. ali.) em trabalho na literatura, onde afirma que infravermelho não é uma boa técnica para identificar a formação do polímero de LCC. Mesmo assim na Tabela – 5 estão sumarizados as respectivas atribuições. Esse espectro apresenta-se em conformidade com o trabalho de Tese de Rodrigues(referência) que mostra o espectro para o LCC técnico e para o polímero de LCC, obtido polimerização térmica a 2006.

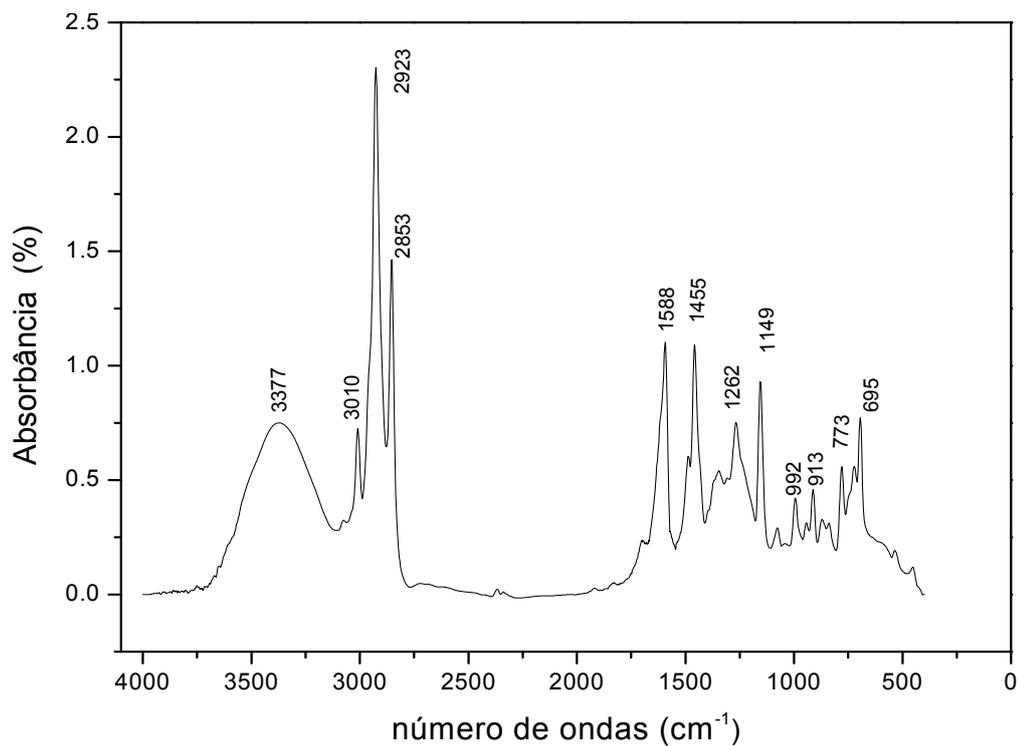


FIGURA 33 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado

Tabela 5 – Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado

Frequências cm^{-1}	Atribuições
695	Deformação C=C do anel
773	
913	Deformação angular C-H do anel
992	
1149	
1262	Deformação axial de C-O
1455	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
1588	Deformação axial de C=C do anel
2855	
2923	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
3010	
3377	Deformação axial de O-H

5.3.3 - espectro de infravermelho do LCC eletrolisado com hidróxido de sódio

O espectro de infravermelho para o LCC eletrolisado na presença de álcalis está apresentado na Figura 34 e as bandas mais representativas foram listadas na Tabela – 6 com as respectivas atribuições. Quando se compara este espectro com o obtido para LCC técnico percebemos algumas diferenças nas bandas a 1453, 1561 e 3406. Uma análise preliminar sugere uma alteração no anel aromático devido a intensidade da banda em 1561, por outro lado a alteração da banda atribuída a OH, em 3406 sugere um aumento das ligações de oxigênio no carbono do anel aromático, o que foi comprovado por espectroscopia de RMN (não apresentado neste trabalho) que revelou um grupo metóxido ligado a posição orto.

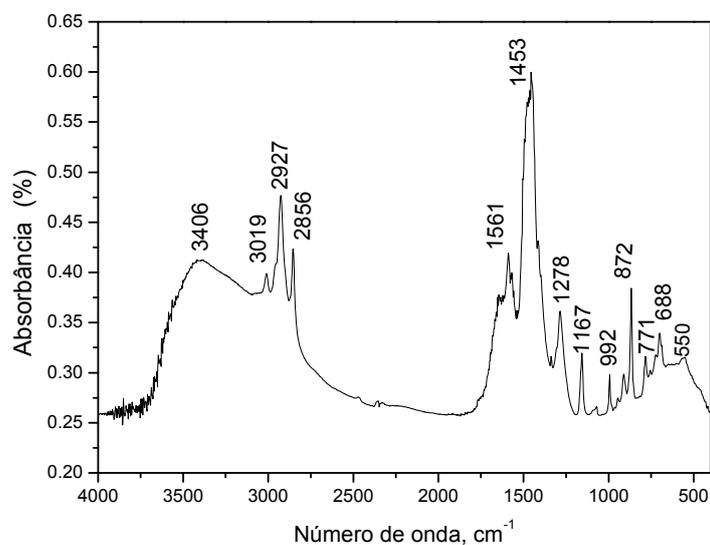


FIGURA 34 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado com hidróxido de sódio

As bandas assinaladas na discussão anterior estão deslocadas até 40 cm^{-1} aproximadamente. Além disso, os resultados obtidos em cromatografia de camada delgada também sugeriam uma alteração na mistura obtida na eletrolise.

Tabela – 6: Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado com hidróxido de sódio

Freqüências cm^{-1}	Atribuições
688	Deformação C=C do anel
771	
872	Deformação angular C-H do anel
992	
1167	
1278	Deformação axial de C-O
1453	Deformação angular de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
1561	Deformação axial de C=C do anel
2856	
2927	Deformação axial de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
3019	
3406	Deformação axial de O-H

5.3.3 - Espectro de infravermelho do LCC eletrolisado em meio ácido

O espectro da Figura 35 não apresenta diferenças significativas do espectro do LCC técnico concordando com os dados apresentados (CITÓ et. ali.) em trabalho na literatura, onde afirma que infravermelho não é uma boa técnica para identificar a formação do polímero de LCC. Mesmo assim na Tabela – 7 estão sumarizados as respectivas atribuições das principais bandas. Entretanto as propriedades físicas visuais do LCC se modificaram, a exemplo a solubilidade e o tempo de escoamento, caracterizando a formação de polímero no processo eletrolítico, de forma semelhante ao obtido na eletrolise realizada em metanol.

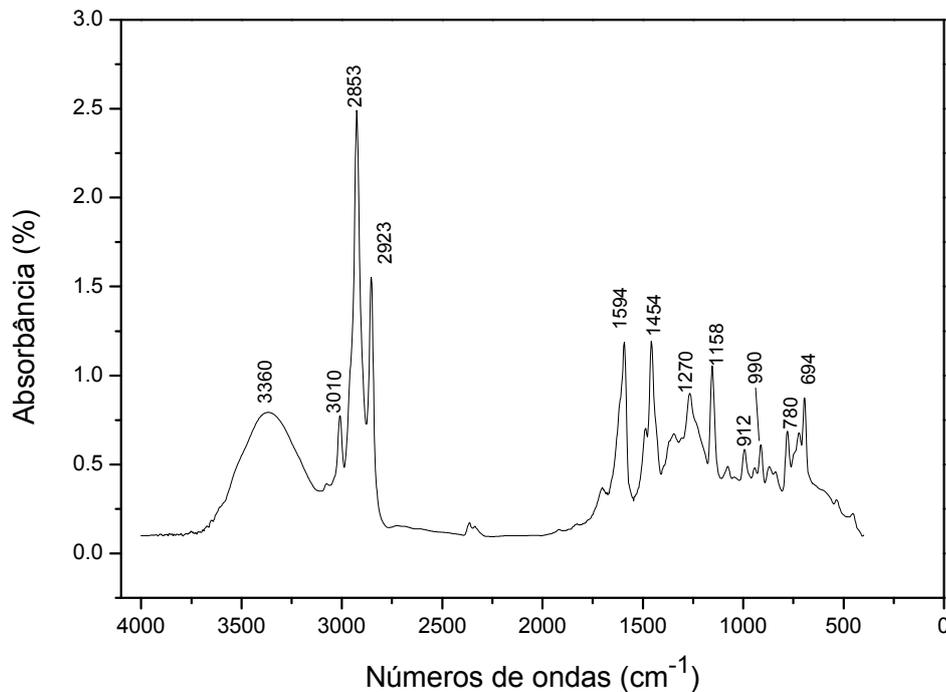


FIGURA 35 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado em meio ácido

Tabela – 7: Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado em meio ácido

Frequências cm^{-1}	Atribuições
694	Deformação C=C do anel
780	
912	Deformação angular C-H do anel
990	
1158	
1270	Deformação axial de C-O
1454	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
1594	Deformação axial de C=C do anel
2853	
2923	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
3010	
3360	Deformação axial de O-H

5.3.4 - Espectro de infravermelho do LCC eletrolisado com cloreto de sódio

O espectro obtido para o LCC na presença de Metanol mais sal (NaCl) apresentado na Figura 36 apresenta algumas diferenças para o espectro obtido para LCC Técnico. Além de bandas deslocadas e com intensidades diferentes a linha de base desse espectro mostra-se acentuadamente inclinada, mostrando características semelhantes aos espectros obtidos por Rodrigues na polimerização de cardanol a 140 °C. Por outro lado pode-se observar uma banda em 473 e outras entre 3750 e 3935 que não foram observadas nos espectros dos outros produtos de eletrolise. A Tabela – 8 sumariza a localização das bandas em relação a seus respectivos comprimentos de ondas e suas atribuições

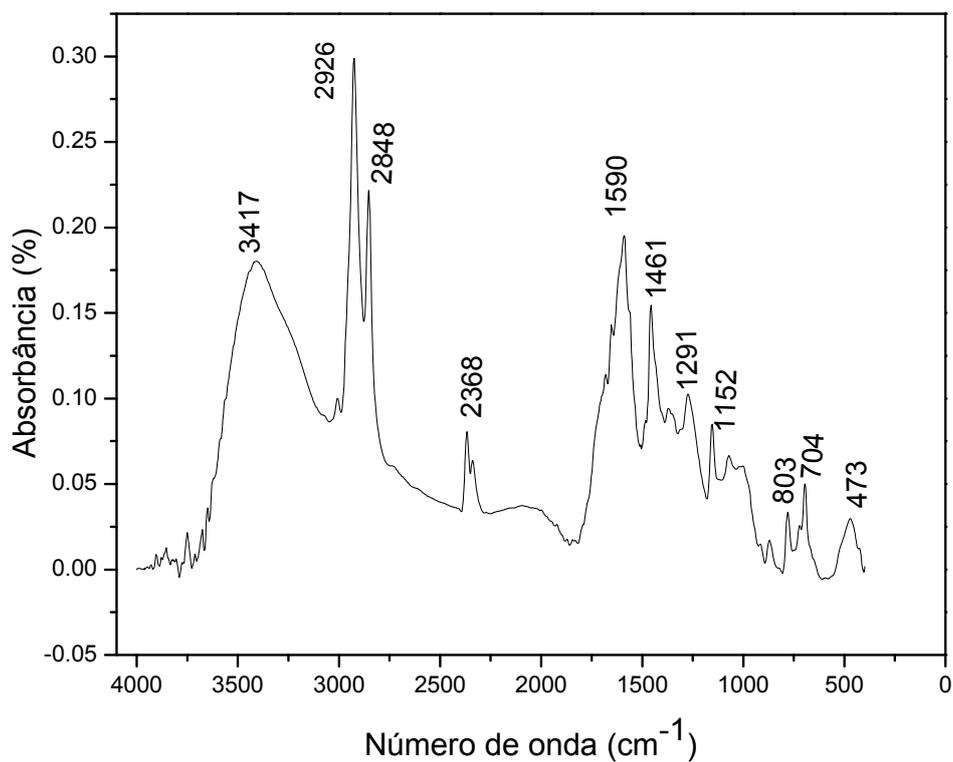


FIGURA 36 – Espectro de infravermelho do composto LCC eletrolisado com cloreto de sódio

Tabela – 8: Atribuições das principais bandas para o composto LCC eletrolisado com cloreto de sódio

Frequências cm^{-1}	Atribuições
473	Deformação C=C do anel
704	
803	Deformação angular C-H do anel
1152	
1291	
1270	Deformação axial de C-O
1461	Deformação angular de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
1590	Deformação axial de C=C do anel
2368	
2848	
2926	Deformação axial de C-H, $[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$
3417	Deformação axial de O-H

5.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A curva da Figura 37, para o LCC técnico mostra que no início do aquecimento até aproximadamente 500 °C ocorre a decomposição associada à perda de voláteis, e desta temperatura em diante ocorre a decomposição do material e perda de seus constituintes de menor ponto de ebulição. A derivada dos pontos da curva de perda massa revela um único evento total para a faixa de temperatura que foi submetido o material.

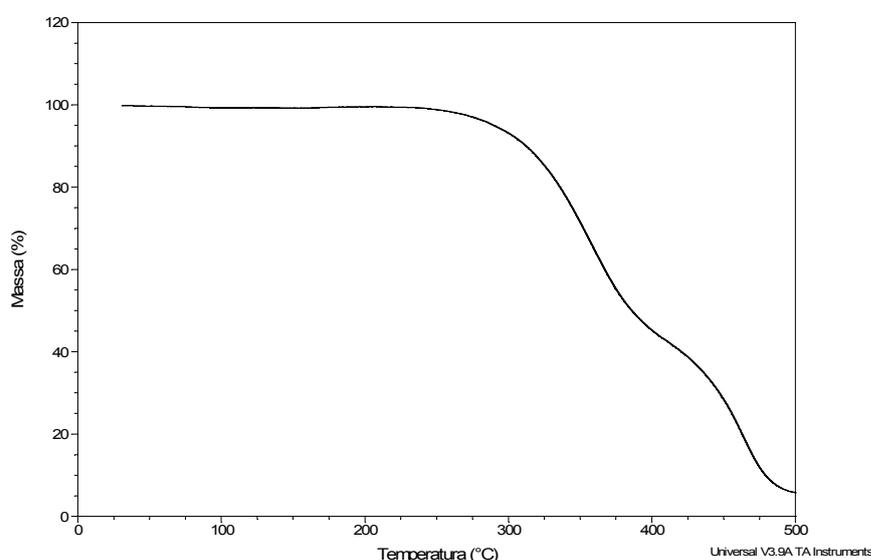


FIGURA 37 – Gráfico da Análise do TG do LCC Técnico

O gráfico de TG da figura 38 para o produto de eletrolise, LSAL, apresenta uma perda de massa com início em 150 °C em função dos voláteis presentes no material e um segundo evento iniciando a temperatura de 400 °C e alcançando um máximo a 450 °C, esse eventos são bem distintos da curva para LCC técnico. A curva da derivada apresenta dois pontos de máximo, um a 230 °C e outro a 450 °C, caracterizando a presença de material de maior temperatura de decomposição, enquanto que o LCC técnico um único ponto de máximo. A diferença de temperatura neste caso (ponto de máximo do LCC, segundo ponto de máximo do LSAL) chega a 100 °C, indicando assim que o LSAL é mais estável que o LCC técnico sugerindo a formação de um polímero. Comparando gráficos de perda de massa para o LCC técnico e LSAL verifica-se que o início de perda para o LCC técnico difere em aproximadamente 25°C.

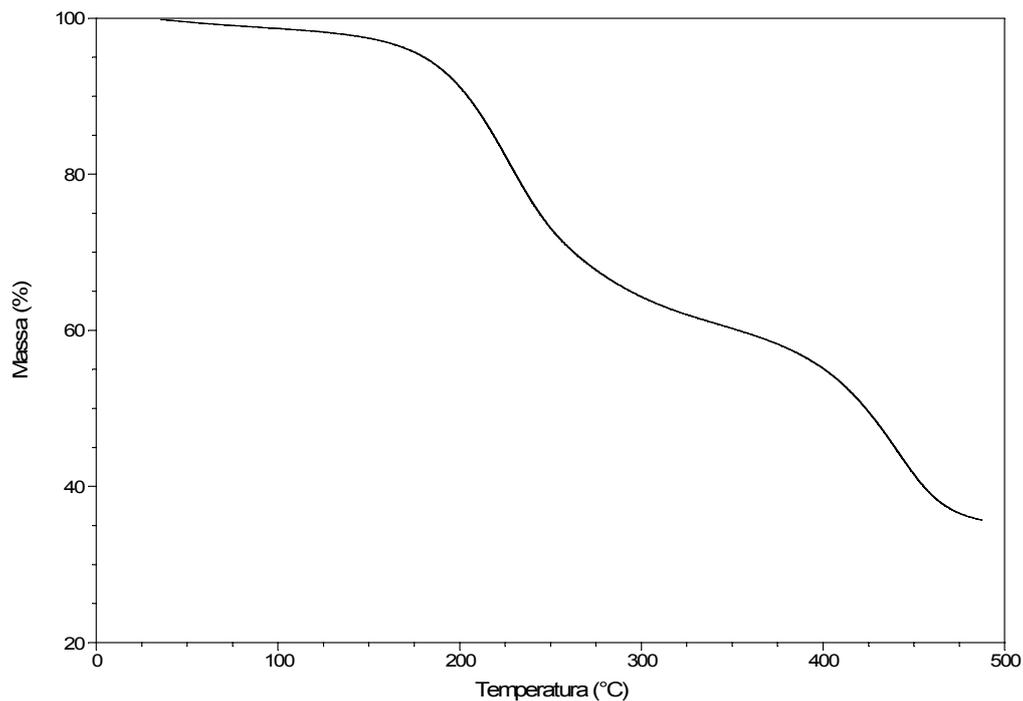


FIGURA 38 – Gráfico da Análise TG Do LSAL

5.5 – ANÁLISE DA AÇÃO DOS ANTIOXIDANTES

Os testes realizados para determinar a eficiência dos antioxidantes produzidos foram à Espectroscopia de Impedância e o RANCIMAT.

5.5.1 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Realizou-se medidas de impedância em várias amostras, a saber: água utilizando biodiesel puro, água utilizando biodiesel tendo LCC puro como antioxidante, água utilizando biodiesel com kerobit, água utilizando biodiesel tendo LCC eletrolisado, água utilizando biodiesel tendo LCC eletrolisado em meio básico e água utilizando biodiesel tendo LCC eletrolisado em meio ácido e água utilizando biodiesel tendo LCC eletrolisado em meio neutro. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). O sistema de medidas utilizado foi uma ponte de impedância (FRA – Frequency Response Analyse), (marca SOLARTRON, modelo S1260) Figura - 11 responsável pela aplicação de uma

tensão alternada de frequência definida cuja amplitude fixa foi de 100mV, com variação de frequência de 1 Hz a 10^6 Hz. Todas as medidas foram realizadas em ambiente de laboratório, (temperatura 25 ± 3 °C) as mostras foram colocadas em um tubo de ensaio (10 mL) e a célula de condutividade utilizada foi da marca HIPPERQUIMICA, modelo 15185.

A oxidação foi estimulada pela passagem de ar numa razão de 4 L/min. A Figura – 39 (gráfico Cole-Cole) mostra o comportamento da água antes (tempo zero) e após a passagem de ar durante 10, 20, 30 40, 50 e 60 minutos e que nestes períodos houve uma diminuição da resistência a transferência de carga devido ao aumento dos peróxidos, isso ocorre porque os ésteres foram oxidados, formando primeiramente peróxidos, que por sua vez, foram levados a aldeídos e em seguida a reações de oxidação que formam os ácidos, os dados foram analisados por um programa de computador que por simulação e uso de um circuito equivalente determinou o circuito equivalente que melhor se ajustava aos dados, em seguida foram montados os gráficos dos diversos sistemas com o programa de computador Origin licenciado pela Universidade Federal do Piauí.

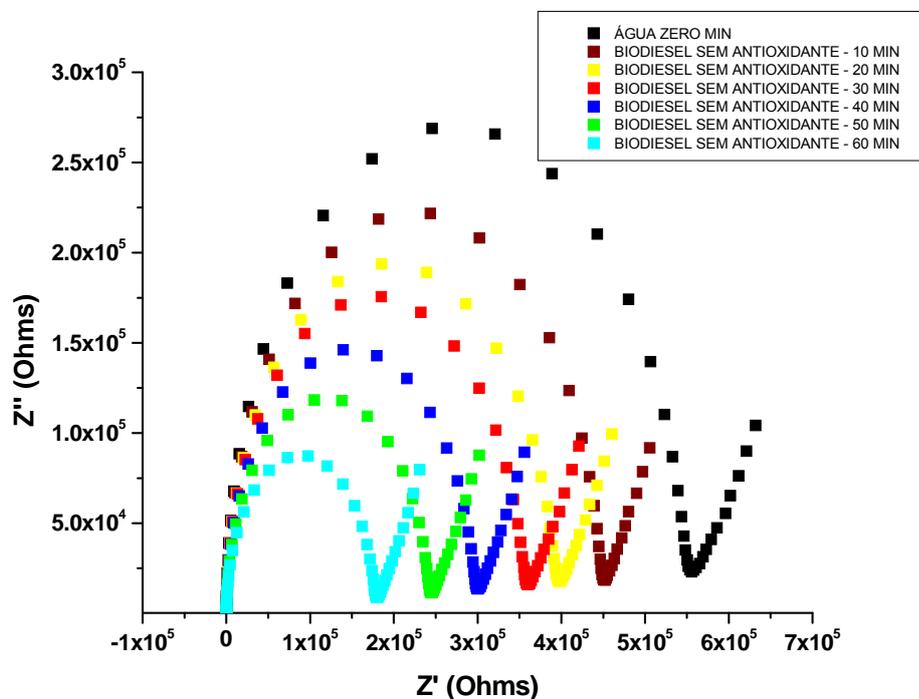


FIGURA 39 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel puro

Na Figura 40 apresentamos o circuito equivalente utilizado para ajustar os dados. Este um circuito clássico para uma célula eletroquímica denominado de Circuito de Randles. Neste circuito temos uma resistência da solução em série com uma resistência de transferência de carga, que esta em série com um elemento de Warburg (resistência de transporte de massa). Esses dois últimos elementos estão em paralelo com uma capacitância, denominada capacitância da solução. O conjunto deve resultar na impedância semelhante aos dados obtidos nas medidas de impedância para a célula eletroquímica. Dessa forma coletamos os valores das resistências e da capacitância.

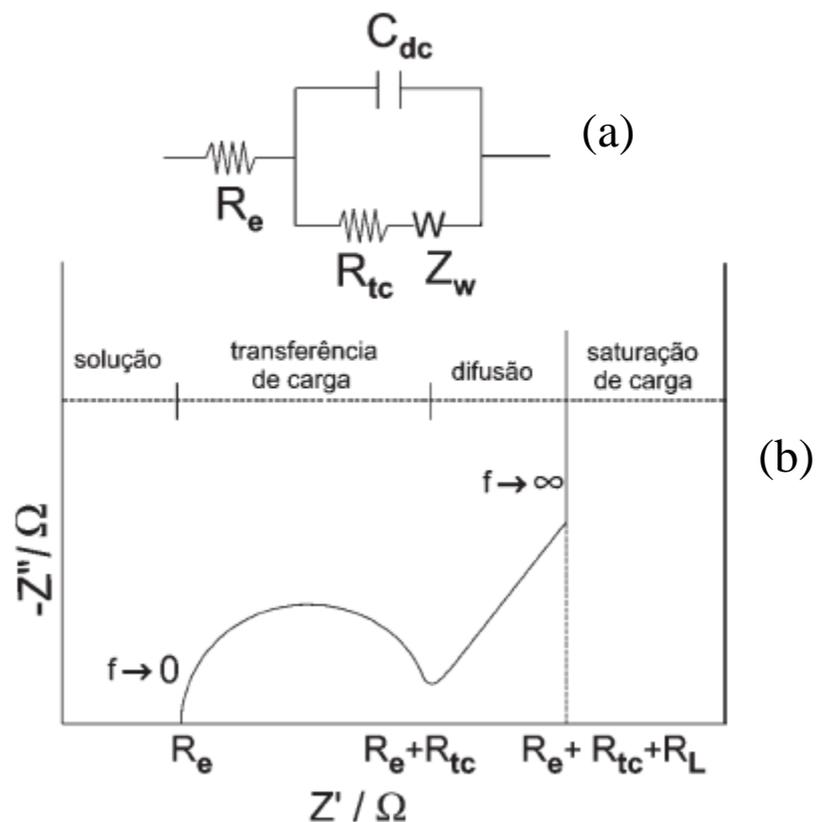


Figura 40 – Circuito do tipo Randles (a) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa(b).

Os ajustes dos circuitos foi necessário implantar uma nova capacitância em série ao circuito de Randles para ajustar o componente de Warburg, essa nova capacitância é em função das proximidades dos eletrodos que gerou assim uma polaridade para esse circuito foi atribuído uma resistência da solução igual a 10 Ω .

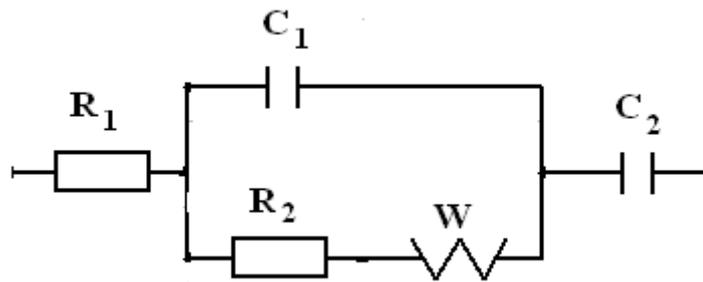


Figura 41 – Circuito utilizado para fazer as curvas de simulação

Na Figura 42 esta representada a uma simulação do circuito de Randles associado em série a uma capacitância para uma curva das apresentadas na Figura 38, mostrando a concordância entre os dados obtidos e a simulação dos dados pelo circuito de Randles associado em série a uma capacitância.

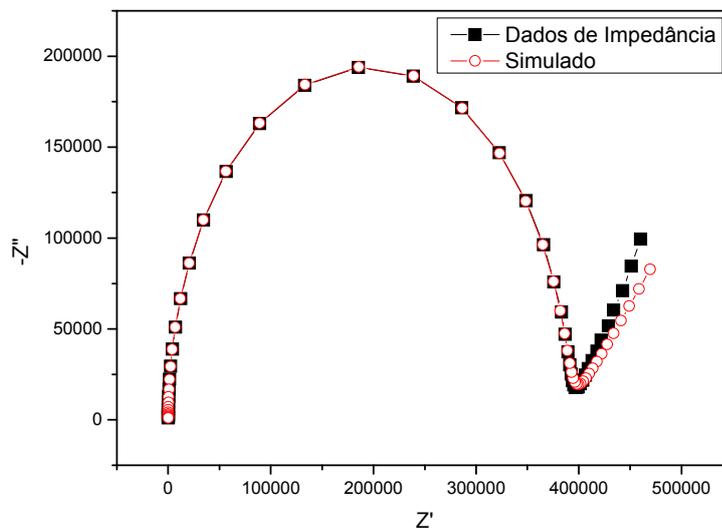


Figura 42 – Simulação para uma curva dos dados apresentados na Figura 39.

Na Tabela 9 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 39.

Tabela 9 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 39.

Amostras	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_1 (F)	C_2 (F)	Z_w (Hz/ Ω)
Biodiesel 0 min	10	$4,40 \times 10^5$	$1,61 \times 10^{-10}$	$3,45 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^5$
Biodiesel 10 min	10	$3,87 \times 10^5$	$1,58 \times 10^{-10}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^5$
Biodiesel 20 min	10	$3,45 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-10}$	$4,53 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^5$
Biodiesel 30 min	10	$2,88 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-10}$	$4,68 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^5$
Biodiesel 40 min	10	$2,35 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-10}$	$4,85 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^5$
Biodiesel 50 min	10	$5,38 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-10}$	$4,93 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^5$
Biodiesel 60 min	10	$1,70 \times 10^5$	$1,70 \times 10^{-10}$	$5,38 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^5$

A Figura 43 apresenta o resultado da oxidação do biodiesel utilizando LCC técnico no intervalo de tempo de 10, 20 e 30 minutos, vimos que segundo SILVA – 2006, o LCC puro possui ação antioxidativa sobre o biodiesel.

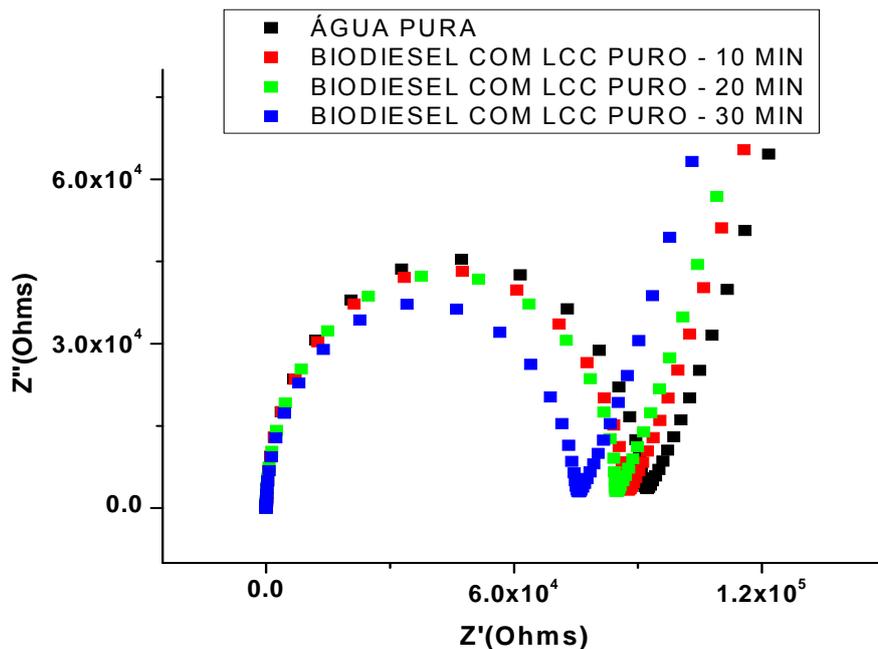


Figura 43 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel tendo LCC técnico como antioxidante

Na Tabela 10 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução (R_1), da resistência de transferência de carga (R_2), da capacitância (C_1) e do elemento de Warburg (Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 43.

Tabela 10 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel puro, Figura 43

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$z_w(Hz/\Omega)$
Água pura	10	8.97×10^4	6.21×10^{-10}	4.54×10^{-6}	6.74×10^4
10 min	10	8.55×10^4	6.23×10^{-10}	4.20×10^{-6}	6.28×10^4
20 min	10	8.32×10^4	5.72×10^{-10}	3.55×10^{-6}	6.42×10^4
30 min	10	7.36×10^4	6.37×10^{-10}	4.37×10^{-6}	6.11×10^4

A Figura 44 nos proporciona a medida da impedância da água, quando colocamos o kerobit no biodiesel, auxiliando a estabilidade oxidativa do mesmo, uma vez que a medida que o tempo passa a resistência à transferência de carga é pouco acentuada.

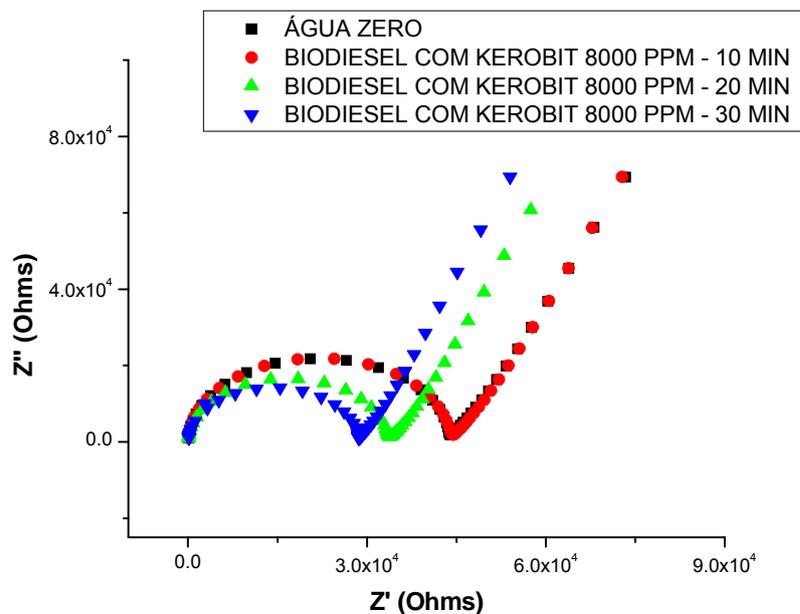


FIGURA 44 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com kerobit

Na Tabela 11 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 44.

Tabela 11 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel kerobit, Figura 44.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$Z_w(Hz/\Omega)$
Água pura	10	4.23×10^4	1.49×10^{-10}	2.99×10^{-6}	8.45×10^4
10 min	10	4.29×10^4	1.65×10^{-10}	3.72×10^{-6}	6.91×10^4
20 min	10	3.27×10^4	1.65×10^{-10}	4.11×10^{-6}	5.64×10^4
30 min	10	2.75×10^4	1.47×10^{-10}	3.41×10^{-6}	5.82×10^4

A Figura 45 nos proporciona a medida da impedância da água, quando colocamos o LCC eletrolisado no biodiesel, auxiliando a estabilidade oxidativa do mesmo, uma vez que a medida que o tempo passa a resistência à transferência de carga é pouco acentuada.

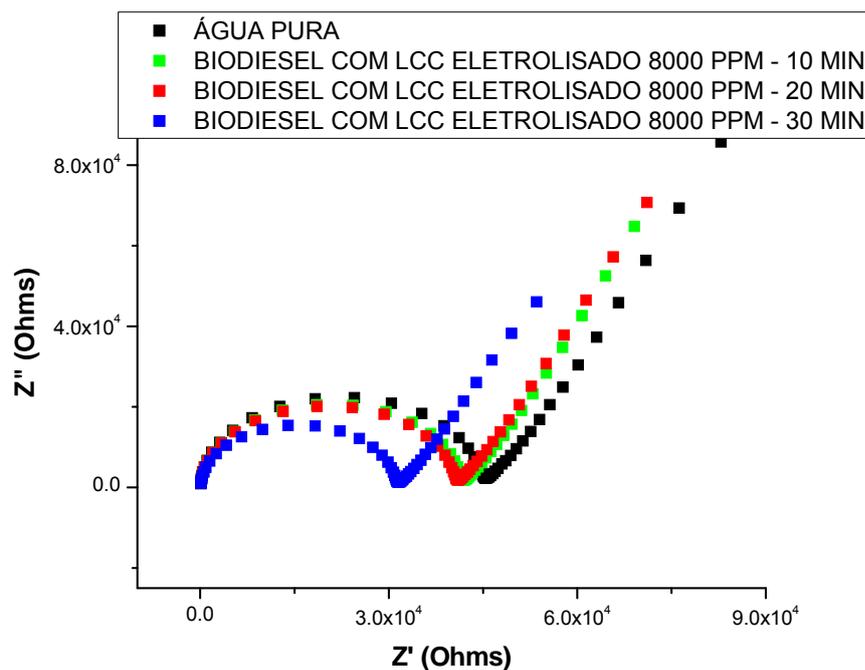


Figura 45 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado

Na Tabela 12 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do

elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 45.

Tabela 12 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel com LCC eletrolisado, Figura 45.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$Z_w(Hz/\Omega)$
Água pura	10	4.35×10^4	1.65×10^{-10}	3.16×10^{-6}	9.06×10^4
10 min	10	4.09×10^4	1.65×10^{-10}	3.57×10^{-6}	8.73×10^4
20 min	10	3.94×10^4	1.65×10^{-10}	3.74×10^{-6}	7.26×10^4
30 min	10	3.04×10^4	1.65×10^{-10}	6.13×10^{-6}	5.39×10^4

A Figura 46 nos proporciona a medida da impedância da água, quando colocamos o LCC eletrolisado com cloreto de sódio no biodiesel, auxiliando a estabilidade oxidativa do mesmo, uma vez que a medida que o tempo passa a resistência à transferência de carga é pouco acentuada.

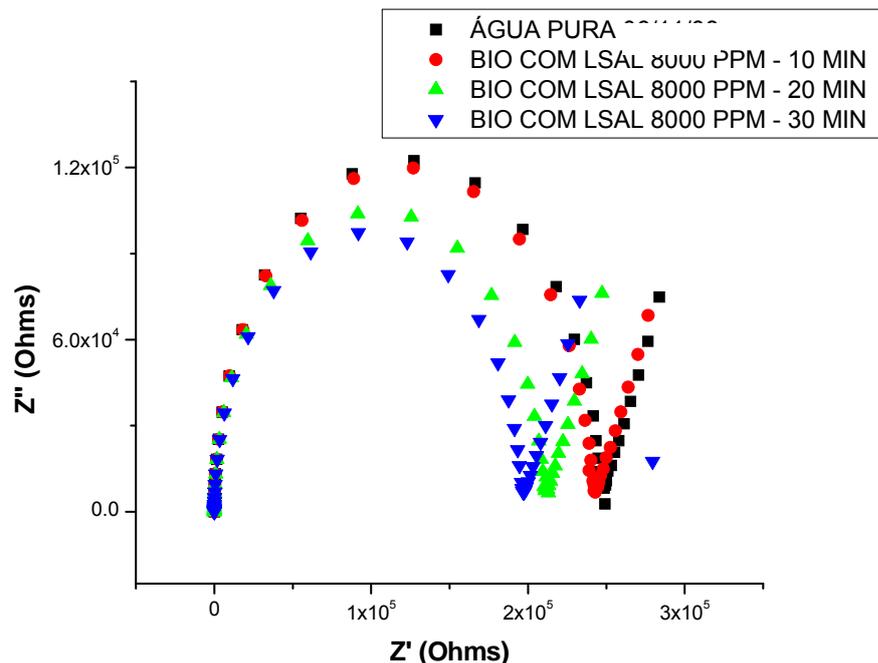


Figura 46 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado com cloreto de sódio

Na Tabela 13 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do

elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 46.

Tabela 13 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel com LCC eletrolisado com cloreto de sódio, Figura 46.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$z_w(H_z/\Omega)$
Água pura	10	2.44×10^5	5.41×10^{-10}	3.85×10^{-6}	7.75×10^4
10 min	10	2.39×10^5	5.41×10^{-10}	4.34×10^{-6}	7.33×10^4
20 min	10	2.07×10^5	5.51×10^{-10}	3.78×10^{-6}	7.86×10^4
30 min	10	1.93×10^5	5.58×10^{-10}	4.01×10^{-6}	7.90×10^4

A Figura 47 mostra que o produto obtido pela eletrólise do LCC em meio ácido não evitou a oxidação do biodiesel de soja, uma vez que aos dez minutos observamos uma diminuição na resistência.

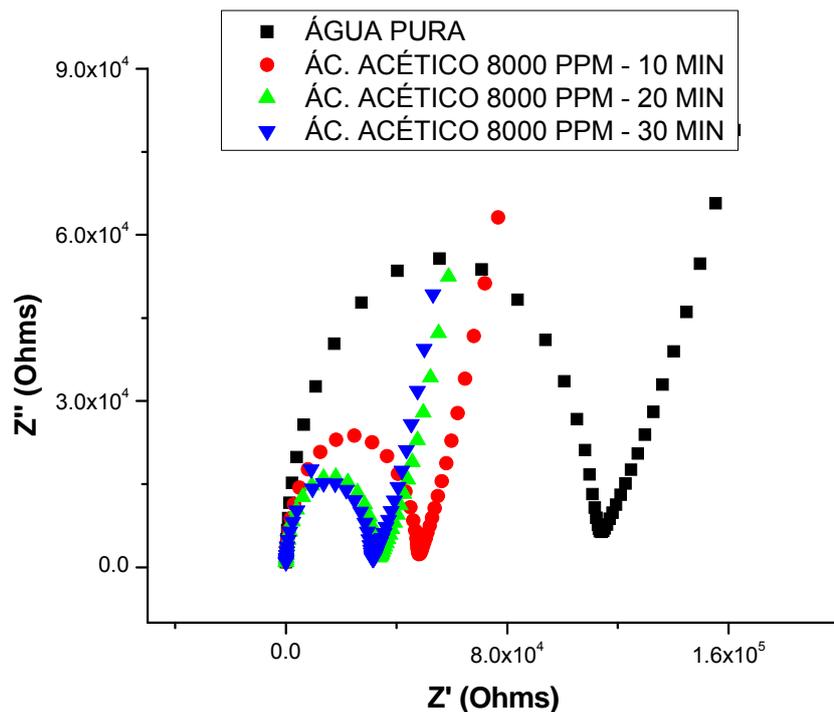


Figura 47 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado em meio ácido

Na Tabela 14 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do

elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 47.

Tabela 14 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel com LCC eletrolisado em meio ácido, Figura 47.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$z_w(H_z/\Omega)$
Água pura	10	1.10×10^5	1.71×10^{-10}	5.83×10^{-6}	1.31×10^5
10 min	10	4.64×10^4	1.64×10^{-10}	3.56×10^{-6}	8.47×10^4
20 min	10	$3,27 \times 10^4$	1.70×10^{-10}	6.09×10^{-6}	6.50×10^4
30 min	10	3.05×10^4	1.65×10^{-10}	6.05×10^{-6}	5.67×10^4

A Figura 48 mostra que o produto obtido pela eletrólise do LCC em meio alcalino não evitou a oxidação do biodiesel de soja, uma vez que aos dez minutos observamos uma diminuição na resistência.

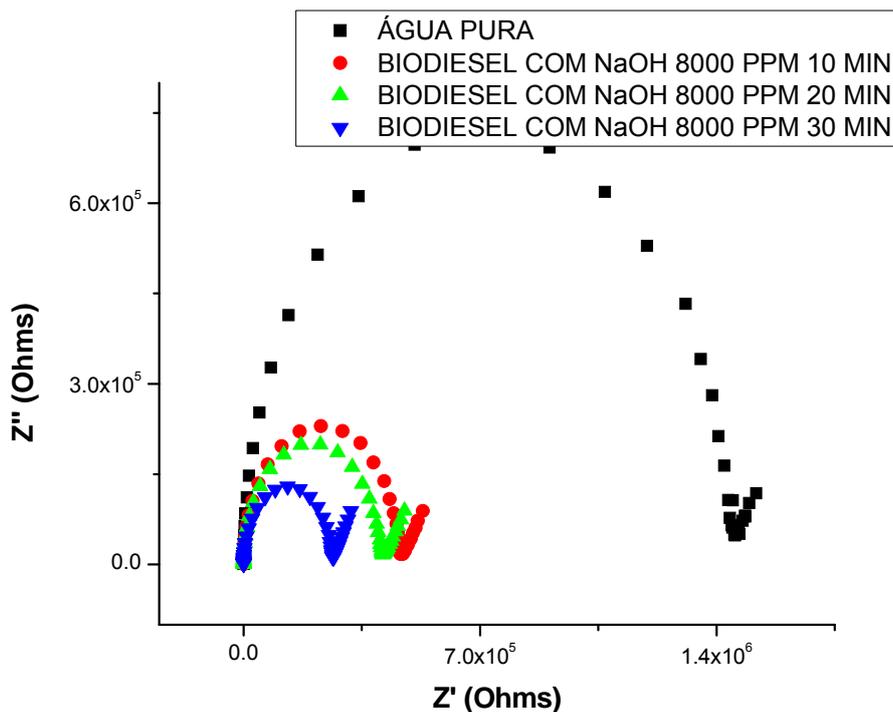


Figura 48 – Medidas de impedância em água utilizando biodiesel com LCC eletrolisado em meio básico

Na Tabela 15 pode se observar os valores obtidos para a resistência da solução(R_1), da resistência de transferência de carga(R_2), da capacitância(C_1) e do elemento de warburg(Z_w) e a capacitância em série para as curvas apresentada na Figura 48.

Tabela 15 – Dados obtidos na simulação das curvas de medidas de impedância para o biodiesel com LCC eletrolisado em meio alcalino, Figura 48.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$	$z_w(H_z/\Omega)$
Água pura	10	1.43×10^6	1.71×10^{-10}	2.97×10^{-4}	1.49×10^5
10 min	10	4.55×10^5	1.71×10^{-10}	6.10×10^{-5}	1.90×10^5
20 min	10	4.01×10^5	1.71×10^{-10}	1.04×10^{-5}	1.20×10^5
30 min	10	2.58×10^5	1.71×10^{-10}	4.93×10^{-6}	1.47×10^5

5.5.2 - Medida da estabilidade oxidativa - RANCIMAT

Os resultados obtidos utilizando o método EN 14112 estão apresentados na Tabela – 2 que mostram os ensaios realizados com o biodiesel puro, com um antioxidante sintético (kerobit) e com os outros antioxidantes sintetizados.

Tabela 16 – Estabilidade à oxidação (Método EN 14112)

Amostra de biodiesel	Período de indução (PI) (horas)
Biodiesel com sal - LSAL	7,21
Biodiesel com LCC eletrolisado - LELET	6,89
Biodiesel com LCC técnico	5,63
Biodiesel com kerobit	5,35
Biodiesel puro	4,28
Biodiesel com ácido – LACAC	3,71
Biodiesel com base – LSODA	0,35

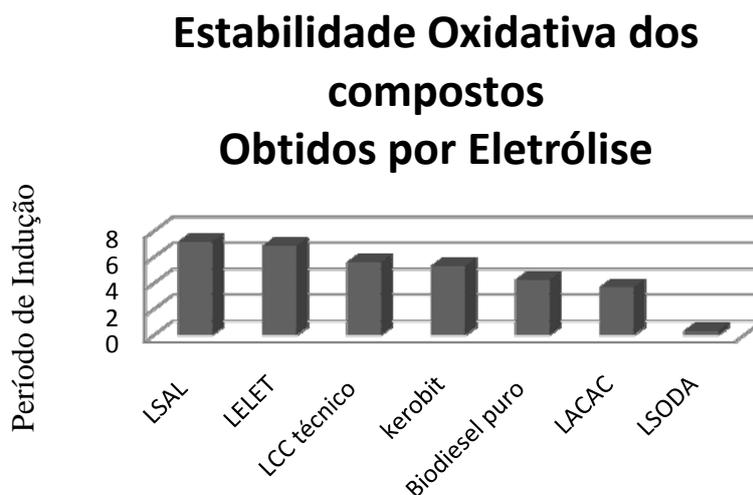


FIGURA 49 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel utilizando os produtos da eletrólise

Os resultados obtidos no Rancimat apresentaram os períodos de indução mostrados na Tabela – 9, o LSODA apresentou menor valor como antioxidante em razão de não ter as características de um produto polimerizado. No outro extremo da tabela, temos o LSAL um produto que apresenta as características de um material polimerizado, o que foi visto nas diversas técnicas utilizadas. A eficiência desses produtos pré-supõe um grau de polimerização crescente.

No gráfico da Figura 47 pode-se observar de forma clara os compostos dos produtos da eletrólise em comparação com um produto comercial. Os antioxidantes LSAL E LELETRO apresentaram comportamentos similares e superiores ao Kerobit frente à oxidação do biocombustível, uma vez que para os mesmos tempos de exposição ao jato de ar, as amostras acrescidas de tais antioxidantes apresentaram tempos de indução maiores que o permitido pela EN 14112.

Os compostos LACAC E LSODA não apresentaram resultados desejados, uma vez que seus tempos de indução foram inferiores ao do próprio biodiesel puro.

6 - CONCLUSÕES

O LCC eletrolisado nos vários eletrólitos polimerizou em diversos níveis de polimerização. O produto da eletrolise nos eletrólitos metanol, metanol mais ácido acético não mostraram evidências de polimerização pelas análises de placa cromatográfica e de Infravermelho, entretanto tiveram suas solubilidades e tempo de escoamento alterado caracterizando a formação dos polímeros em cada caso. O produto da eletrolise no eletrólito metanol mais NaOH apresentou pequena diferença na placa cromatográfica e no espectro de infravermelho, entretanto não exatamente como na formação de polímero. Para este produto foi realizado uma análise de RMN sugerindo a formação de metoxi-cardanol na posição orto. Para o produto obtido no eletrólito metanol mais NaCl a formação de polímero se torna clara uma vez que o produto obtido é um material sólido. As análises de placa cromatográfica sem dúvida confirmam a formação de polímero enquanto que o espectro de infravermelho é típico de polímero de LCC.

A técnica de impedância usada como uma alternativa para determinação da oxidação do biodiesel, sem e com o produto de eletrolise a ser usado como antioxidante. Os dados de impedância foram simulados com software apropriado usando um circuito de Randles e os valores dos elementos do circuito foram tabulados revelando que à medida que o biodiesel se oxida a resistência da solução diminui e a resistência da transferência de carga também diminui. A seqüência de resistência a oxidação no tempo obtido pelos dados de impedância são concordantes com os valores obtidos pela técnica de Rancimat.

As medidas dos períodos de indução realizadas com o equipamento Rancimat (EN - 14112). apresentou a seguinte ordem de estabilidade oxidativa: LSAL > LELET > LCC TÉCNICO > KEROBIT > LACAC > LSODA.

7 – REFERÊNCIAS

ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J. **Rancidity in foods**. Applied Science, 199p. London : 1983

ALMEIDA, A. A. F.; **Avaliação da oxidação do Biodiesel Etílico de Milho por Meio de Técnica Espectroscópica**, Dissertação de mestrado em química – Universidade Federal do Paraíba. Campina Grande: 2007.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 4thed. Champaign: A.O.C.S., p. 1-2, 1993.

ANP, 2008. Agência Nacional de Petróleo. Resolução ANP nº 07, 19 de março de 2009. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>> em abril de 2009.

ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A. I. **Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification**. Bioresource Technology. Vol. 83. p. 111-114. Valladolid: 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley. New York: 1980.

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

BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of Polymer Science**, 3a Ed. John Wiley & Sons, Cingapura: 1984.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química dos processos de alimentos**, Livraria Varela. São Paulo: 143p. 2001.

BOCKEY, D. Biodiesel Production and Marketing in Germany: The Situation and Perspective. Disponível em: < <http://www.ufop.de/> >. Acesso em Dezembro de 2002.

BORGES, G. P.; **Aproveitamento de Óleos Vegetais Brasileiros como Combustíveis**. Anais Assoc. Quím. Brasil, v. 3, p. 206-209. São Paulo:, 1944.

BRAVO, L. **Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance**. *Nutrition Review*. New York: v.56, n.11, p. 317-333, 1998.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. Tese de doutorado, Departamento de Química da UFPB. Campina Grande: 2008

CARIOCA, J. O. B. ; CORREA, R. G. C. ; CORREA FILHO, R. ; ARAUJO, R. F. ; ATTANASI, O. A. ; FILLIPONE, P.; **Processo de Produção de Antioxidante Alquilado, obtido a partir de fenóis, cresóis e preferencialmente Cardanol hidrogenado, 3-Pentadecilfenol (3-PDP) aplicável como Aditivo em Combustíveis e Lubrificantes**. Edições UFC.. Fortaleza: 2002.

CARIOCA, J. O. B. ; CORREA, R. G. C.; ARRAIS, G. B. ; RIOS, M. A. S. ; GIRÃO, F. A. L., ; MAZZETTO, S. E., **Obtenção do Cardanol Metilado via Processo**. Química no Brasil, v. 2, p. 129-133. São Paulo: 2008.

CHANG, C.C., WAN, S.W. **China's Motor Fuels from Tung Oil**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1543-1548, 1947.

CHAVANNE, C. G. **Procédé de Transformation d'Huiles Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants**. Belgian Patent 422,877. Chem. Abstr. 32:4313, 1937.

CHAVANNE, C. G. **Sur un Mode d'Utilization Possible de l'Huile de Palme à la Fabrication d'un Carburant Lourd**. Congo Belge. 10, 52-58. Chem. Abstr. 38:2183, 1942.

CHOO, Y.; MA, A. **Plant Power**. Chemistry and Industry. 21 Agosto de 2000.

CITÓ, A. M. G. L. ; MOITA NETO, J. M. ; LOPES, J. A. D. . **Um exemplo de utilização de produtos regionais em aulas experimentais de química orgânica: a castanha de caju**. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, v. 68, p. 38-40. Porto: 1998.

COLE, S. K.& COLE, H.R., J. Chem. Phys. 9, 341. 1941.

CORSINI, M. S. et al. **Alterações Oxidativas em Óleos de Algodão, Girassol e Palma Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada**, Alim. Nutr., v.17, n.1, p.25-34, jan./mar. Araraquara: 2006.

COSGROVE, J.P., CHURCH, D.F., PRYOR, W.A. **The kinetics of autoxidation of polyunsaturated fatty acids**. *Lipids*, v.22, n.5, p.299-304. Champaign: 1987

CROFT, K.D. **The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids**. *Annals of the New York Academy of Science*, v.854, p.435-442. New York: 1998.

DA SILVA, F. N.; PRATA, A. S.; TEIXEIRA, J. R. **Technical feasibility assessment of Oleic Sunflower Methyl Ester Utilisation in Diesel Bus Engines**. Energy Conversion and Management. Vol. 44. p. 2857-2878, 2003.

DAMOS, F. S. et al.; **Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investivação de Superfície e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores**, Química Nova, Vol. 27, Nº. 6, 970-979. Campinas: 2004.

DANTAS, M. S. G., **Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC**. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRN. Natal: 2000.

DEMIRBAS, A., **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**, Springer. London: 2008

DENARO, A. R., **Fundamentos de Eletroquímica**, Editora: Edgard Blucher. São Paulo: 1974;

DOMINGOS, A. K., **Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus L.* e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Dissertação de mestrado em química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba: 2005.

DOMINGOS, Anderson K ; SAAD, Emir Bolzani ; Vechiatto, W. W. D. ; WILHELM, H. M. ; RAMOS, Luiz Pereira., **Effect of synthetic antioxidants on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, p. 416-423. São Paulo: 2007.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E., LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M. **Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production**. Energy and Fuels. Vol. 18, p. 77-83, 2004.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. **Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus L.* Oils with Ethanol**. Energy and Fuels, Vol. 16, p. 443-450, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. **Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus L.* Oil**. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 38. p. 2927-2931. 1999.

FACCIO, C.; **Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona**, v. 1, p. 178-179, 2005.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V.S. & SEABIO, A.; **Biodiesel de Soja – Taxa de Conservação em Ésteres Etílicos, Caracterização físico Química e Consumo em Gerador de Energia**, Química Nova, 28(1): 19-23. Campinas: 2005.

FRANÇA, F. C. F.; RICARDO, Nágila Maria Pontes Silva ; FEITOSA, J. P. A. ; RODRIGUES, F. H. A. ; SOUZA, J. R. .; **Efeito estabilizante de derivados do LCC Natural e técnico sobre a termooxidação do poli (1,4-cis-isopreno) sintético.** In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006. Foz de Iguaçu: 2006.

FRANÇA, F. C. F.; **síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e aquil fenóis extraídos do lcc.** Tese de Doutorado em química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2007.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering. v. 92, n.5, pp.405-416, 2001.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production.** Fuel Processing Technology, 86:1097– 1107, 2005.

GOMES, M. G.; **Deposição de nano-grãos de Co em uma matriz de CoO/Al₂O₃ por “Magnetron Sputtering”** Dissertação de mestrado em Física – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria: 2007.

GONÇALVES, A. M. A. R.; COSTA, A. M. B. S. R. C. S.; COSTA, M. F. G. S. Revista Portuguesa de Química, 22, 97. 1980

GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R. **Biodiesel a partir de óleos vegetais.** In: Encontro de Energia no Meio Rural, 3. Campinas: 2000.

HESSE, W., **Phenolic Resins** In: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A19, B. Elveis et al., editores, VCH Weinheim, FRG, p. 371-384. 1991.

HILL, K. **Fats and oils as oleochemical raw materials.** *Pure Appl. Chem.* 72, 1255-1264, 2000.

KEIM, G. I. **Fat acid alkyl esters from low-grade oils and fats**. US patent 2,383-601. Chem Abstr. 40:4617 (1946).

KENRECK, G. **Improving Biodiesel Stability with Fuel Additives**, Biodiesel Magazine. Fev. 2007

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

KNOTHE, G. et al., **Manual do Biodiesel**, Ed. Edgard Blücher. São Paulo: 2006.

KUMAR, P.P.; PARAMASHIVAPPA, P.J.; VITHAYATHIL, P.J., SUBRA RAO, P.V.; SRINIVASA Rao A. **Process for isolation of cardanol from technical cashew (Anacardium occidentale.) nut shell liquid**. J. Agric. Food Chem., 50, 4705-4708, 2002.

LEUNG, D. Y. C. **Development of a Clean Biodiesel Fuel in Hong Kong Using Recycled Oil**. Water Air and Soil Pollution, Vol. 130, p277-282, 2001

LIANG, Y. C.; MAY C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M.A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. **The effect natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel, Fuel**, v. 85, p. 867-870, 2006.

LUND, H. & BAIZER, M. M. **Organic Electrochemistry an Introduction an a Guide**, 3ª Edição, New York. Dekker, 1991.

MA, F. e HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresorse Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

MACDONALD, R. J. J. Appl. Phys. 61, 700, 1987.

MACDONALD, R. J., **Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, New York, 1987.

MACDONALD, R. J., **Solid State Ionics**, 13,147. 1984.

MACEDO, A. O. A. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas a partir do Líquido da Castanha do Caju**, Monografia de Especialização, Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí. Teresina: 1996.

MARTIN, D.; Cannell, W.; Gwilliam, K. **Reducing the impact of Freight Transport on Global Warming: The Potential of Technical Solutions**. World Transport Policy & Practice, Vol. 1, No. 2, p. 11-17, 1995.

MANJULA, S.; KUMAR, V. G.; PILLAI, C. K. S. **Kinetics and Mechanism of Oligomerization using Acid Catalysts**. Journal of Applied Polymer Science, India: John Willey & Sons. Inc., 45, 309-315, 1992.

MENON, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; SUDHA, J. D.; MATHEW, A. G. **Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products**. J. Sci. Ind. Res., 44, 324-338. 2381-2383. 1985.

MME (Ministério das Minas e Energia). Governo Federal Autoriza Uso Comercial do Biodiesel. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/> >. Dezembro de 2004. Acesso em 17 de Abril de 2005.

MOITA NETO, José Machado .; LOPES, J. A. D. ; LIMA, Sidney Gonçalo de ; MACEDO, A. O. A. ; CITÓ, A. M. G. L. , **Resina tipo resol do líquido da casca da castanha de caju**. ANAIS DA ABQ, v. 46, n. 3, p. 220-223 d, 1997.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. **The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions**. *Biomass and Bioenergy*, vol 20, p. 317-325, 2001.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. **The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions**. *Biomass and Bioenergy*, vol 20, p. 317-325, 2001.

- NAMIKI, M. **Antioxidants/antimutagens in food**. Journal of Nutrition, Boca Raton, v.29, n.4, p.273-300, 1990.
- NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**. 2.ed. New York : Marcel Dekker, 1985. p.139-244.
- NBB (National Biodiesel Board) **Uses for Methyl Ester, Glycerol**. Disponível em < <http://www.biodiesel.org> >. Setembro de 1996. Acesso em 17 de Abril de 2005.
- NETO B. B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E., **Como Fazer Experimentos**, 2º edição, , SP, Editora Unicamp, p. 80-402. Campinas: 2003.
- OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado**. IX CBE, 4:17-72, Rio de Janeiro: 2002.
- OLIVEIRA, L. D. M., Síntese, **Caracterização e Funcionalidade de Aditivos de Lubricidade, Derivados de LCC**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2007
- OZAWA, C. C & GONÇALVES, L. A. G. **Oxidación lípídica y nuevos métodos analíticos de detección**. Aceites e grasas. Argentina.V. 2, p. 330-338, 2006.
- PARAMSHIVAPPA, R.; PHANI KUMAR, P.; VITHAYATHIL, P. J., SRINIVASA RAO, A. **Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (Anacardium occidentale L.) nut shell liquid**. J. Agric. Food Chem., 49,2548-2551. 2001
- PARENTE, E. J. S., **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio. Fortaleza: 2003.
- POKORNY, J.; YANISHLIEVA. N.; GORDON. M., **Antioxidants in food: Practical applications**. CRC pres. Cambridge: 2001.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 755-760. São Paulo: 2006

RAMOS, A. D., BLEICHER, E., FREIRE, F. C. O., CARDOSO, J. E., PARENTE, J. I. G., BARROS, L. M., CRISOSTOMO, L. A., FROTA, P. C. E., CORREA, M. P. F., PESSOA, P. F. P., MELO, Q. M. S., OLIVEIRA, V. H. **A cultura do caju**. Embrapa SPI, 96 p. Coleção Plantar, 34. Brasília: 1996.

RAVAINE, D., SOUQUET, J.L.; **Compt. Rend. Acad. Sci.** 277C, 489, Paris: 1973

RIBÉREAU-GAYON, P. **Les Composés Phénoliques des Végétaux**. Dunod, 254p. Paris: 1968.

RODRIGUES. F. H. A., **Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1,4-Cis-isopreno)**. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 2006

RODRIGUES, F. H. A. ; COSTA, A. M. S. ; RICARDO, N. M. P. S. ; FEITOSA, J. P. A. . **Propriedades Físico-Química do Líquido da Castanha do Caju (LCC) Técnico e Natural** **ROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU (LCC) TÉCNICO E NATURAL**. In: 18 CBECIMAT, . 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Porto de Galinha: 2008.

SÁ FILHO, H. L. de; ROTEMBERG, B.; ALBUQUERQUE,S. F. de; MENDONÇA, M. C. de; MEDEIROS, P. R. da S. **Diagnóstico da viabilidade técnica de utilização dos óleos vegetais brasileiros como combustíveis e lubrificantes**. Informativo INT,v. 12, n.22, 1979.

SANDIFER, R. J. & BUCK, P. R.; J. ELETROANAL. Chem. 56, 385,1974.

- SCHARMER, K. **Alternative Fuels from Renewable Resources**. National Biodiesel Board. Disponível em < <http://www.biodiesel.org> > Janeiro de 1999
- SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M.L., GONÇALVES, A. R. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima**. *Química Nova*. 24, 247-251. São Paulo: 2001.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R.M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 199-210. São Paulo: 1998.
- SHAHIDI, F., JANITHA, P.K., WANASUNDARA, P.D., **Phenolic antioxidants**. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Boca Raton, v.32, n.1, p.67-103, 1992.
- SHAY, E.G., **Diesel fuel from vegetable-oils - status and opportunities**. *Biomass Bioenergy*. 4, 227-242, 1993.
- SILVA, F.A.M., BORGES, M.F.M; FERREIRA, M.A., Métodos para a avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v.22, n.1, p. 94-103. Porto: 1999
- SILVERSTAIN, R.M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª ed. Editora LTC. Rio de Janeiro: 2000.
- SIMIC, M.G., JAVANOVIC, S.V. **Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis**. In: HO, C.T., OSAWA, T., HUANG, T.M., ROSEN, R.T. (Ed.). *Food phytochemicals for cancer prevention*. Washington : American Chemical Society, p.20-33. ACS Symposium Series, n.546, 1994
- SLUYTERS-REHBECH, M.; *Pure Appl. Chem*, 66, 1931. 1994
- SOARES, S. E., **Ácidos fenólicos como antioxidantes**, *Revista de Nutrição*. vol.15 n°1. Campinas: 2002.

SOARES, V. C. D. et al. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p.987-998, 2004.

SILVA, Marta Célia Dantas ; CONCEIÇÃO, M. M. ; FERNANDES JR, Valter José ; SANTOS, Iêda Maria Garcia dos ; SOUZA, A. G., **Avaliação do Efeito Antioxidante do Líquido da Castanha de Cajú (LCC) em Óleo de Mamona**. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília: 2006.

STEINBERG, D., PARTHASARATHY, S., CAREW, T.E., KHOO, J.C., WITZTUM, J.L. **Beyond cholesterol: modification of low-density lipoprotein that increase its atherogenicity**. *New England Journal of Medicine*, v.320, n.14, p.915-924. Boston: 1989.

SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P., FERREIRA, V. F. **O biodiesel e a política de C & T brasileira**. *Química Nova*. 29, 1157. São Paulo: 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. P. M. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil**. *Química Nova* , v. 30, n. 8. São Paulo: 2007

TICIANELLI, A. E. & GONZALEZ,R. E., **Eletroquímica - Princípios e Aplicações**, Editora: EDUSP. 2ª Edição. São Paulo: 2005;

TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN., **Eficiência de antioxidantes para óleo de soja**. *Ciências e tecnologia de alimentos*. v. 5, n. 1, p. 1-11. Campinas: 1985.

TREVISAN, M.T.S., Pfundstein, B., Haubner, R., Würtele, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., Owen, R. W., **Characterization of alkyl phenols in cashew (Anacardium occidentale) products and assay of their antioxidant capacity**, *Food and Chemical Toxicology*, v. 44, 188-197, 2006.

- VAN DYNE, D. L.; WEBER, J. A.; BRASCHLER, C. H. **Macroeconomic Effects of a Community-Based Biodiesel Production System**. *Bioresource Technology* Vol. 56. p. 1-6. 1996.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems**. *Bioresource Technology*. Vol. 92, p. 297-305, 2004.
- VIGLIANO, R. **Combustível socialmente correto**. *Brasil Energia*. 274, 54-55, 2003.
- WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. **Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification**. *Environ. Sci. Technol.*, 34:933-939, 2000.
- WIMMER, A. C. S., **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**, Dissertação de mestrado em Física, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro: 2007
- WÜRTZEN, G. **Shortcomings of current strategy for toxicity testing of food chemicals: antioxidants**. *Food Chemistry and Toxicology*, Oxford, v.28, n.11, p.74, 1998;
- ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P., **Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado**. *Ciência e Engenharia*, v. 12, n.1, p. 35-42, 2003.
- ZANIN, G., SANTANA, C.C., BON, E.P.S., JORDANO, R.C.L., MORAES, F.F., ANDRIETTA, S.R., CARVALHO NETO, C.C., MACEDO, I.C., LAHR FILHO, D., RAMOS, L.P., FONTANA, J. **Brasilian Bioethanol Program**. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84-86, 1147-1161, 2000.

ZAPPI, M.; HERNANDEZ, R.; SPARKS, D.; HORNE, J.; BROUGH, M.; ARORA, S. M.; MOTSENBOCKER, W. D. **A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry**. MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003. 2003.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment**. *Bioresource Technology*, vol. 89, p. 1-16, 200

1- Descrição :

Nome: Brasil Ecodiesel Comércio e Indústria de óleos vegetais LTDA

CNPJ: 05.799.312/0009-88

Endereço: AV. Eng. Emiliano Macieira,1000,BR 135, Mód.G.

2-

3- Parâmetros do Caminhão:

4- Descrição do Biodiesel:

Rota: metflica **oleaginosa: soja**

Informações sobre a amostra:

Nº do Lote Controle: Tanque: Descarga: Carga:

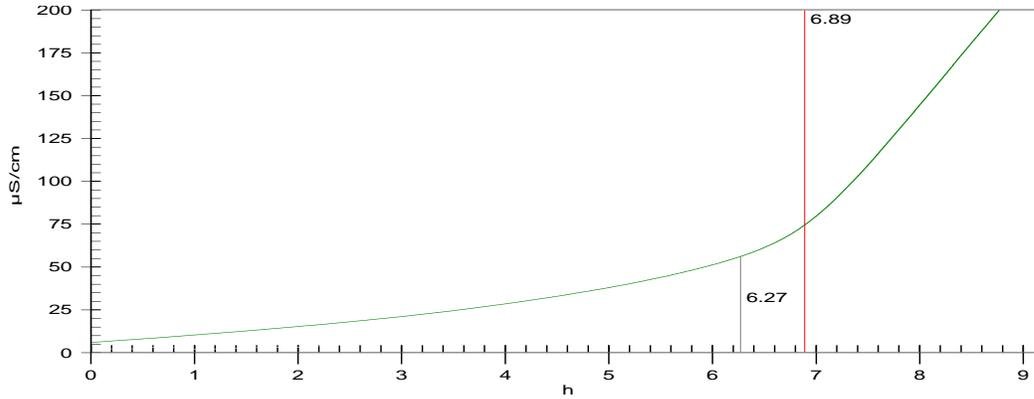
Volume da amostra:1000 ml

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	RESULADO
Aspecto	-	LII (1)	Visual	LII
Massa especifica a 20°C	Kg/m ³	Anotar (2)	NBR 7148	880,5
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	Anotar (3)	ASTM D 445	4,10
Águas e sedimentos, Max. (4)	% volume	0,050	ASTM D 2709	0,01
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	ASTM D 93	149
Destilação a 90% vol. recuperados, Max.	°C	360(5)	ASTM D 1160	349,45
Resíduo de carbono dos 100% destilados, Max.	% massa	0,10	ASTM D 189	0,03
Cinzas sulfatadas, Max.	% massa	0,020	ASTM D 874	0,003
Sódio + Potássio, Max.	mg/kg	10	EN 14108	0,75
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max.	-	1	ASTM D 130	1
Índice de acidez, Max.	mg KOH/g	0,80	ASTM D 664-06	0,20
Glicerina livre, Max.	% massa	0,02	EN 14105	0,01
Glicerina total, Max.	% massa	0,38	EN 14105	0,24
Ponto de entupimento de filtro a frio;	°C	-	ASTM D 6371	-5
Metanol ou etanol, max.	% massa	0,5	EN 14110	0,04
Estabilidade a oxidação a 110°C; Mím.	h	6	EN 14112	4,28
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	EN 14105	0,6450
Diglicerídeos	% massa	Anotar	EN 14105	0,1778
Triglicerídeos	% massa	Anotar	EN 14105	0,3455

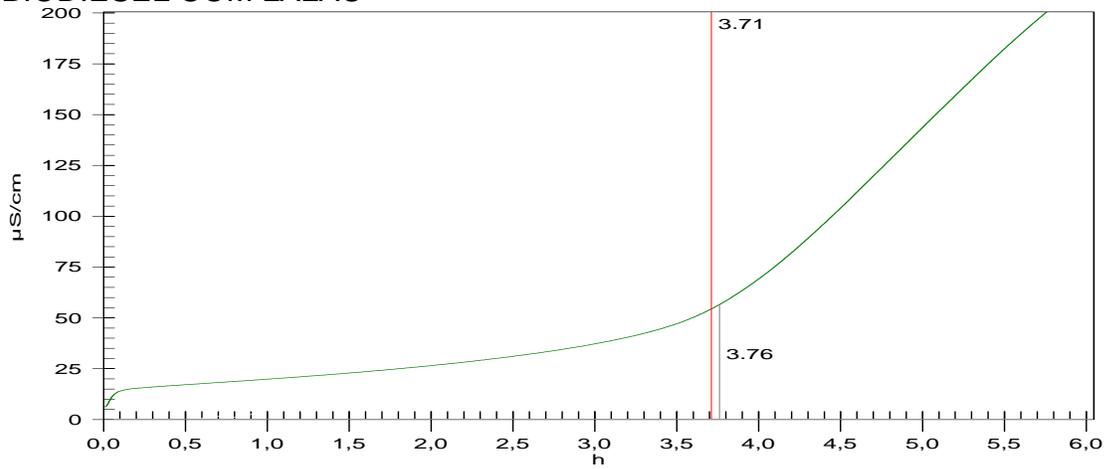
Nota:

ANÁLISE DO RANCIMAT

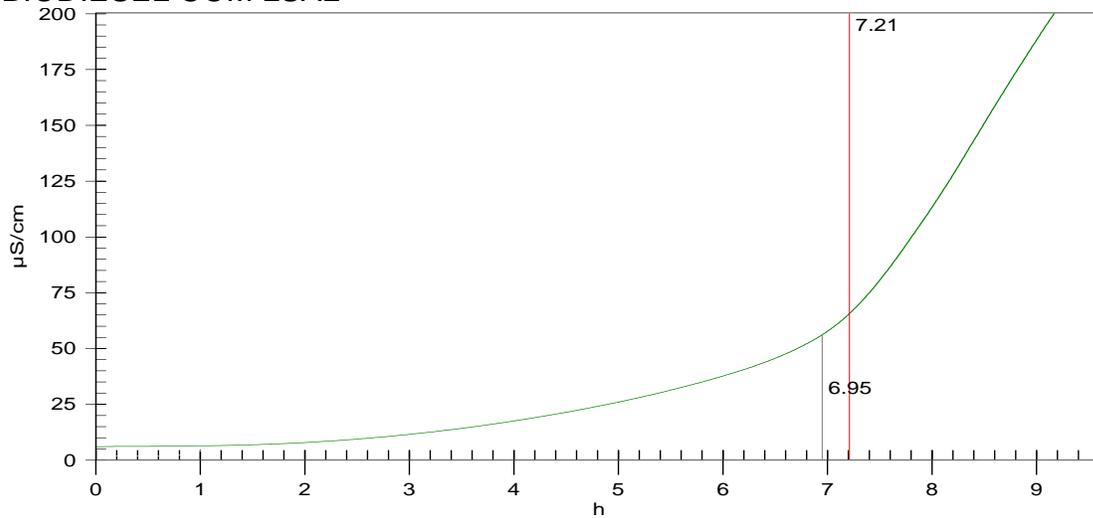
BIODIESEL COM LELET



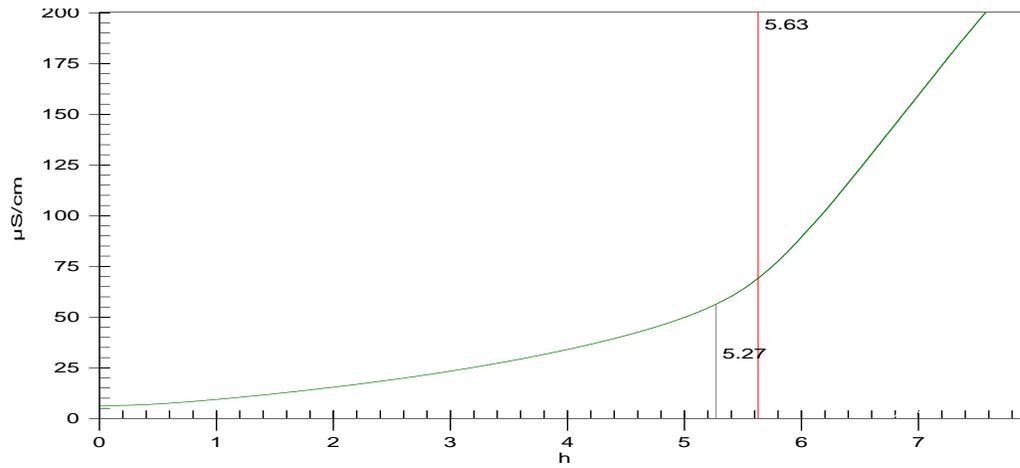
BIODIESEL COM LALAC



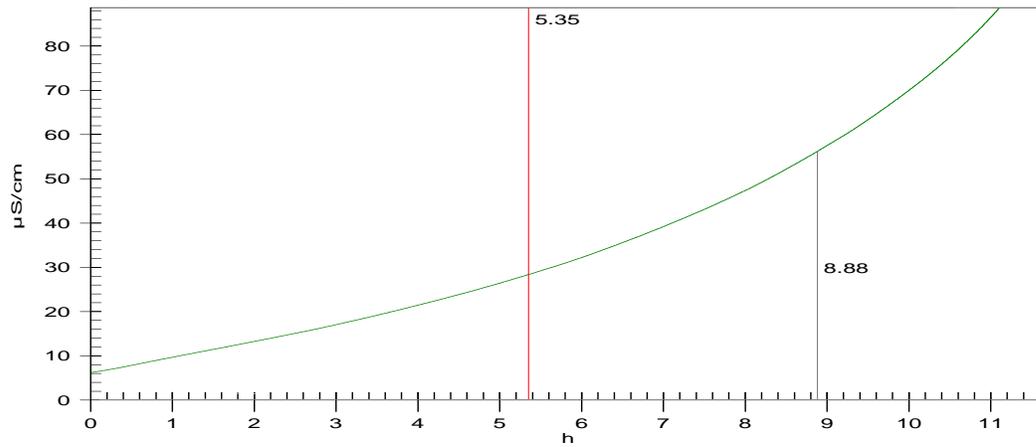
BIODIESEL COM LSAL



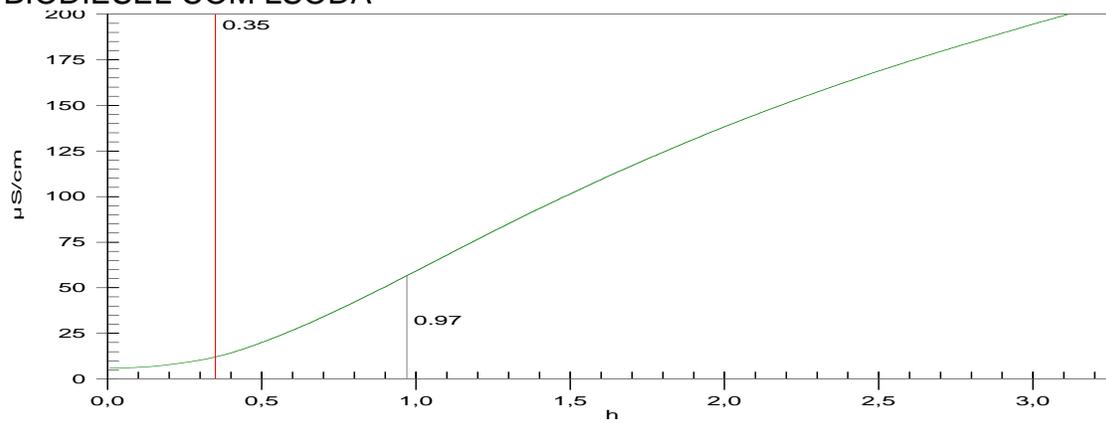
BIODIESEL COM LCC TÉCNICO



BIODIESEL COM KEROBIT



BIODIESEL COM LSODA



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)