



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

PROSPECÇÃO OLEOQUÍMICA DA ESPÉCIE *Aleurites moluccana* (EUPHORBIACEAE) COLETADA NO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL

Acadêmico (a): **Márcia Regina Pereira Cabral**

Dourados – MS
Fevereiro/2015





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

PROSPECÇÃO OLEOQUÍMICA DA ESPÉCIE *Aleurites moluccana* (EUPHORBIACEAE) COLETADA NO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL

Acadêmico (a): **Márcia Regina Pereira Cabral**
Orientador: **Prof. Dr. Euclésio Simionatto**

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

Dourados – MS
Fevereiro/2015





FICHA CATALOGRÁFICA

C12p Cabral, Márcia Regina Pereira
Prospecção oleoquímica da espécie *Aleurites moluccana*
(Euphorbiaceae) coletada no Estado de Mato Grosso do Sul / Márcia
Regina Pereira Cabral. Dourados: UEMS, 2015. 99 p., 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Recursos
Naturais – UEMS, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Euclésio Simionatto

1.Óleos vegetais 2.Transformações químicas 3.
Biocombustíveis e bioprodutos I. Título

CDD 23.ed. 662.669



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

“Nos campos da observação, o acaso só favorece apenas as mentes preparadas”

(Louis Pasteur)



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

*Aos meus pais **Bento** e **Lourdes**, minha fonte de inspiração, pelo incondicional amor, dedicação e paciência.*



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, sabedoria e, por estar sempre derramando bênçãos em meu caminho.

Imensamente aos meus pais, Bento e Lourdes, pelo amor, carinho e companheirismo com o qual sempre me dedicaram.

Aos meus familiares, em especial meus irmãos, Inês, Marinês e Bento Júnior, minha sobrinha Gabrieli, minha vó Rosa, minhas tias Altamira e Fátima, e meu cunhado Márcio, por acreditarem e torcerem pela concretização dos meus objetivos.

Ao professor Dr. Euclésio Simionatto pela paciência, dedicação e incentivo com que me auxiliou na conclusão do mestrado. Muito obrigada!

A todos meus amigos acadêmicos e também os não universitários, que de alguma forma me ajudaram, como a Tamires, Jéssica, Silmara, Geane, Diego, Cleidilaine, Valéria, Cristina, Fernanda, Quitéria e o Adriano pela convivência e amizade.

Aos amigos de laboratório como a Jaqueline, Brenda, Michela, Débora, Elisandra, Érika, Viviane, Natalia, Carline, Cleber, pelas horas de descontração, fazendo do ambiente de trabalho um lugar mais agradável.

A Fundação Universidade Regional de Blumenau e ao Prof. Édesio, Dilamara e Yasmin, pelas análises cromatográficas.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a prof. Cláudia pelo experimento de pirólise.

A Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e ao prof. Lincon, Silvanice e o Jusinei pelas análises térmicas.

A Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul e os professores, Cláudia e Rogério, pelas respectivas análises de CLAE e Rancimat.

A Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pelo espaço cedido.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos professores, Magno, Sandro, Lucas e Rogério, por aceitarem fazer parte da banca examinadora do meu trabalho.

Agradeço também a todos os funcionários da UEMS/Naviraí/Dourados.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1	17
Introdução	17
CAPÍTULO 2	19
Considerações Gerais	19
2.1. Óleo vegetal e a produção de biocombustíveis do tipo Biodiesel.....	19
2.1.1. Produção de biodiesel no Brasil	23
2.1.2. Biodiesel/diesel: Blendas.....	26
2.1.3. Fatores que influenciam na qualidade do biodiesel	27
2.2 Pirólise.....	29
2.3 Epóxidos	31
2.4 Tocoferóis	33
2.5. Técnicas de caracterização	35
2.5.1 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama - CG-DIC.....	35
2.5.2 Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas - CG-EM.....	37
2.5.3 Rancimat	38
2.5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.....	39
2.5.5 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono - RMN ¹ H e ¹³ C.....	40
2.5.6 Análises térmicas.....	41
2.5.6.a Análise termogravimétrica e Derivada - TGA/DTG	41
2.5.6.b Calorimetria exploratória diferencial –DSC.....	42
CAPÍTULO 3	43
Objetivo	43
3.1 Objetivo geral:	43
3.2 Objetivos específicos:.....	43
CAPÍTULO 4	44
Metodologia	44
4.1 Coleta	44



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

4.2	Extração e refino do óleo	44
4.3	Caracterização química do óleo	45
4.3.1	Índice de saponificação (IS)	45
4.3.2	Índice de acidez.....	46
4.3.3	Derivatização do óleo.....	46
4.4	Processo de transesterificação homogênea.....	47
4.5	Processo de transesterificação heterogênea	47
4.6	Purificação dos ésteres.....	48
4.7	Caracterização dos ésteres.....	48
4.7.1	CG-DIC/CG-EM	48
4.7.2	Ressonância magnética nuclear: RMN ^1H e ^{13}C	51
4.7.3	Análise térmica (TG e DTG).....	51
4.7.4	Determinação da temperatura de cristalização dos ésteres: DSC	52
4.7.5	Determinação da estabilidade oxidativa – Rancimat (Oxidação Acelerada – Método EN 14112).....	52
4.8	Epoxidação	53
4.9	Pirólise.....	53
4.10	Análise de Tocoferol.....	55
4.10.1	Linearidade	56
CAPÍTULO 5	57
Resultados e discussão	57
5.1	Características do óleo de <i>A. moluccana</i>	57
5.1.1	Rendimento	57
5.1.2	Determinações do Índice de saponificação e acidez do óleo de <i>A. moluccana</i>	57
5.1.2	Análise dos ácidos graxos – Derivatização	58
5.1.4	Curvas de TG/DTG	61
5.2	Transesterificação do óleo e porcentagem de ésteres – Método NE 14103-2003	63
5.2.2	RMN dos ésteres.....	66
5.3	Estabilidade térmica dos ésteres metílicos e etílicos (TG e DTG) - Atmosfera de N_2	69
5.4	Estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos e etílicos (TG e DTG) - Atmosfera de O_2	71
5.5	Pontos de cristalização dos ésteres - Calorimetria Exploratória Diferencial.....	73
5.6	Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel - Método Rancimat.....	77
5.7	Epoxidação dos ésteres	81
5.8	Experimento de obtenção de bioóleo	84



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

<i>5.7 Determinação de tocoferóis no óleo</i>	<i>90</i>
CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	92
REFERÊNCIAS _____	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação ilustrativa da árvore e frutos (<i>A. moluccana</i>). _____	17
Figura 2. Ciclo renovável do biodiesel. _____	21
Figura 3. Mecanismo detalhado da reação de transesterificação homogênea básica com álcool. Fonte: PEDROZO, 2009. _____	23
Figura 4. Diversidades regionais de produção de óleo. _____	25
Figura 5. Diversas aplicabilidades do óleo. Fonte: CORMA et al., 2007. _____	26
Figura 6. Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais. _____	31
Figura 7. Representação do mecanismo da reação de epoxidação de um alceno com ácido epoxidante. _____	32
Figura 8. Estrutura do tocoferol e tocotrienol, isômeros principais que constituem a vitamina E. _____	34
Figura 9. Aparelho de Rancimat, para determinação da estabilidade a oxidação do óleo. _____	38
Figura 10. Representação do processo de extração e refino. _____	45
Figura 11. Equipamentos de CG-EM e CG-DIC para determinação qualitativa e quantitativa dos ésteres. _____	49
Figura 12. Equipamento de TGA (direita) e cadinho de platina (esquerda). _____	51
Figura 13. Cromatograma dos ésteres metílicos de <i>A. moluccana</i> . Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção para cada composto, em minutos. _____	59
Figura 14. Espectro de massas do éster metílico de ácido graxo hexadecanóico. _____	60
Figura 15. Comparativo das curvas TG/DTG do óleo em atmosfera de ar e nitrogênio. _____	62
Figura 16. Curvas de TG/DTG do óleo de <i>A. moluccana</i> em ar (esquerda) e N ₂ (direita). _____	62
Figura 17. Cromatograma dos ésteres metílicos de <i>A. moluccana</i> via transesterificação homogênea, com adição de padrão (Destacado por um círculo). Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção para cada composto, em minutos. CCD comparativa entre o óleo, os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. _____	64
Figura 18. Cromatograma dos ésteres metílicos via catalisadores heterogêneos. Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos. CCD comparativa do óleo (esquerda) e ésteres metílicos (direita). _____	66
Figura 19. RMN ¹ H dos ésteres metílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> . _____	66
Figura 20. RMN ¹ H dos ésteres etílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> . _____	67
Figura 21. RMN ¹³ C dos ésteres metílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> . _____	68
Figura 22. Dept 135 dos ésteres metílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> . _____	68
Figura 23. RMN ¹³ C dos ésteres etílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> . _____	69
Figura 24. Dept 135 do RMN ¹³ C dos ésteres etílicos. _____	69
Figura 25. Curvas de TG/DTG dos ésteres metílicos (esquerda) e etílicos (direita) do óleo de <i>A. moluccana</i> em N ₂ . _____	70



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

Figura 26. Curvas TG/DTG comparativo para os ésteres metílicos (N ₂) e etílicos (N ₂) do óleo de <i>A. moluccana</i> .	71
Figura 27. Curvas de TG/DTG dos ésteres metílicos (esquerda) e etílicos (direita) do óleo de <i>A. moluccana</i> em O ₂ .	72
Figura 28. Curvas TG/DTG comparativo ésteres metílicos e etílicos em O ₂ .	73
Figura 29. Curvas de DSC para os ésteres metílicos (esquerda) e ésteres etílicos (direita) do óleo de <i>A. moluccana</i> , em atmosfera de N ₂ .	75
Figura 30. Demonstração dos ácidos graxos insaturados com isomeria cis e trans.	76
Figura 31. Curvas de DSC comparativo para os ésteres metílicos e ésteres etílicos do óleo de <i>A. moluccana</i> , em atmosfera de N ₂ .	77
Figura 32. Diferentes produtos formados pela oxidação do biodiesel. Ácido metanóico (A), ácido etanóico (B), ácido heptanóico (C), hexanal (D), hept-2,4 dien-ol (E), pentano (F) e 2,4 hexadieno (G).	78
Figura 33. Curvas de rancimat com os ésteres metílicos (A e B) e etílicos (C e D) puros e com adição de antioxidante (1000ppm de BHT), respectivamente.	78
Figura 34. Ácidos graxos insaturados mais comuns na produção de biodiesel.	79
Figura 35. Curvas de rancimat comparativa entre os ésteres metílicos e etílicos puros e com adição do antioxidante BHT (1000 ppm), respectivamente.	81
Figura 36. Representação do ácido oléico e em seguida o mesmo epoxidado.	82
Figura 37. Cromatograma dos epóxidos de éster metílico de <i>A. moluccana</i> . Eixo (y) se expressa à voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos. CCD comparativa do óleo de <i>A. moluccana</i> com os ésteres metílicos (catálise homogênea) e os epóxidos, respectivamente.	82
Figura 38. Espectro de massas do éster do ácido graxo epoxidado oxiranoctanóico.	83
Figura 39. RMN- ¹ H do éster do ácido graxo epoxidado oxiranoctanóico.	84
Figura 40. RMN ¹³ C do éster do ácido graxo epoxidado oxiranoctanóico.	84
Figura 41. Dept 135 do éster do ácido graxo epoxidado oxiranoctanóico.	85
Figura 42. Cromatograma do padrão de alcanos lineares analisado por CG-EM.	86
Figura 43. Cromatograma do bioóleo resultante da pirólise do óleo de <i>A. moluccana</i> .	87
Figura 44. Curvas TG/DTG do bioóleo em ar e N ₂ .	89
Figura 45. Curva de DSC para o bioóleo resultante da pirólise.	90
Figura 46. Cromatograma de tocoferol no óleo de <i>A. moluccana</i> . Eixo (y) se expressa à voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos.	91
Figura 47. Cromatograma do padrão de alfa tocoferol.	91



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programação do Cromatógrafo gasoso (forno) para CG-EM. _____	49
Tabela 2. Programação do Cromatógrafo gasoso (forno) para CG-DIC. _____	50
Tabela 3. Parâmetros utilizados para a pirólise. _____	54
Tabela 4. Determinação do Índice de Saponificação e de acidez do óleo. _____	58
Tabela 5. Etapas de decomposição térmica do óleo de <i>A. moluccana</i> , em atmosfera oxidante. ____	63
Tabela 6. Composição química dos ésteres metílicos e etílicos, via catalise homogênea e heterogênea. _____	65
Tabela 7. Intervalos de temperatura da degradação térmica e oxidativa do biodiesel metílico e etílico de <i>A. moluccana</i> . _____	72
Tabela 8. Temperatura de cristalização dos ésteres de <i>A. moluccana</i> (°C). _____	74
Tabela 9. Tempo de estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat. _____	80
Tabela 10. Tempo de retenção dos alcanos lineares analisados por CG-EM. _____	85
Tabela 11. Compostos identificados por CG-EM da amostra de bio-óleo (fração orgânica) obtido por pirólise na temperatura de 550°C. _____	87
Tabela 12. Etapas de decomposição térmica do bioóleo de <i>A. moluccana</i> , em atmosfera oxidante. _____	89



ABREVIATURAS

CCD: Cromatografia em camada delgada

CG-DIC: Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama

CG-EM: Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas

RMN ¹H e ¹³C: Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio e Carbono

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

TGA/DTG: Análise termogravimétrica e Derivada da análise termogravimétrica

PPM: Partes por milhão

CG/qEM: Cromatografia gasosa com por espectrometria de massas quadrupolar

TIC: Temperatura de início de cristalização

AG: Ácidos graxos

ANP: Agência nacional de petróleo gás natural e biocombustíveis

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência

NE: Norma européia

TMS: Tetrametilsilano

RF: Fator de retenção

IA: Índice de acidez

m-CPBA: Meta cloroperbenzóico

DAD: Detector de arranjo de diodo

IS: Índice de saponificação

PI: Período de indução ou ponto de inflexão

BHT: Hidróxi butil tolueno

PVC: Cloreto de polivinila

Dept: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (melhoramento sem distorção por transferência de polarização)



RESUMO

Oleoquímica é a área da ciência que trata de produtos e processos a partir de materiais graxos, utilizando diversas matérias primas como insumos de processo, como óleos vegetais, graxas animais, ceras, entre outras. Neste sentido, nos últimos anos tem aumentado a busca pelo desenvolvimento científico vinculado ao estudo com espécies renováveis, principalmente as oleaginosas, sendo a pesquisa de novas oleaginosas, não só como fonte de combustíveis, como também fontes de novos insumos químicos são de grande importância, por isso a caracterização de óleos é de interesse. Neste contexto, no presente trabalho objetivou-se avaliar o rendimento do óleo de *Aleurites moluccana*, sua caracterização lipídica e possíveis transformações químicas, que resultassem em um produto de maior valor agregado, com uma possível utilização tecnológica. O estudo da composição química da oleaginosa foi feito com as técnicas de cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama (CG-DIC) e cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG-EM), mostrando um perfil químico altamente insaturado. Os ésteres resultantes das reações de transesterificação homogênea e heterogênea apresentaram rendimento reacional superior a 90% e um teor em ésteres acima de 96%, sendo estes caracterizados por CG-DIC, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), análise termogravimétrica e derivada (TGA/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A técnica de ressonância comprovou a formação dos ésteres nas duas rotas (metílico e etílico), já com as análises de TG/DTG pode-se avaliar a estabilidade térmica e oxidativa do óleo e biodieséis produzidos. A estabilidade a oxidação também foi estudada com o Método Padrão Rancimat de acordo com a Norma européia (NE) 14112 e a Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustível (ANP), os resultados de tempo de indução mostraram baixa estabilidade dos ésteres, sendo inviável o uso comercial puro e em baixa concentração de antioxidantes (1000 ppm), demonstrando a importância de se melhorar à pesquisa a cerca da estabilidade de ésteres altamente insaturados como o estudado. A análise de DSC permitiu propor uma possível utilização destes biodieséis em ambientes de clima frio, sendo que os valores de ponto de cristalização encontrados foram de -11 e -12 °C para os biodieséis metílicos e etílicos, respectivamente, demonstrando a viabilidade do biodiesel de *A. moluccana* em ambientes de baixa temperatura. Também foram testadas reações de epoxidação do éster metílico e pirólise do óleo. Observou-se a formação do grupamento epóxi na insaturação do ácido oléico, originando o éster metílico epoxidado (oxiranooctanóico). Os produtos gerados com a pirólise do óleo foram caracterizados com CG/qEM, TGA/DTG e DSC, sendo sua composição altamente oxigenada, com predominância de ácidos graxos e uma pequena porção de hidrocarbonetos. As curvas de TGA/DTG mostraram uma boa estabilidade térmica e as curvas de DSC evidenciaram a temperatura de início de cristalização (TIC) para o bioóleo que foi de -14,96 °C.

Palavras-chave: Óleos vegetais, transformações químicas, biocombustíveis e bioprodutos.



ABSTRACT

Oleochemical is the area of science that deals with products and processes from grease materials, using various raw materials such as process inputs like as vegetable oils, animal greases, waxes, among others. In this regard in recent years has increased the search for scientific development linked to the study of renewable species, especially oilseeds. Since the search for new oil not only as a source of fuel, but also as sources of new chemical products are of great importance for the characterization of interest oils. In this context, the present study aimed to evaluate the performance of *A. moluccana* oil, its lipid characterization and possible chemical changes, which resulted in a higher value-added product, with a possible technological use. The study of the chemical composition of the soybeans was made with chromatography techniques thin layer (TLC), gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) and gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS), showing a highly unsaturated chemical profile. Esters arising from homogeneous and heterogeneous transesterification reaction had greater than 90% yield and a content of above 96% esters, which are characterized by GC-FID, nuclear magnetic resonance and carbon (^1H and ^{13}C NMR) analysis thermogravimetric and derivative (TGA/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). The NMR confirmed the formation of esters on the two routes (methyl ethyl), as with the analysis of TG/DTG can evaluate the thermal and oxidative stability of the oil produced and biodiesels. The oxidation stability was also studied with the Standard Method Rancimat according to European Standard (EN) 14112 and the Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustível (ANP), the induction time results showed low stability of esters and are unviability pure commercial use and low concentration of antioxidants (1000 ppm), demonstrating the importance of improving the research about the stability of highly unsaturated esters such as studied. The DSC allowed propose a possible use of biodiesels in cold environments, and the crystallization point values were -11 and -12 ° C for the methyl and ethyl biodiesels, respectively, demonstrate the viability of biodiesel of *A. moluccana* in low temperature environments. Epoxidation reactions of the methyl ester and pyrolysis oil also were tested. We observed the formation of the epoxy grouping unsaturation of oleic acid, giving epoxidized methyl ester (oxiraneoctanoic). The products generated with the pyrolysis oil were characterized by GC/qMS, TGA/DTG and DSC, with its highly oxygenated composition, with a predominance of fatty acids and a small hydrocarbon portion. The curves TGA/DTG showed a good thermal stability and the curves of DSC crystallization onset temperature (COT) is -14.96 ° C for bio-oil.

Keywords: Vegetable oils, chemical transformations, biofuels and bioproducts

CAPÍTULO 1

Introdução

Aleurites moluccana, pertencente à família Euphorbiaceae, é uma planta nativa da Malásia, Indonésia, Filipinas, Ilhas do Pacífico Sul e Havaí. Tem ampla distribuição ao longo dos trópicos, que vão desde clima subtropical muito seco, até tropical com alto índice de umidade (SILITONGA et al, 2013). Popularmente é conhecida como "árvore Noz vela" ou "Noz Indiana", entre outros.

É uma árvore de médio porte (Figura 1), com crescimento abundante por todo sul e sudeste do Brasil (QUINTÃO, 2011). É utilizada na medicina popular para o tratamento da febre, inflamação, asma, hepatite, dores de cabeça, úlcera gástrica, entre outras (QUINTÃO et al, 2012; DUKE, 1990). Estudos anteriores demonstraram efeitos antivirais, antibacteriano dos extratos e frações obtidas a partir de *A. moluccana* (QUINTÃO et al, 2012).



Figura 1. Representação ilustrativa da árvore e frutos (*A. moluccana*).

Foi introduzida no Brasil em 1980, como árvore ornamental e é uma importante fonte de óleo usado em curtumes. Há uma grande área plantada no Estado de Santa Catarina com mais de 6000 árvores, que fornecem material para indústria farmacêutica e também já há cultivo desta espécie como árvore doméstica (QUINTÃO et al, 2011). *A. moluccana* cresce de forma otimizada entre as altitudes de 0 e 1200 m; uma temperatura de 18 e 28 °C e pH do solo de 5-8, produz frutos



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

esféricos com 5 cm de diâmetro, com uma casca grossa, áspera e difícil de quebrar, com rendimento em frutos de 64 e 68%. O óleo contém triacilglicerídeos, principalmente ácidos graxos insaturados: linoléico (42%), linolênico (32%) e oléico (17%), compreendendo 74% de ácidos graxos poliinsaturados (KIBAZOHI & SANGWAN, 2011; AKO et al., 2005).

Candle nuts (Noz vela), como é conhecida popularmente na Indonésia, têm sido utilizada para diversos fins: as sementes ricas em óleo fornecem matéria prima para a iluminação, cozinha, produtos farmacêuticos, e os troncos são usados como madeira. Além disso, árvores de *A. moluccana* são plantadas como parte da reabilitação de áreas florestais em algumas regiões da Indonésia. Sua produtividade com rendimento em frutos varia de 4mt/ha para 20 mt/ha e o rendimento em óleo é em torno de 3100 kg/ha anualmente, a semente contém cerca de 30% de óleo (SILITONGA et al, 2013).

Estudos indicam a eficácia do óleo da castanha de *A. moluccana* no tratamento de queimaduras, feridas, como um óleo de massagem terapêutica tradicional, para prevenir estrias durante a gravidez e em produto cosmético, devido à sua ótima propriedade emoliente. Os supostos benefícios deste óleo podem ser devido à sua composição química altamente poliinsaturada (AKO et al, 1993). Notavelmente, os óleos cosméticos usados em todo o mundo, como óleo de *A. moluccana* são altamente poliinsaturados. A explicação pode ser física, mas também é consistente a hipótese metabólica em que os componentes do óleo, como o ômega-3 são absorvidos por células vivas da pele, diminuindo a inflamação através da inibição do sistema ciclo oxigenase (AKO et al, 2005).

A utilização de fontes renováveis, como o óleo vegetal, passou a ser vista como ótima forma de diminuição da total dependência do petróleo na geração de energia e uma possível substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, isto a nível mundial, principalmente com os efeitos negativos ao meio ambiente. Assim, busca-se estudar oleaginosas e propor utilidades a óleos vegetais, sendo estes importantes fontes para a indústria oleoquímica. Neste sentido, no presente trabalho foi estudada a composição química do óleo de *A. moluccana* coletado no estado de MS e realizadas reações orgânicas a partir do mesmo. Além disso, comparou-se a composição química do óleo de *A. moluccana* caracterizado em diferentes partes do mundo com a da região Centro Oeste do Brasil e sua possível influência na qualidade e quantidade de óleo.



CAPÍTULO 2

Considerações Gerais

Neste capítulo contém uma breve revisão da literatura sobre óleos vegetais, produção de biocombustíveis do tipo biodiesel, enfatizando sua produção no Brasil, um breve relato sobre as misturas biodiesel/diesel e os fatores que influenciam na qualidade do biodiesel. Também consta uma revisão a cerca de reações como pirólise e epoxidação. Outro estudo feito foi relacionada a atividade antioxidante do óleo vegetal, com uma revisão sobre tocoferóis no óleo. Por fim serão abordadas as técnicas de caracterização utilizadas nessa dissertação.

2.1. Óleo vegetal e a produção de biocombustíveis do tipo Biodiesel

O uso de óleos vegetais foi investigado logo na época em que motor a diesel foi desenvolvido. Rudolf Diesel (1858-1913), o inventor do motor a diesel, testou o óleo de amendoim como combustível para o motor (BORUGADDA & GOUD, 2014). Estes estudos iniciais mostraram um desempenho satisfatório de óleo vegetal como combustível para motor diesel. O maior inconveniente de óleos vegetais é a sua viscosidade elevada, resultando em má atomização e, finalmente, conduzindo a problemas operacionais, tais como depósitos no motor (MA & HANNA, 1999).

Três soluções possíveis para reduzir a viscosidade de óleo vegetal foram propostas: transesterificação, pirólise e a diluição com combustível a base de petróleo (SCHWAB et al, 1987). Para Walton (1938) o motor deveria ser executado com resíduo de ácidos graxos. O resíduo de ácido graxo é o que hoje é conhecido como "biodiesel", apesar de que a palavra éster não foi mencionada durante esse período. Na verdade, o glicerol é parte da molécula de triglicerídeo que é responsável pela elevada viscosidade do óleo vegetal, enquanto que a parte de ácidos graxos é 10 vezes menos viscosa que o óleo vegetal. O termo "biodiesel" fez sua primeira aparição em um artigo publicado em 1988 e este termo passou a ser utilizado exponencialmente (ISSARIYAKUL & DALAI, 2014).



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

Biodieseis são ésteres mono alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, que podem ser preparados a partir de triacilglicerídeos de óleos vegetais, através da reação de transesterificação com álcool. Os combustíveis fósseis, particularmente combustíveis derivados petróleo foram e ainda são as principais fontes de combustível para mover, entre outros, veículos de transporte, máquinas agrícolas, e geração de energia (KIBAZOHI & SANGWAN, 2011). Embora os combustíveis fósseis sejam limitados e não renováveis, não obstante a demanda por estas fontes estão aumentando rapidamente. Assim, há uma necessidade para encontrar uma alternativa como fonte de energia limpa, sustentável, renovável e economicamente viável.

Para superar os desafios de esgotar os recursos de combustíveis fósseis, as ameaças do aquecimento global e das mudanças climáticas, a demanda de produtos de origem renovável vem tendo um grande aumento, em que o uso destes materiais tem sido reconhecido como poderoso substituto em muitas aplicações, de produtos químicos derivados do petróleo (HOLSER, 2008). Com isso a obtenção de ésteres alquílicos é uma das soluções que tem sido considerada para o problema da dependência do combustível fóssil e degradação ambiental (SILITONGA et al, 2013; BORUGADDA & GOUD, 2012; SALVI & PANWAR, 2012).

Os países naturalmente buscam um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Parte desse esforço se concentra na intensificação das suas matrizes energéticas através de programas como o de produção e consumo do biodiesel. Os ésteres a partir de óleo vegetal são considerados como combustível para o futuro, que poderá reduzir a dependência do diesel de petróleo. O biodiesel apresenta vantagens ambientais frente ao diesel de petróleo. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor, em que segundos estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO₂ (Figura 2).

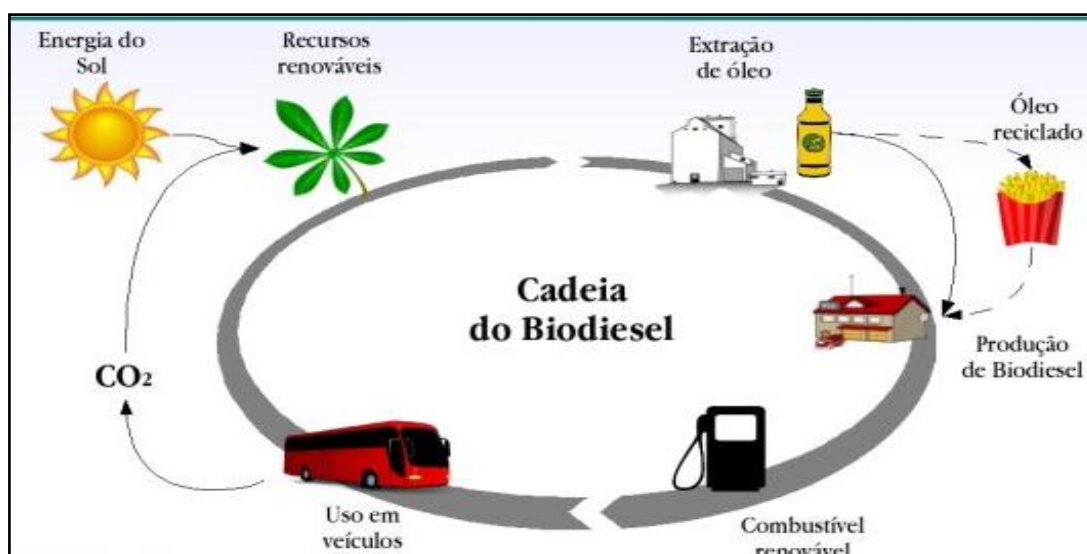


Figura 2. Ciclo renovável do biodiesel.

Outro fator relevante é a drástica redução do impacto ambiental do uso destes combustíveis quando comparados aos derivados do petróleo. Isto se deve principalmente ao fato de que o uso da biomassa não altera os ciclos naturais de carbono, enxofre e nitrogênio, os quais são drasticamente alterados pelo emprego de combustíveis fósseis. Contudo, apresenta algumas desvantagens, como exemplo uma maior viscosidade frente ao diesel convencional e solidificam a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso em regiões de clima frio. A substituição de produtos derivados do petróleo por de origem renovável oferece um avanço significativo a sociedade, pois produtos químicos bio-renováveis são geralmente de baixo impacto ambiental e seu uso trás benefícios ao campo, rendendo lucros a área agrícola (BAILOSKEY, 2013).

Esgotamento do combustível fóssil e a degradação ambiental estão previstos para se tornar um grande problema no futuro. Devido a estes problemas, há uma necessidade por aumentar a segurança energética e diminuir a emissão de gases do efeito estufa (BORUGADDA & GOUD, 2012; SALVI & PANWAR, 2012). O biodiesel que é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, é considerado, atualmente, como uma alternativa energética e provável substituto do diesel, por se basear em matérias primas renováveis e ambientalmente sustentáveis. A reação de transesterificação é o método mais comum, que produz ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa ou ésteres alquílicos de ácidos graxos. Esta idéia originou-se em 1938, quando se



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

constatou que a glicerina não tem poder calorífico e pode causar excesso de depósito de carbono no motor (BORUGADDO et al, 2014).

A estrutura majoritária que compõe os óleos vegetais pode ser modificada, ou seja, os triacilglicerídeos podem sofrer alcoólise, geralmente na presença de um álcool mono-hidroxilado, por três reações consecutivas e reversíveis, formando os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários além dos monoésteres e a glicerina como produtos finais e principais. A estequiometria requer 1,0 mol de triacilglicerídeo para 3,0 mols de álcool, mas, devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para promover um aumento no rendimento na produção dos monoésteres. Assim, ao reagir uma molécula de triglicerídeo, através de uma reação de transesterificação, com três moléculas de álcool, na presença de catalisador, formam-se três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (RINALDI, 2007).

O mecanismo da reação de transesterificação tem como primeiro passo a reação da base com álcool, produzindo alcóxido e água (Figura 03). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do etóxido ao carbono da carbonila do triacilglicerídeo. Com isso, o par de elétrons da insaturação é deslocado para o oxigênio carbonílico que, em seguida, desloca-se para formar a ligação insaturada e simultaneamente há uma cisão heterolítica entre a ligação do carbono carbonílico e o oxigênio glicerídico, transformando o restante da molécula do triacilglicerídeo em um grupo abandonador. Os resultados deste mecanismo são a formação de uma molécula de éster e uma molécula de diacilglicerídeo.

Por fim, ocorre a desprotonação do BH, regenerando a espécie ativa que, por sua vez, pode reagir com outra molécula de etanol, iniciando outro ciclo do mecanismo catalítico. Os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura de ésteres e glicerina (PEDROZO, 2009 apud SAMIOS, 2009).

O processo industrial mais utilizado na produção de biodiesel é baseado na catálise homogênea básica, devido a sua velocidade e eficiência. Porém dependendo da quantidade de ácidos graxos livres da matéria prima, o catalisador pode ser parcialmente consumido pela formação de sabão, favorecendo a emulsificação, diminuindo o rendimento da reação e dificultando a purificação dos produtos (AGUIEIRAS et al, 2012). Devido a essas características ruins, os estudos acerca da catálise heterogênea têm sido intensificados recentemente.

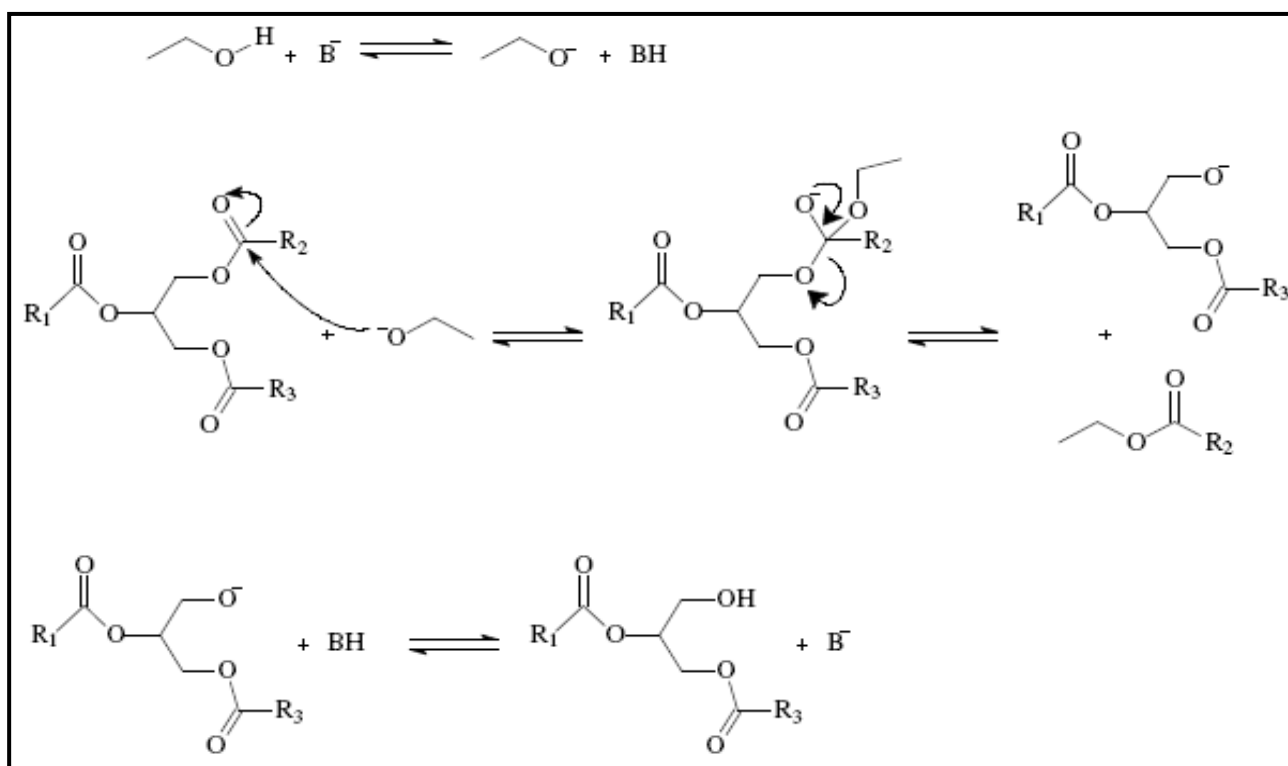


Figura 3. Mecanismo detalhado da reação de transesterificação homogênea básica com álcool. Fonte: PEDROZO, 2009.

A catálise heterogênea tem sido proposta como uma alternativa para a produção industrial do biodiesel, isso porque ela apresenta algumas vantagens técnicas, econômicas e ambientais em relação a catalisadores homogêneos. Sistemas heterogêneos ideais não levam a formação de emulsões, favorecem nas etapas de separação e purificação dos produtos e diminuem a geração de efluentes líquidos, além de facilitarem na recuperação e reciclagem do catalisador, reduzindo os custos de processo e a geração de passivos ambientais (DA SI LVA et al, 2012). Os catalisadores básicos mais utilizados na obtenção do biodiesel por transesterificação heterogênea de triglicerídeos são os óxidos, hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

2.1.1. Produção de biodiesel no Brasil

A produção do biodiesel tem como uma das principais matérias-primas os óleos vegetais, gordura animal e, mais recentemente, microalgas e cianobactérias. Muitos óleos vegetais foram investigados, que inclui óleo de palma, soja, de semente de algodão, rícino, entre outras. O óleo de



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

soja domina a produção no mundo, enquanto que o de colza é o segundo no mundo (ISSARIYAKUL & DALAI, 2014). Os óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos (AG). O termo monoglicerídeos ou diglicerídeos refere-se ao número de ácidos graxos ligados ao glicerol.

Nos ácidos graxos saturados, todos os átomos de carbono são ligados por átomos de hidrogênio, oxigênio, carbono e não há ligação dupla entre os átomos. Quando um par de hidrogênios é removido de uma cadeia de ácido graxo, forma-se uma ligação dupla e, portanto, é denominado como ácido graxo monoinsaturado. Estes ácidos graxos são frequentemente representados por um símbolo, como exemplo o C18:1 que indica uma fração que consistia de 18 átomos de carbono e uma ligação dupla. Além disso, a remoção de mais hidrogênios leva a presença de duas ou mais ligações duplas, sendo chamados de ácidos graxos poliinsaturados. (ISSARIYAKUL & DALAI, 2014).

Globalmente, há mais de 350 culturas de oleaginosas identificadas como fonte potencial para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) (ATABANI et al, 2013; ATABANI et al, 2012; SILITONGA et al, 2011). Esforços estão sendo feitos em todo o mundo para identificar fontes de óleos vegetais, como plantas, sendo que a modificação química destes é uma rota importante para obter produtos industriais usando matéria-prima de origem renovável.

Entre as matérias primas disponíveis para produção de biodiesel, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável. No entanto, a escolha da oleaginosa a ser utilizada deve considerar o teor em óleo vegetal, produtividade e adaptação territorial (RAMOS et al, 2003). Dentre as oleaginosas já estudadas destaca-se a soja que não apresenta limitações técnicas e possui área de cultivo (o Brasil é o segundo maior produtor) para suportar um programa de biodiesel para a formação de misturas com diesel convencional (MA e HANNA, 1999).

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônômicas, por situar-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais que, de acordo com a região, podem apresentar-se abaixo de 20 °C (Sudeste e Sul) ou ainda superiores a 25 °C (Norte e Nordeste) como demonstrado na Figura 4. Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.



Figura 4. Diversidades regionais de produção de óleo.

Detentor de uma grande diversidade de biomassas de oleaginosas, o Brasil se destaca com relação a sua capacidade produtiva, sendo a obtenção de óleo vegetal, como toda atividade agrícola, realizada de forma descentralizada, gerando riqueza e emprego a um número maior de regiões e pessoas do que a extração e processamento de petróleo. O Brasil é reconhecidamente um dos países de grande potencial para a produção de biodiesel. A sua extensão territorial proporciona uma variedade de clima e solo, além das diferentes opções de matérias primas oleaginosas como exemplo a mamona, a palma, algodão, girassol e o pinhão manso.

Os óleos vegetais são um dos mais versáteis substratos renováveis e podem ser convertidos em combustíveis e também em outros produtos químicos. Esta tendência reduz a dependência de petróleo importado e promove uma iniciativa agrícola sustentável (HOLSER, 2008). O grande interesse em estudar os óleos vegetais está relacionado a algumas características positivas dos mesmos, por serem fontes renováveis e oferecem a possibilidade de um grande número de modificações estruturais (Figura 5).

Assim, busca-se propor utilidades a óleos vegetais, sendo estes importantes fontes renováveis de matéria prima para a indústria oleoquímica, pois são materiais diversificados e de baixo custo (NUNES, 2008). Estas características raramente podem ser encontradas em outras

fontes industriais, fazendo com que os óleos vegetais sejam materiais de partida de grande importância sob os pontos de vista econômico, tecnológico e científico.

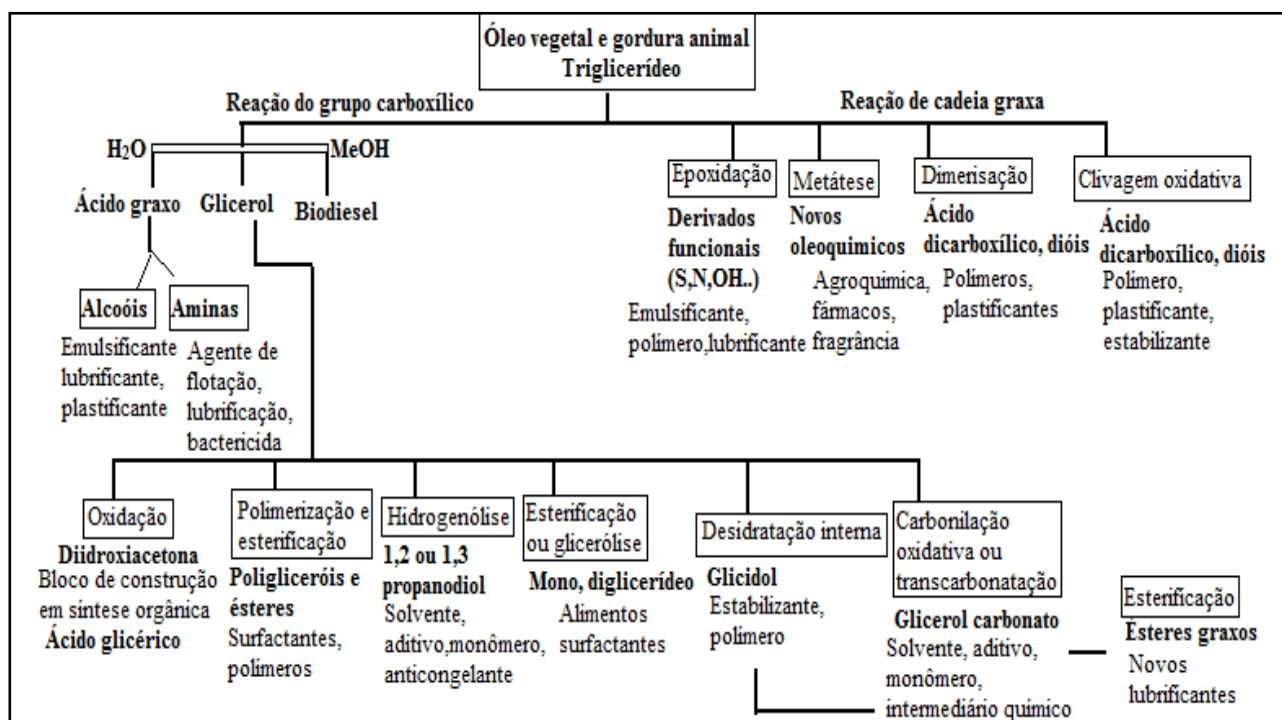


Figura 5. Diversas aplicabilidades do óleo. Fonte: CORMA et al., 2007.

2.1.2. Biodiesel/diesel: Blendas

A cadeia do biodiesel é simples, mas eficaz, uma vez que é miscível com diesel de petróleo em todas as proporções e pode ser utilizado como combustível puro ou misturado com petrodiesel. Em 2005 entrou em vigor no Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que incrementa a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, sendo fixado o uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel. A adição de biodiesel nessa proporção traz uma economia de divisas da ordem de U\$ 152 milhões e a geração de 153.000 novos empregos. De acordo com a ANP, 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel consumido no país representa uma economia de 380 milhões dólares/ano.

A Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, juntamente com a ANP estabeleceram normas de certificação da qualidade do biodiesel, e a partir de novembro de 2014 o biodiesel especificado,



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

obrigatoriamente será distribuído na percentagem de 7% de biodiesel misturado ao diesel (B7). O biodiesel também pode ser usado misturado com diesel em motores de ignição, sem modificações no motor (YAAKOB et al, 2013; SARIN et al, 2007).

O biodiesel tem maior ponto de cristalização que combustível diesel, isto devido o biodiesel obter ésteres de ácidos graxos saturados, uma solução a este problema é a mistura biodiesel/diesel (DEMIRBAS, 2009; TORRES et al, 2011). Ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados apresentam comportamento distinto em baixas temperaturas, no que se refere à formação de cristais (Temperatura de cristalização), na qual os insaturados têm menor temperatura de cristalização. Substâncias que cristalizam em temperaturas ambientes são consideradas impróprias para o uso como combustíveis, pois afetam suas propriedades de fluxo.

O valor calorífico de misturas biodiesel/diesel é levemente maior que do biodiesel, e menor que do diesel. Sendo o maior fator na economia do combustível, em relação a potência energética.

2.1.3. Fatores que influenciam na qualidade do biodiesel

As diferentes estruturas moleculares dos ésteres que compõem o biodiesel, aliado a presença de contaminantes da matéria-prima, do processo produtivo ou formados no período de armazenagem, são fatores que determinam a qualidade do biodiesel. Os componentes principais do biodiesel são ácidos graxos de cadeia longa e os mais encontrados são o ácido palmítico (hexadecanóico), ácido esteárico (octanóico), ácido oléico (octadecanóico), ácido linoléico (octadecadienóico), e ácido linolênico (octadecatrienóico) (SILITONGA et al, 2013).

O comprimento da cadeia dos ácidos graxos aumenta a densidade do combustível (ATABANI et al, 2012; ATABANI et al, 2013; MOSER et al, 2009; ATADASHI et al, 2012;), mas o biodiesel produzido por ácidos graxos saturados tem menor densidade que ácidos insaturados. A presença de ácidos graxos insaturados com mais de duas ligações duplas irão aumentar relativamente à densidade do biodiesel (SILITONGA et al, 2013). Já o biodiesel com alto nível de ácido oléico (ácido graxo monoinsaturado) pode ter características excelentes na qualidade de combustão, estabilidade do combustível e propriedades de fluxo em baixa temperatura.

Muitos estudos relatam que há correlação entre a composição de ácidos graxos e as propriedades do biodiesel. Estudos mostraram que a diminuição no número de dupla ligação tem



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

causado no biodiesel uma maior viscosidade. A viscosidade é definida como a resistência do líquido para fluir. O ponto de fluidez do combustível é influenciado pela ligação dupla na cadeia e é evidenciado que o ponto de fluidez dos ácidos de cadeia insaturada é maior que o de cadeia saturada. Alta viscosidade pode levar a formação de fuligem e depósitos no motor, devido a combustão incompleta do combustível. Por outro lado, a baixa viscosidade facilita no bombeamento do combustível. Geralmente a viscosidade do biodiesel é levemente mais alta comparada com o diesel.

A viscosidade é um parâmetro que aumenta proporcionalmente com o comprimento da cadeia carbônica e diminui com o aumento no número de ligações duplas (nível de insaturação na cadeia) (SILITONGA et al, 2011). Na análise dos fatores que influenciam o estado físico de ácidos graxos, os principais responsáveis são: a isomeria geométrica e o tamanho da cadeia carbônica. No quesito isomeria, quando é cis, existe uma dobra rígida de 30°, o que interfere diretamente no impedimento estérico e tais compostos sofrem menos atração. No caso de serem de isomeria trans ou serem saturados, existe uma maior disposição para as interações ocorrerem (FILHO, 1996).

Outro fator que pode influenciar na qualidade do combustível, principalmente em relação a potência energética é o valor calorífico, sendo este valor para o biodiesel menor que o do diesel, isto devido ao alto conteúdo de oxigênio no biodiesel. Valor calorífico é a quantidade de energia calórica liberada pela combustão de um valor unitário de combustível (ATABANI et al, 2012; ATABANI et al, 2013).

A estabilidade a oxidação do biodiesel é influenciada por fatores como presença de ar, aquecimento, traços de metal, peróxidos, luz e composição de ácidos graxos (em relação à presença de ligações duplas), em que a ligação dupla na molécula reagirá imediatamente com o oxigênio logo que começar a ser exposto ao ar (HOEKMAN et al, 2012). Assim ácidos graxos insaturados são significativamente mais propensos a oxidação que os saturados. Biodieseis com alta concentração de ácidos graxos saturados têm alta estabilidade à oxidação. Estudos de PINZI et al. (2013) informam que adição de antioxidantes tem sido usado para melhorar a estabilidade a oxidação de ácidos graxos poliinsaturados.

De acordo com trabalhos na literatura (SILITONGA et al, 2013; PINZI et al, 2009; PINZI et al, 2013) a cadeia saturada é inadequada para propriedades de fluxo a baixas temperaturas e possui alta estabilidade a oxidação, isto se deve a cadeia saturada longa e a ausência de ligação dupla. O



aumento do comprimento da cadeia carbônica acarretará no aumento do valor de aquecimento e baixo ponto de combustão comparado com combustível diesel (PINZI et al, 2013). Na qual a composição de ácidos graxos do biodiesel tem grande influência nas propriedades do biodiesel à baixas temperaturas.

A densidade é uma propriedade física, usada para calcular o volume necessário para fornecer uma combustão completa (SILITONGA et al, 2013). Combustíveis biodieseis são mais densos que o combustível diesel independentemente da matéria prima. Estudos demonstram que ésteres oriundos de ácidos graxos saturados em alta concentração comprometem o uso de determinados tipos de biodiesel, devido ao ponto de congelamento da mistura de ésteres. Sabe-se que a temperatura de cristalização é um fator importante para as aplicações do biodiesel em ambientes de baixa temperatura (RAMALHO et al., 2012).

2.2 Pirólise

Nos últimos anos tem-se aumentado a pesquisa relacionada ao estudo da conversão termo catalítica da biomassa, isto devido à possibilidade de obtenção de alto rendimento de produtos líquidos que podem ser usados como combustíveis renováveis ou produtos químicos (ATABANI et al, 2013). A pirólise é definida como processo de fornecimento de calor a um dado material a fim de romper as ligações químicas das estruturas presentes no meio reacional formando novos produtos.

O processo de craqueamento do óleo vegetal consiste em fragmentar todas as estruturas químicas que o constitui, tais como os triacilglicerídeos, mediante um aquecimento suficiente para tal fragmentação, observando o fato de que esse tratamento pode ser unicamente térmico, ou com o auxílio de catalisadores além do aquecimento. Dentre as diversas aplicações de óleos vegetais como combustível, o craqueamento catalítico é um dos mais versáteis, principalmente para óleos com composição química mais saturada. Em que o produto gerado tem uma composição de hidrocarbonetos que se aproximam muito dos de combustíveis fósseis. O craqueamento catalítico de óleos é uma forma de agregar valor aos agroprodutos, melhorando o desenvolvimento econômico das zonas rurais.

O objetivo do craqueamento térmico ou catalítico de óleos vegetais é a conversão de triacilglicerídeos a hidrocarbonetos. Dependendo da composição química do óleo, ou seja, do tipo

de cadeias carbônicas que o triacilglicerídeo possui, a temperatura de degradação do óleo e a sua conversão a hidrocarbonetos variam. Uma desvantagem para se realizar a pirólise é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Porém quando a reação é feita na presença de catalisador, os produtos oxigenados são eliminados (WIGGERS et al, 2012).

O mecanismo de craqueamento dos óleos vegetais se divide em duas etapas distintas. Na primeira, chamada como craqueamento primário, são formados inicialmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo. No craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. Os produtos líquidos resultantes do craqueamento térmico derivados de triacilgliceróis têm composição química e características muito diferentes da de outros componentes da biomassa, como exemplo, a celulose (alto teor água, compostos alifáticos, alcoóis, aldeídos, furanóides, benzenóides) (WIGGERS et al, 2012).

A decomposição térmica dos triacilglicerídeos produz alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Sendo caracterizado também como um processo efetivo, simples, sem resíduo e livre de poluição. As vantagens da pirólise dos óleos vegetais incluem também que seu produto pode ter um alto número de cetano, alto grau de aquecimento (similar ao combustível baseado no petróleo), baixa viscosidade, quantidades baixas de enxofre e água, e valores aceitáveis de corrosão em cobre. Este processo consiste no fornecimento de calor (energia), na presença ou ausência de um catalisador, para a quebra das moléculas constituintes dos óleos e gorduras, levando à formação de moléculas (hidrocarbonetos) de diferentes tamanhos, além de gás carbônico (CO₂) e água (H₂O) como mostra a Figura 6.

O bio-óleo de triacilgliceróis também tem suas desvantagens, como alto valor de acidez e alta concentração de olefinas, tornando um combustível corrosivo e instável. Porém alguns métodos estão sendo investigados para minimizar o alto índice de acidez e concentração de olefinas neste bio-óleo, como exemplo o uso de carbonato de sódio e catalisadores, fornecendo bons resultados na redução da acidez (WIGGERS et al, 2012).

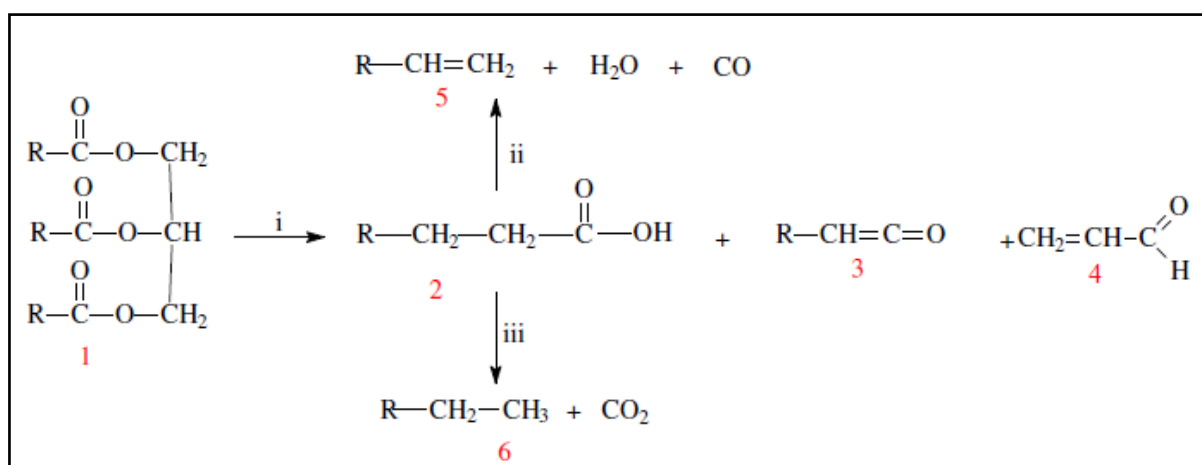


Figura 6. Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais.

2.3 Epóxidos

São várias as possibilidades de transformações da cadeia graxa do óleo vegetal, derivando em produtos químicos com diversas aplicabilidades. A diversidade das aplicações de óleos vegetais mostra a importância destes em gerar novos produtos e justifica o empenho no desenvolvimento de novas tecnologias, a fim de promover modificações em sua estrutura. Os óleos de origem vegetal, por serem constituídos principalmente por uma mistura de triacilglicerídios, contendo na sua cadeia ácidos graxos com ligações insaturadas, podem ser transformados em epóxidos, através do uso de oxidante e catalisadores adequados, tornando assim, substratos mais reativos (FARIAS & MARTINELLI, 2012). Esta tendência reduz a dependência de petróleo importado e promove a iniciativa agrícola sustentável.

Os óleos vegetais estão entre os mais versáteis substratos renováveis e podem ser convertidos em combustíveis, polímeros e entre outros produtos (HOLSER, 2008; SCHWAB et al., 1987). Por isso, vários estudos estão sendo realizados para explorar esta alternativa como biopolímeros sustentáveis para a sua utilização em aplicações termicamente. Materiais de base biológica estão tendo cada vez mais atenção devido à sua disponibilidade, caráter renovável e ambientalmente associada a benefícios. A epoxidação que pode ocorrer nas posições insaturadas dos ácidos graxos é outra forma interessante de agregar valor ao óleo vegetal. Sendo os epóxidos

formados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como, polióis, detergentes sintéticos, plastificantes, tintas e lubrificantes (FARIAS & MARTINELLI, 2012).

Os óleos vegetais, que são recursos renováveis, são encontrados em abundância e têm o potencial para substituir polímeros a base de petróleo (ZHAO et al, 2008). Na Figura 7 tem-se o mecanismo da reação de epoxidação, que ocorre nas posições insaturadas presentes nas moléculas dos triglicerídeos dos óleos vegetais é uma das transformações químicas na cadeia graxa mais importante, sendo os produtos formados substratos mais reativos que os de partida. As modificações estruturais proporcionadas por meio da epoxidação podem conduzir a produtos que sejam aplicados como biocombustíveis, plastificantes alternativos, produtos químicos em geral, obtendo maior aplicabilidade de óleos, gorduras e derivados da biomassa desconhecidos ou poucos divulgados.

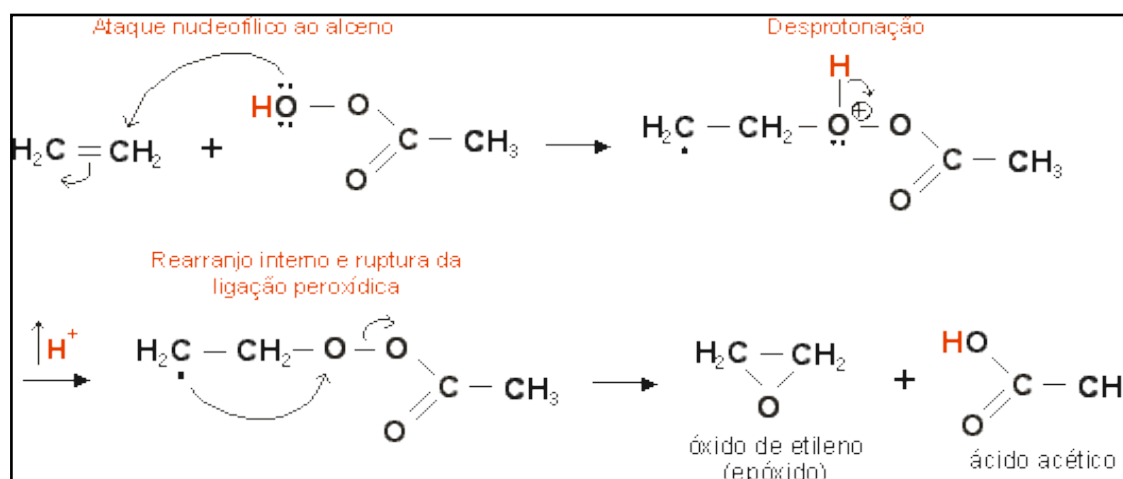


Figura 7. Representação do mecanismo da reação de epoxidação de um alceno com ácido epoxidante.

Os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como espumas poliuretanas, por abertura de anéis oxirânicos e geração de polióis, detergentes sintéticos, revestimentos, tintas e lubrificantes (FARIAS & MARTINELLI, 2012). Além disso, epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos podem proporcionar intermediários interessantes para a síntese de novos produtos químicos. Ácidos graxos epoxidados e seus derivados são amplamente utilizados como aditivos para plásticos, com mercados para plastificantes, estabilizadores de calor, antioxidantes e estabilizadores de luz, e como aditivos em lubrificantes e espumas de uretano.



Ácidos graxos epoxidados tem uma vasta forma de uso. Em particular, óleos e gorduras de origem vegetal e animais representam a maior parte do consumo atual de matérias-primas renováveis na indústria química, fornecendo benefícios que não podem obter por produtos petroquímicos. Óleo de soja epoxidado, por exemplo, é uma mistura de ésteres e de glicerol dos ácidos linoléico, linolênico e oléico epoxidados. Podendo ser usado como plastificante e estabilizante de (PVC) por sua provável flexibilidade e elasticidade. Epóxidos de ácidos graxos também são usados para formar composições de revestimento em uretanos por reação com alcoóis, e plastificantes. Os reagentes orgânicos mais utilizados na produção de epóxidos são os perácidos, sendo o ácido meta-cloroperoxibenzóico um dos mais utilizados com alquenos em solventes inertes.

2.4 Tocoferóis

Os antioxidantes têm a função de evitar ou reduzir a oxidação de compostos. Grandes moléculas, como os ácidos graxos, presentes nos óleos e gorduras, sofrem com os efeitos da oxidação. Nesse caso, devido à presença do oxigênio do ar, ocorre um ciclo, onde os subprodutos gerados pela oxidação são altamente reativos e, por isso, são também responsáveis pela aceleração dos processos oxidativos, fazendo com que a oxidação se torne uma reação em cadeia. Existem diversas moléculas naturais que atuam como antioxidantes, sendo que as principais são os isômeros da vitamina E (tocoferóis: alfa, beta, gama e delta), os carotenóides (beta-caroteno, luteína e licopeno, entre outros), a vitamina C (ácido ascórbico), e alguns polifenóis presentes no alecrim e em outras ervas aromáticas.

Todos os antioxidantes são moléculas capazes de sequestrar elétrons reativos, porém nem todos atuam da mesma forma em diferentes condições (PINHEIRO-SANT'ANA et al, 2011). 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 (BERSET & CUVELIER, 1996). Um dos principais antioxidantes naturais é o tocoferol, muito utilizado para prevenir o ranço de produtos com alto conteúdo de gordura. Os tocoferóis são divididos em alfa, beta, gama e delta tocoferol, sendo que o

isômero delta possui a maior atividade antioxidante para gorduras, seguido pelo gama e beta. O alfa-tocoferol é também conhecido como vitamina E.

Segundo pesquisas o óleo de girassol parece ser o mais rico em alfa tocoferol, seguido pelo algodão, palma, canola, amendoim, oliva, soja e coco. Os tocoferóis são compostos contendo grupamentos metil-substituintes e cadeia lateral saturada, enquanto que os tocotrienóis apresentam estrutura idêntica, exceto pela presença de três duplas ligações na cadeia carbônica (GUINAZI, 2004). A diferença entre os tocoferóis e os tocotrienóis é o fato destes últimos possuírem uma cadeia lateral insaturada contendo 16 átomos de carbono. Considerando assim que os tocoferóis têm cadeia saturada e os tocotrienóis têm ligações duplas nas posições 3, 7 e 11. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α , β , γ , δ (Figura 8).

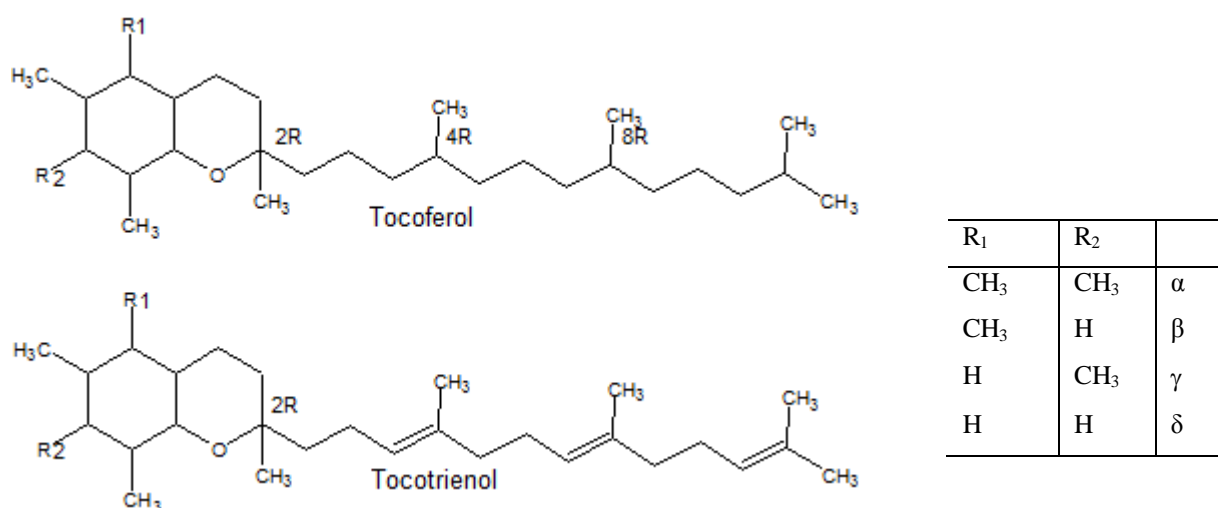


Figura 8. Estrutura do tocoferol e tocotrienol, isômeros principais que constituem a vitamina E.

Tanto tocoferóis como tocotrienóis ocorrem em uma variedade de isômeros que diferem na estrutura de acordo com o número e a localização de grupos substituintes no anel cromanol (GUINAZI et al., 2009). Esses antioxidantes são acumulados nas sementes para proteger os ácidos graxos poliinsaturados da peroxidação lipídica (FALK & MUNNÉ-BOSCH, 2010; SILES et al, 2013). Em sementes, a forma predominante de tocoferol que é encontrada é α -tocoferol.

Arecaceae é uma família de palmeiras que contém significativa quantidade de vitamina E em sementes e frutas. A família tem suas origens no bioma da floresta tropical. Óleos de palmeiras



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

são conhecidos por serem fontes de vitamina E, que, na verdade, vem do fruto mesocarpo e não a partir da semente (SILES et al, 2013).

O óleo de soja, devido ao grande consumo em nível mundial, é o principal contribuinte para a ingestão de vitamina E pela população. A maioria dos óleos vegetais possui tocoferóis naturalmente presentes que são, normalmente, eliminados com o processo de refino e desodorização. Estes antioxidantes têm sua ação limitada quando se trata de produtos com altas quantidades de tocoferóis naturalmente já presentes, como o óleo de soja e também alguns outros óleos com altos níveis de ácidos graxos poliinsaturados. Os antioxidantes naturais são moléculas presentes nos óleos vegetais, em pequenas quantidades, que possuem a capacidade de interromper a formação de radicais livres. Desse modo, são capazes de reduzir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos presentes em determinado produto (GUINAZI, 2009).

Diversas técnicas têm sido aplicadas para separação, purificação e quantificação de tocoferóis e tocotrienóis nas mais variadas matrizes orgânicas e podem ser utilizadas de acordo com os objetivos da análise e da natureza da amostra. Entre as técnicas empregadas, podem-se citar as colorimétricas, cromatografia em camada delgada, a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), além de algumas ainda em desenvolvimento, como a eletroforese capilar. Desde que foi utilizada para a análise de antioxidantes lipídicos, a CLAE tem sido extensivamente aplicada e é preferida pela grande maioria dos pesquisadores da área (GUINAZI et al, 2009).

2.5. Técnicas de caracterização

2.5.1 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama - CG-DIC

Com a introdução do biocombustível na matriz energética brasileira, surgiu a necessidade da criação de normas que garantissem a qualidade do óleo e posteriormente do combustível, pois algumas substâncias quando presentes em grandes quantidades no biodiesel podem causar sérios danos ao motor e ao meio ambiente. A cromatografia é um método físico-químico de separação baseado na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólido ou líquido) e uma fase móvel (gasosa).



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (COLLINS et al, 2006).

O método da CG consiste em duas fases em contato: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra se move através dela. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás. A fase estacionária é acondicionada na coluna, através do qual o gás de arraste irá fluir. A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade da fase estacionária for maior permanecerá mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação é menor.

A difusão e o desenvolvimento da CG se deram por seu potencial para realizar análises quantitativas com velocidade e rapidez na determinação de compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente baixas em diferentes tipos de amostras (COLLINS et al, 2006). A CG é uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas (10^{-12} - 10^{-9} g). A grande limitação deste método é a necessidade de que a amostra seja volátil ou estável termicamente, embora amostras não voláteis ou instáveis possam ser derivadas quimicamente.

Os gases utilizados como fase móvel devem ter alta pureza e serem inertes em relação à fase estacionária. Hidrogênio, nitrogênio e hélio são os mais usados. A injeção da amostra é feita através de microseringas, os detectores de maior aplicação são o detector por ionização em chama e o detector de condutividade térmica (COLLINS et al, 2006). Os dados podem ser obtidos através de um registrador potenciométrico, ou um microcomputador, sendo as amostras identificadas por seus tempos de retenção. Nesses equipamentos é necessário o controle da temperatura do injetor, da coluna e do detector, as quais são mantidas por termostatos.

A CG tem sido amplamente utilizada na análise dos AG em óleos e gorduras. Geralmente a metodologia inclui uma etapa de preparação da amostra, onde os AG são separados da gordura. CG permite a separação dos AG de cadeia curta, diretamente. Os AG de cadeia longa apresentam baixa volatilidade e estabilidade térmica e, portanto, requerem uma etapa adicional de derivatização, onde os grupos carboxílicos são convertidos em grupos mais voláteis como trimetilsilil-ésteres, metil-ésteres e etil-ésteres (OLIVEIRA, 2003).



2.5.2 Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas - CG-EM

O primeiro componente do espectrômetro de massa é a unidade de entrada da amostra, que traz a amostra do ambiente laboratorial (1 atm) para a pressão mais baixa do espectrômetro de massa. As pressões dentro do espectrômetro de massa vão de alguns poucos milímetros de mercúrio em uma fonte de ionização química até alguns micrômetros de mercúrio nas regiões do analisador de massa e do detector do instrumento (PAVIA et al, 2012).

A unidade de entrada da amostra leva até a fonte de íons, onde as moléculas da amostra são transformadas em íons em fase gasosa. Os íons são, então, acelerados por um campo eletromagnético. A seguir o analisador de massas separa os íons da amostra baseado em sua razão massa/carga (m/z). Os íons são, então, contados pelo detector, e o sinal é registrado e processado pelo sistema de dados, em geral um computador pessoal. O produto do sistema de dados é o espectro de massa - um gráfico do número de íons detectados como uma função de sua razão m/z . Uma amostra estudada por espectrometria de massa pode ser um gás, um líquido ou um sólido. As unidades de injeção de amostra mais versáteis são construídas conectando-se um cromatógrafo a um espectrômetro de massa (MCMURRY, 2011; PAVIA et al, 2012).

Essa técnica possibilita que uma mistura complexa de componentes seja separada pelo cromatógrafo, e o espectro de massa de cada componente pode, então, ser determinado individualmente. Na CG/EM, o fluxo gasoso que sai de um cromatógrafo é admitido, por meio de uma válvula, em um tubo, onde atravessa um escapamento molecular. Parte do fluxo gasoso é, então, admitido na câmara de ionização do espectrômetro de massa. Dessa forma, é possível obter o espectro de massa de todo componente de uma mistura injetada no cromatógrafo de gás. Assim, o espectrômetro de massa cumpre o papel de detector. Com isso as substâncias que eluem da coluna são detectados pelo espectrômetro de massa, e seus espectros de massa podem ser mostrados, analisados e comparados a espectros padrão encontrados na biblioteca digital contida no aparelho (MCMURRY, 2011; PAVIA et al, 2012).

2.5.3 Rancimat

A oxidação do combustível é um dos mais importantes fatores que ajudam a avaliar a qualidade do combustível. O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente (YAAKOB et al, 2014). A Resolução ANP nº 42, de 24.11.2004, adota a determinação da estabilidade oxidativa no biodiesel pela NE 14112, utilizando um equipamento denominado Rancimat (Figura 9), nas condições de 3,0 g de amostra, à temperatura constante de 110 °C, em atmosfera de oxigênio puro com vazão de 10 L.h⁻¹. Esta norma trata do Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada, método Rancimat.

Neste experimento a amostra é primeiro submetida a um tratamento de calor a uma temperatura quantificada (110 °C). Depois disso, o ar é borbulhado através da amostra para que a oxidação da amostra ocorra. Como resultado do processo de oxidação, há liberação de alguns gases, juntamente com o ar, os quais são então passados para água deionizada num balão. O frasco tem uma célula de condutividade, o qual está ligado a um dispositivo de medição da condutividade, o PI é medido por este método de teste.



Figura 9. Aparelho de Rancimat, para determinação da estabilidade a oxidação do óleo.

Vários estudos demonstram que o período de indução determinado por esse método se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade resultantes da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática (PULLEN & SAEED, 2012). No Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

elétrica. O biodiesel é prematuramente envelhecido pela decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) para dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada e deionizada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade, a avaliação é completamente automática.

2.5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE

A versatilidade desta técnica reside no grande número de fases estacionárias existentes, as quais possibilitam análises e separações de uma ampla gama de compostos com alta eficiência. Tem sido utilizada em várias áreas da ciência, no acompanhamento de sínteses, em análises de pesticidas, feromônios, no isolamento de produtos naturais e sintéticos e na produção e controle de qualidade de medicamentos, dentre tantas outras aplicações.

A principal vantagem da CL frente a CG é a simplicidade na preparação da amostra, como não necessidade de derivatização da amostra. Independentemente da limitação da volatilidade ou estabilidade térmica, a CLAE requer somente que a amostra seja solúvel na fase móvel. Assim a CLAE é o método ideal para a separação de espécies iônicas ou macromoléculas de interesse biológico e produtos naturais lábeis, bem como uma imensa variedade de outros compostos de massa molecular alta e/ou estabilidade térmica baixa. As fases móveis utilizadas em CLAE devem possuir alto grau de pureza e estar livres de oxigênio ou outros gases dissolvidos, sendo filtradas e degaseificadas antes do uso.

A fase móvel na CLAE desempenha um papel muito importante, pois sua composição quase sempre é fundamental no processo de separação. A fase móvel exerce duas funções, ou seja, arrasta os componentes da amostra através do sistema cromatográfico e participa do processo de separação. A seleção de uma fase móvel é extremamente relevante, sendo para isso considerado três critérios essenciais na sua escolha, tais como, características físico-químicas (alto grau de pureza ou fácil purificação dissolver a amostra sem decompor seus componentes), força cromatográfica (polaridade do solvente) e seletividade (relaciona-se a solubilidade relativa dos componentes da amostra em solventes de polaridade semelhantes) (COLLINS et al, 2006).

A bomba deve proporcionar ao sistema vazão contínua sem pulsos com alta reprodutibilidade, possibilitando a eluição da fase móvel a um fluxo adequado. O detector mais



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta, sendo também empregados detectores de fluorescência, índice de refração, e eletroquímicos, entre outros. Detectores de polarimetria para CLAE, recentemente desenvolvidos, diferenciam compostos quirais, através da rotação de seus estereoisômeros frente à luz plano-polarizada. O registro de dados pode ser feito através de um registrador, um integrador ou um microcomputador (COLLINS et al, 2006).

2.5.5 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono - RMN 1H e ^{13}C

São vários os núcleos que podem ser estudados pelas técnicas de RMN, mas os mais comumente disponíveis são hidrogênio e carbono. A RMN fornece informações sobre o número de átomos de hidrogênio (prótons), sendo possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos de prótons não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente imediato a cada tipo. O fenômeno da ressonância magnética nuclear acontece quando núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de *spin* em relação ao campo aplicado (PAVIA et al, 2012; SILVERSTEIN et al, 2007).

Na análise usa-se um solvente que não contém nenhum próton que possa interferir no processo, normalmente o clorofórmio deuterado, e uma pequena quantidade de tetrametilsilano (TMS) para servir como uma referência interna, devido seu baixo deslocamento químico, em que o TMS tem um deslocamento igual a zero. Na qual, ele quase não fica na fase líquida, tendo uma temperatura de ebulição próxima da temperatura ambiente, então, a evaporação do solvente do RMN removerá o TMS (por exemplo, o solvente $CHCl_3$ e deuterado $CDCl_3$). A cela de amostra é um pequeno tubo de ensaio cilíndrico suspenso no espaço entre as faces dos pólos do ímã. A amostra é girada sobre seu eixo para garantir que todas as partes da solução experimentem um campo magnético relativamente uniforme (PAVIA et al, 2012).

No ímã contem uma bobina ligada a um gerador de radiofrequência de 60 MHz, essa bobina fornece a energia eletromagnética usada para alterar as orientações de *spin* dos prótons. Perpendicular a bobina oscilatória, fica uma bobina detectora. Quando não esta acontecendo nenhuma absorção de energia, a bobina detectora não detecta a energia liberada pela bobina osciladora. Porém quando a amostra absorve energia, a reorientação dos *spins* nucleares induz um



sinal de RF no plano da bobina detectora, e o instrumento responde registrando isso como um sinal de ressonância ou pico (PAVIA et al, 2012).

2.5.6 Análises térmicas

Dentre as técnicas de caracterização, a análise térmica tem sido usada recentemente para análise da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel, óleo e bioóleo. Técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, é monitorada em função do tempo ou temperatura, em que o programa pode ser de aquecimento (Análise Termogravimétrica, TGA) ou resfriamento (Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC) (SHARMA & STIPANOVIC, 2003). Para que uma técnica térmica seja considerada termo analítica ela deve atender a três critérios: Medir uma propriedade física, expressar a medida, diretamente ou indiretamente, em função da temperatura e realizar a medida sob um controle de temperatura.

2.5.6.a Análise termogravimétrica e Derivada - TGA/DTG

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhado em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura. É essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento e este tipo de medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança. A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (SHARMA & STIPANOVIC, 2003).

Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas, nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis. As principais aplicações da termogravimetria são: Estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos. É a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis, determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas, estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis, estudo da desidratação e da higroscopicidade, são alguns dos principais usos da TGA. Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas, nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis.

2.5.6.b Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A técnica de DSC é muito utilizada para se determinar a temperatura de cristalização do biodiesel, sendo este um fator importante para as aplicações deste biocombustível em ambientes de baixa temperatura (RAMALHO et al, 2012). Dentre as varias aplicações destacam-se, análises de copolímeros e blendas, capacidade calorífica, condutividade térmica, controle de qualidade, determinação de pureza, estabilidade térmica e oxidativa, grau de cristalinidade, intervalo de fusão, nucleação e taxas de cristalização.

É a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico (SHARMA & STIPANOVIC, 2003).

As mudanças de energia na amostra, em relação à referência, ocorrem devido à transições endotérmicas ou exotérmicas como as causadas por mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, ou reações tais como: desidratação, dissociação, decomposição, gelatinização, oxidação, redução e outras reações químicas. De maneira geral, transição de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.



CAPÍTULO 3

Objetivo

3.1 Objetivo geral:

Estudo de caráter oleoquímico da espécie *Aleurites moluccana*.

3.2 Objetivos específicos:

Obtenção de ésteres metílicos e etílicos via catálise homogênea, e ésteres metílicos com catalisadores heterogêneos.

Caracterização dos ésteres com as técnicas de CG-DIC, CG-EM, RMN-¹H e ¹³C.

Estudo de caráter térmico do óleo, ésteres e bioóleo por TG/DTG, DSC e Rancimat.

Realizar reações de epoxidação do éster.

Realizar um estudo da reação de pirólise.

Realizar análise de tocoferol no óleo por CLAE.

CAPÍTULO 4

Metodologia

4.1 Coleta

As amostras foram coletadas entre os meses de junho e julho no município de Itaquiraí no estado de Mato Grosso do Sul. A identificação botânica foi realizada pelo professor Dr. Etenaldo Felipe, botânico da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul. Após a coleta e identificação, as amêndoas foram submetidas à secagem controlada, para eliminação da umidade, a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), e após este processo o material foi triturado para extração. O material seco e triturado foi pesado em uma Balança analítica, modelo AUY220, marca Marte-Shimadzu.

4.2 Extração e refino do óleo

Para a extração foi utilizado um sistema Soxhlet. O material seco, triturado e pesado foi colocado em cartuchos constituídos de papel filtro que foi transferido para o aparelho Soxhlet (FILHO, 1996), utilizando como solvente hexano a 50-60 °C por aproximadamente 5 horas. O óleo obtido foi acondicionado em frasco de vidro âmbar e armazenado sob refrigeração para posteriores análises. No processo de degomagem, o óleo bruto foi aquecido até 80 °C e, então, adicionou-se ao mesmo 1% (da massa do óleo) de H₃PO₄ (85%, comercial) e 3% de água destilada. A mistura manteve-se em agitação vigorosamente durante 30 minutos e, em seguida, deixada em repouso em um funil de separação, para a separação da goma (proteínas, fosfolipídios e impurezas) (Figura 10), e o óleo foi coletado na fase superior, seguindo a metodologia de MORAIS et al, (2001) com algumas modificações.

Neste procedimento são removidas impurezas como ceras, substâncias coloidais e íons metálicos, através da lavagem do óleo aquecido com água e ácido fosfórico. A transesterificação de óleo vegetais brutos, ou seja, sem o tratamento prévio de degomagem, resultará na redução do rendimento da reação, bem como na produção de um biodiesel com alto teor de fósforo. O conteúdo

de fósforo no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal.



Figura 10. Representação do processo de extração e refino.

4.3 Caracterização química do óleo

Para a verificação da qualidade dos óleos estudados foram feitas análises de índice de saponificação e acidez conforme metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2004).

4.3.1 Índice de saponificação (IS)

Para determinação do índice de saponificação, pesou-se aproximadamente 1,00g da amostra, se adicionou 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 0,5 mol L⁻¹, levou-se para aquecer em um banho-maria com um sistema de refluxo por um tempo de 30 min. Após esse tempo, com 0,5 gotas de fenolftaleína como indicador, titulou-se com uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, seguido de um branco somente com os reagentes. Para o cálculo do IS foi utilizado a seguinte equação:

$$IS = \frac{Vb - Va}{Ma} \times 0,5 \times 56,01$$



Em que:

V_b= Volume gasto na titulação do branco

V_a= Volume gasto na titulação contendo a amostra

M_a= Massa da amostra

0,5= Concentração em mol/L do H₂SO₄

56,01= Massa molecular do KOH.

4.3.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por uma titulação ácido-base. Na qual aproximadamente 1,00g do óleo foi diluído em 15 mL de uma mistura 2:1 de éter/etanol. Utilizou-se como indicador 3,0 gotas de uma solução fenolftaleína 1% em etanol. Como titulante utilizou-se uma solução metanólica de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹. Para o cálculo do IA foi utilizado a seguinte equação:

$$IA = Va \times 0,1 \times 56,1 / Ma$$

Em que:

V_a= Volume gasto na titulação contendo a amostra

M_a= Massa da amostra

0,1= Concentração em mol/L do KOH

56,01= Massa molecular do KOH.

4.3.3 Derivatização do óleo

Os óleos obtidos foram analisados através de cromatografia gasosa, a fim de definir qualitativamente e quantitativamente a composição dos ácidos graxos. Neste procedimento o óleo foi submetido a uma reação de derivatização, visando liberar a fração constituída de ácidos graxos (Oliveira, 2003). Para a análise do perfil de ácidos graxos as amostras foram esterificadas pelo método de Hartman & Lago (1973). A identificação dos picos foi realizada através da comparação



com a biblioteca Nist08 do detector (espectrômetro de massa), e a quantificação por normalização de área. Na identificação e quantificação dos ésteres de ácidos graxos por CG-EM e CG-DIC, usou-se coluna capilar Stabilwax (30 m; 0,25 mm; 0,25 μm), 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25mm e 0,25 μm a espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 2,0 μL , com razão split de 1:50. A temperatura do forno obteve a programação de acordo com a Tabela 1 e 2.

4.4 Processo de transesterificação homogênea

A reação de transesterificação do óleo foi realizada com uma mistura de óleo, álcool (metanol e etanol) e hidróxido de potássio (1:6:0,01), respectivamente. O hidróxido de potássio foi dissolvido completamente álcool sob agitação, formando uma solução de alcóxido de potássio 1%. A presença do catalisador é necessária para aumentar a taxa de reação e o rendimento da reação de transesterificação. Os principais catalisadores usados são catalisadores alcalinos (NaOH e KOH) devido o NaOH e KOH serem facilmente solúveis em álcool para formar alcóxido de sódio ou potássio. Em seguida, adicionou-se o óleo vegetal ao sistema.

A mistura foi submetida em um sistema de agitação durante 2 h, a temperatura ambiente. Posteriormente submeteu-se a decantação para separação das duas fases (uma fase superior contendo álcool e ésteres de ácidos graxos e uma fase inferior rica em álcool e glicerina). Por fim a fase de ésteres foi purificada através da remoção do excesso do álcool num evaporador rotativo, seguido da lavagem usando água destilada ácida e secado com Sulfato de sódio anidro (MANGAS, 2012).

4.5 Processo de transesterificação heterogênea

A reação de transesterificação heterogênea foi realizada utilizando como catalisador heterogêneo, o $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A relação molar óleo:metanol foram de 1:90 e 5% m/m de $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em relação ao óleo. A síntese do catalisador foi desenvolvida de acordo com trabalho de Gama & Lachter, (2010). O catalisador heterogêneo ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi sintetizado em laboratório a partir de uma alumina comercial.



Em um bequer de 25 mL foram adicionados 1 g de alumina, 3 mL de solução de K_2CO_3 a 35% e 1 mL de água destilada. Agitou-se a mistura durante 1 h e evaporou-se o excesso de solvente em rotaevaporador. O material obtido foi seco em estufa durante 16 h a 110 °C e calcinado em mufla a 550 °C, durante 3 h. As reações foram conduzidas a temperatura de refluxo do metanol por 7 h. Ao final de 7 h, a mistura foi transferida para um funil de separação e adicionada uma solução 1:1 de hexano e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi recolhida, evaporada e armazenada para posteriores análises.

4.6 Purificação dos ésteres

Para atender a legislação e normas estabelecidas pela ANP o biodiesel oriundo da transesterificação é purificado para eliminar as impurezas incorporadas no processo de produção, principalmente aquelas relacionadas com a solubilização do catalisador. Nesta etapa, deve-se implementar o processo de extração líquido-líquido com água acidificada para garantir o grau de pureza deste biocombustível, capaz de atender as especificações contidas nas normas da ANP.

Procede-se, desta forma, o volume de biodiesel (fase superior) foi medido utilizando-se uma proveta e então retornado ao funil de separação para lavagem: inicialmente com solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 mol/L, em seguida, uma lavagem com água destilada e, finalmente, para remoção dos traços de umidade o biodiesel foi filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro (VÉRAS, 2012 apud LÔBO & FERREIRA, 2009).

4.7 Caracterização dos ésteres

4.7.1 CG-DIC/CG-EM

As análises cromatográficas quali e quantitativa foram realizadas no Laboratório de Cromatografia e Biocombustíveis, na Fundação Universidade Regional de Blumenau-FURB, em colaboração com o prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto. Primeiramente os ésteres obtidos foram analisados por cromatografia em camada delgada de gel de sílica, usando como eluente hexano-Acetato etila (95:5) e como revelador EtOH/H₂SO₄ 10%. A porcentagem convertida em ésteres com

a reação de transesterificação metílica e etílica pôde ser analisada através das técnicas de CG-EM e CG-DIC (Figura 11), a fim de definir qualitativamente e quantitativamente a composição dos ácidos graxos presentes no óleo.

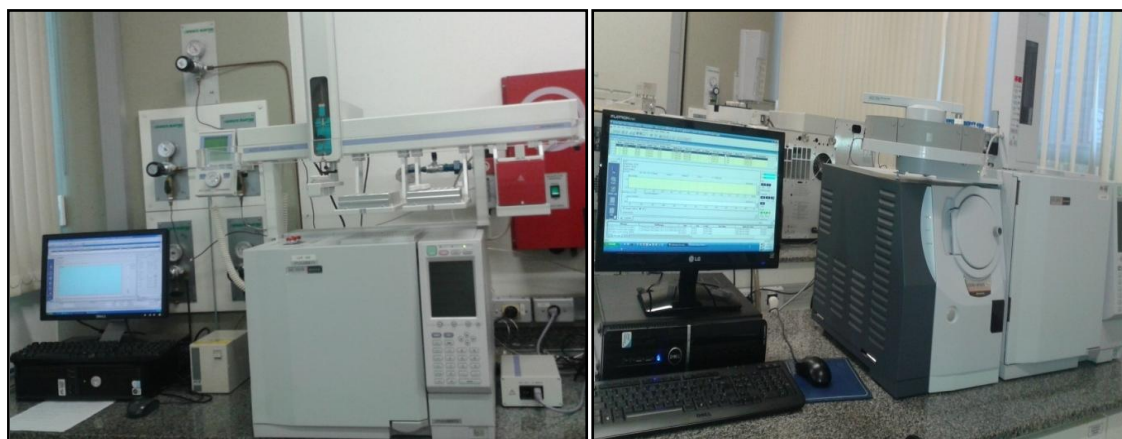


Figura 11. Equipamentos de CG-EM e CG-DIC para determinação qualitativa e quantitativa dos ésteres.

A identificação dos picos foi realizada através da comparação com a biblioteca Nist08 do detector, e a quantificação por normalização de área, com uso de padrão interno heptadecanoato de metila para quantificação via transesterificação homogênea e oleato de etila para quantificação via heterogênea. Na identificação dos ésteres de ácidos graxos por CG-EM, usou-se coluna capilar Stabilwax (30 m; 0,25 mm; 0,25 μ m), 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25mm e 0,25 μ m a espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 2,0 μ L, com razão split de 1:50. A temperatura do forno foi programada de acordo com a Tabela 01. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C. Temperatura da fonte de íon 250 °C, temperatura de interface 250 °C.

Tabela 1. Programação do Cromatógrafo gasoso (forno) para CG-EM.

Razão de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Temperatura Isoterma (min)
0	60	2
10	200	10
5	240	7

A quantificação de ésteres no biodiesel é um parâmetro previsto na NE 14103 de 2003, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % massa, a ser determinada através do método cromatográfico CG-DIC. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico do heptadecanoato de metila e oleato de etila, utilizados como referência. O teor de ésteres dos biodieseis foi obtido por CG-DIC, equipado com injetor split da marca Shimadzu, com amostrador automático.

Usou-se coluna capilar Stabilwax (30 m; 0,25 mm; 0,25 μm), 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 μm a espessura do filme. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C e a final 240 °C, tendo uma corrida cromatográfica de 41 minutos, de acordo com a programação a seguir (Tabela 02). O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 2,0 μL , com razão de split 1:50. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C.

Tabela 2. Programação do Cromatógrafo gasoso (forno) para CG-DIC.

Razão de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Temperatura Isotherma (min)
0	60	2
10	200	10
5	240	7

Preparou-se uma solução 10,02 mg/mL⁻¹ de padrão interno. Foram pesadas 50 mg de cada amostra e diluídas em 1 mL do padrão (C17 e C18). Para o cálculo da porcentagem de éster foi utilizado a equação a seguir:

$$C = ((\sum A) - A_{ei} \times C_{ei} \times V_{ei} \times 100\%) / A_{ei} \times m$$

Em que:

$\sum A$: (soma das áreas dos picos)

A_{ei} : (área do heptadecanoato de etila) e/ou (oleato de etila)

C_{ei} : (concentração em mg/ml de heptadecanoato de metila) e/ou (oleato de etila)

V_{ei} : (volume em ml de heptadecanoato de metila) e/ou (oleato de etila)

m: (massa em mg da amostra)

4.7.2 Ressonância magnética nuclear: RMN ^1H e ^{13}C

Os padrões obtidos por RMN ^1H e ^{13}C (300 MHz) foram realizados no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Para análise dos resultados das amostras aplicadas a espectroscopia por RMN, usou-se a terminologia onde os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As multiplicidades apresentadas como: **s** (singleto), **d** (dubleto), **dd** (duplo dubleto), **t** (tripleto) e **q** (quarteto).

4.7.3 Análise térmica (TG e DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Química Analítica na UFMS, em colaboração com o Prof. Dr. Lincon Oliveira. As curvas de TG/DTG do óleo, ésteres (biodiesel) e bioóleo foram obtidas em um analisador térmico (Figura 12), modelo SDT 2960 (TA Instruments).



Figura 12. Equipamento de TGA (direita) e cadinho de platina (esquerda).

Utilizou-se de 4.0 a 4.5 mg de amostra, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob intervalo de temperatura de 25 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio com fluxo de gás de 60 mL min^{-1} .

O perfil de decomposição térmica do óleo, biodiesel (metílico e etílico) e bioóleo foram medidos através da temperatura onset. A temperatura onset foi usada para indicar a resistência das amostras contra a degradação térmica e oxidativa, foi determinada através da extrapolação da linha de base horizontal da TG e a interceptação desta linha com a tangente pode ser definido como temperatura onset (BORUGADA & GOUD, 2014).

4.7.4 Determinação da temperatura de cristalização dos ésteres: DSC

As curvas de DSC para o biodiesel metílico e etílico foram obtidas em um analisador térmico DSC Q20 acoplado a um sistema de refrigeração TCS90, ambos da TA Instruments, sob fluxo contínuo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} . Para tais análises foram utilizadas massas de amostra variando entre 4,00 – 4,50 mg utilizando-se cadinhos de alumínio (padrão Tzero) como suporte e referência, razão de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em ciclos de aquecimento seguido de resfriamento entre as temperaturas de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera inerte de nitrogênio(N_2) com fluxo de 50 mL min^{-1} .

As amostras foram primeiramente equilibradas em $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 minutos e depois aquecidas em $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ para $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e equilibradas por 3 minutos, finalmente resfriadas a $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ para $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} (LIN et al, 2014). Os dados foram tratados com o auxílio do software Universal Analyses 2000 versão 3.7^a (TA Instruments).

4.7.5 Determinação da estabilidade oxidativa – Rancimat (Oxidação Acelerada – Método EN 14112).

O tempo de indução do biodiesel produzido a partir do óleo de *A. moluccana* foi estabelecido no Laboratório de Química Geral na UEMS, em colaboração com o Prof. Dr. Rogério Fiorucci. Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados utilizando equipamento Rancimat (743), marca Metrohm com base na NE 14112 de 2014. Neste método, 3 gramas da amostra são

envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h⁻¹). O rápido aumento da taxa de oxidação é expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e ácidos voláteis.

Como resultado esperado determina-se o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução nº 07/2008 deve ser superior a 6 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 - Rancimat).

4.8 Epoxidação

Utilizou-se a metodologia clássica de epoxidação com *m*-CPBA (3-ácido cloroperóxibenzóico), que em um balão de uma boca de 50 mL sob forte agitação adiciona-se o éster metílico (10 mmol) em 20 mL de clorofórmio, este sistema mantém sob resfriamento durante 1 h adicionando-se pequenas frações de *m*-CPBA (11,2 mmol) e mais 5 horas à temperatura ambiente. A cromatografia em coluna foi usada para o isolamento do epóxido, utilizando para isso solventes de diferentes polaridades, o hexano e o acetato de etila, em proporções distintas.

Os epóxidos obtidos foram analisados por cromatografia em camada delgada de gel de sílica, usando como eluente hexano-AcOEt (90:10) e como revelador EtOH/H₂SO₄ 10%. Os epóxidos formados também foram caracterizados através da técnica de CG-EM. A identificação dos picos foi realizada através da comparação com a biblioteca Nist 08 do detector de espectrômetro de massa.

4.9 Pirólise

O processo pirolítico foi desenvolvido no Laboratório E-202 do Instituto de Química/UFRGS, em escala de bancada. A Tabela 3 descreve os parâmetros utilizados nos experimentos de pirólise. Cerca de 3g da amostra foi pirolisada em reator de quartzo com forno de leito fixo, utilizando alimentação em batelada. Com taxa de aquecimento de 100 °C/min, nitrogênio como gás de arraste com vazão 1 mL/min e o tempo de isoterma nas temperaturas estipuladas foi de 10 min, controlado pelo término da saída de gases.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

Tabela 3. Parâmetros utilizados para a pirólise.

Amostras	Óleo
Massa	3,0 g
Taxa de aquecimento	100°C/min
Fluxo de N ₂	1 mL/min
Temperatura final (°C)	550°C
Tempo de isoterma (°C)	10min

O reator de quartzo utilizado é modelo Tubular para altas temperaturas, as dimensões apresentadas são 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento com controlador de temperatura N-480Novus, termopar tipo K relé do estado sólido, potência 1,7 kW; voltagem 220 V, sendo a temperatura máxima atingida de 550 °C. Na saída do reator utilizou-se condensador de vidro para resfriamento e condensação dos produtos formados, a água que passava pelo condensador foi resfriada com gelo, com temperatura apresentando-se abaixo de 10 °C.

Antes do início da pirólise deixou-se aproximadamente 5 min de fluxo de nitrogênio passando pelo reator já montado, para obtenção de atmosfera inerte. Iniciou-se o processo de pirólise em temperatura ambiente em 25 °C. Ao término do processo esperou-se o reator esfriar para remoção do carvão (produto sólido), que foi pesado em balança analítica para cálculos de rendimento. Os produtos gasosos não foram coletados, sendo o rendimento calculado por diferença.

O produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador, foi também submetido a pesagem em balança analítica, sendo que todos os frascos utilizados nas coletas dos produtos foram previamente pesados na mesma balança. Para análise da fração orgânica utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas com modo de ionização por impacto eletrônico e analisador quadrupolar (GC/qMS), modelo QP 2010 Plus Shimadzu (Kioto, Japão).

A separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar DV-5 (5% difenil-95% dimetilpolisiloxano, Ohio Valley, CA, USA), com dimensões de 60m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. Como gás de arraste utilizou-se hélio ultra-puro (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99.999%) com fluxo de 1 mL/min. Após etapas de otimização utilizou-se da fonte de íons mantidas em 200 °C. Temperaturas do injetor e detector de 260 °C. A programação de temperatura iniciou em 50 °C por 3 min e depois foi de 50 °C com uma taxa de



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

aquecimento de 3 °C/min até 260 °C permanecendo por 10 minutos. O tempo de corte do solvente utilizado foi 8,8 min. O modo de injeção foi split 1:10 com volume de injeção de 1µL.

A energia de ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV. Utilizou-se modo de análise de varredura de espectro total para cada pico (SCAN) com range de massa de 45-600. Para fins de cálculo do índice de retenção injetou-se padrão de hidrocarbonetos lineares C₆-C₃₀ na mesma programação utilizada para as amostras. Além disso, cada amostra foi injetada em triplicata. O Índice de retenção para cada componente foi calculado empregando a equação abaixo, utilizando os tempos de retenção dos alcanos lineares. Os índices de retenção calculados foram comparados com a literatura (Adams, 2001) e com a base de dados do equipamento (Willey 29) e com a base on line da NIST.

$$I_R = 100N + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

Onde, *N*- refere-se ao número de carbonos do alcano que apresenta antecessor ao analíto; *i* - refere-se ao analíto; *n*-n - alcano com número de carbonos *N*+1 e *t_R* - tempo de retenção. Dessa forma, os critérios utilizados para a análise qualitativa foram à verificação da qualidade dos espectros de massas de cada componente comparado com as bibliotecas e considerando similaridade maior que 800.

4.10 Análise de Tocoferol

O óleo e o padrão foram analisados em um Cromatógrafo líquido 210 Varian, com um sistema de distribuição de solvente ternário equipado com um amostrador automático, um detector de arranjo de diodo (DAD) monitorada em $\lambda = 200-800$ nm. A coluna de LC foi uma C-18 (25 cm x 4,6 mm, tamanho de partícula, 5 µm; Luna, Phenomenex, Torrance, CA, EUA), com uma pequena pré-coluna (2,5 cm x 3 mm), usado para proteger a coluna analítica. Em cada análise, a razão de fluxo e o volume injetado foram definidos como sendo de 1,0 mL min⁻¹ e 10 µL, respectivamente. Todas as análises cromatográficas foram realizadas a 22 °C. A fase móvel foi uma mistura metanol e água (93:7 v/v).



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

O tocoferol encontrado no óleo foi identificado pela realização de experiências de co-injeção, em que alíquotas de extratos e tocoferol foram misturadas e diluídas para um volume conhecido, e analisados por CL. Os erros médios de tocoferol para as áreas de pico de injeções replicadas (n= 5) foram inferiores a 1%, mostrando assim uma boa reprodutibilidade da curva de calibração. O coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,9992 para tocoferol.

4.10.1 Linearidade

A estimativa do conteúdo do padrão e da amostra foi realizada por calibração externa. Alíquotas de 20 μL das diluições foram analisadas através de cromatografia líquida, com cada determinação a ser realizado cinco vezes. Por padrão, o cromatograma correspondente foi obtido e um gráfico foi construído a partir da média das áreas dos cromatogramas plotados contra os padrões de concentração do 25-250 μg . Uma regressão linear dos mínimos quadrados das áreas dos picos em função das concentrações foi realizada para determinar os coeficientes de correlação. Os parâmetros da equação (inclinação e interceptação, $y = a + bx$) da curva padrão foram utilizados para a obtenção dos valores de concentração para as amostras.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussão

5.1 Características do óleo de *A. moluccana*

5.1.1 Rendimento

O rendimento obtido para o óleo de *A. moluccana* foi de 49%. Este valor é elevado comparado aos valores relatados na literatura por Silitonga et al, (2013) e Deo lima, (2011) que foi de 30% e Kibazohi, (2011) com 20%. Este valor encontra-se na faixa do óleo de mamona (45-50%) e de girassol (38-48%) (ARAÚJO, 2010).

5.1.2 Determinações do Índice de saponificação e acidez do óleo de *A. moluccana*

O óleo degomado da respectiva amêndoa apresentou índice de saponificação (IS) próximos aos relatados na literatura (192 mg KOH g⁻¹) Araújo, (2010) como mostra a Tabela 4. A maioria dos óleos e gorduras tem IS entre 185 e 197 mg de KOH g⁻¹, evidenciando assim que este óleo está dentro dos limites para óleos com predominância de ácidos graxos de 18 carbonos como o padrão *Glicina max* (óleo de soja), ou seja, possível presença de triacilgliceróis de AG com cadeia mais longa (FILHO, 1995). IS menor caracteriza que o óleo está em melhor condição para reação do biodiesel, analisando que quanto maior o IS mais se prestam para fins alimentícios.

O índice de acidez é expresso em mg KOH requerida para neutralizar 1,0 g da amostra de biodiesel (Tabela 4), se mostrou também dentro dos limites para óleos refinados de acordo com a literatura comparado com padrão *Glicina max* (CHAVES, 2012 apud MEHER, 2006), inferior a 6,0 mg KOH g⁻¹. Um alto IA indica que o óleo está perdendo seus principais constituintes os ácidos graxos, com quebras em sua cadeia. O índice de acidez é útil no acompanhamento da degradação do biodiesel durante o armazenamento, sendo que o IA aumenta com a degradação (BOUAID et al, 2009).

O índice de acidez tem um papel importante no controle de qualidade, tanto da matéria-prima para o biodiesel, assim como biodiesel final. Geralmente, matéria-prima deve ter um valor abaixo de 0,5 mg KOH/g. IA superior reduz o rendimento de ésteres da reação de transesterificação

catalisada por bases, devido o catalisador ser consumido (neutralizado) formando sabões. A matéria-prima com elevado IA deve preferencialmente ser processada por meio da catalise ácida (PULLEN & SAEED, 2012).

Tabela 4. Determinação do Índice de Saponificação e de acidez do óleo.

	IS	IA
Óleo <i>A. moluccna</i>	193,52 mg KOH g ⁻¹	0,001 mg KOH g ⁻¹

A acidez com um índice adequado é importante quando o óleo é direcionado a produção de alimentos, de biodiesel e outras utilidades, sabendo que avalia o estado de deterioração do óleo. Quando estudado quanto a produção de biodiesel os óleos apresentaram IA aptos com valores menores que 0,5 mg KOH g⁻¹. De acordo com a NE 14112, parâmetros como IA são de relevância. Sendo assim, o conhecimento deste parâmetro é de fundamental importância para prever a estabilidade e manter a qualidade do biodiesel.

5.1.2 Análise dos ácidos graxos – Derivatização

A composição química deste óleo apresentou como principais ácidos graxos o linoléico (37%), oléico (25%) e linolênico (23%), compreendendo 86% de ácidos graxos insaturados. O ácido palmítico foi o ácido graxo saturado encontrado com maior percentual (7%). Composição esta diferente da relatada na literatura, como Havaí de 15,5%, 43% e 33%, no Waialua de 17%, 40% e 34% e Tonga de 17%, 42% e 32% para os respectivos ácidos oléico, linoléico e linolênico (AKO et al, 2005). Sabendo-se que a composição química do óleo é um dos fatores que podem influenciar na qualidade e estabilidade do biodiesel (mistura de ésteres alquílicos), como na estabilidade a oxidação, viscosidade (SILITONGA et al, 2013) e tendência de formação de cristais (RAMALHO et al, 2012), propõe-se estudar o óleo aqui caracterizado, como potencial fonte de biocombustíveis e outros insumos químicos.

Produtos químicos de altos valores comerciais também podem ser obtidos, isto devido ao alto percentual de ácidos graxos insaturados, óleo com composição química altamente insaturada como o de *A. moluccana*, podem resultar em produtos cosméticos e farmacológicos (AKO et al, 2005) e polímeros para diversas aplicações. Cerca de 98% dos triacilglicerídeos presentes no óleo

de *A. moluccana*, são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitosteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. A caracterização quanto à composição química do óleo de *A. moluccana* foi obtida através das técnicas de CG-DIC e CG-EM. A Figura 13 mostra o cromatograma dos ésteres metílicos de *A. moluccana*, com os tempos de retenção para cada componente do óleo.

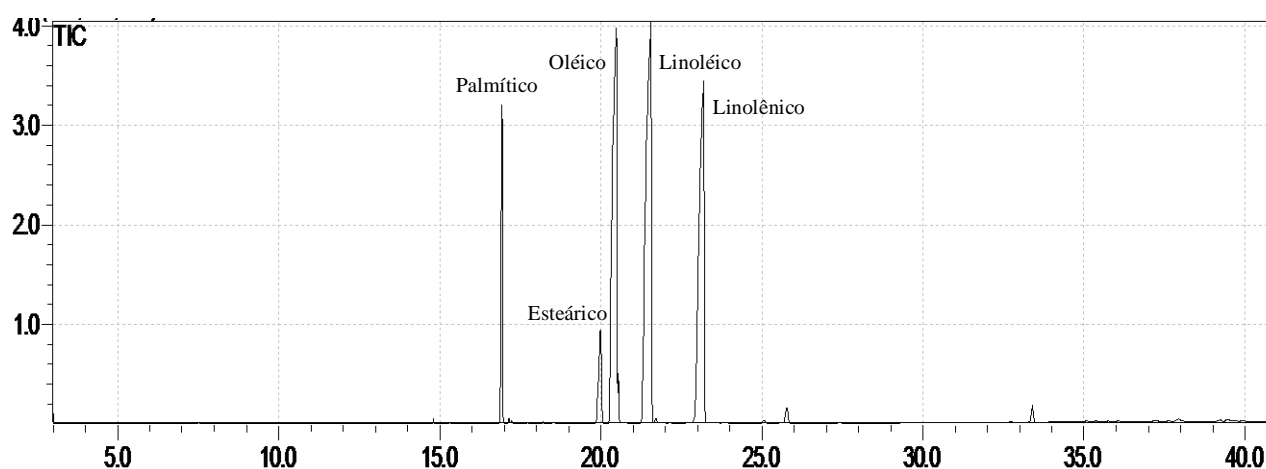


Figura 13. Cromatograma dos ésteres metílicos de *A. moluccana*. Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção para cada composto, em minutos.

Através das análises cromatográficas dos ésteres do óleo de *A. moluccana* observou-se uma composição química altamente insaturada. Na Figura 14, tem-se um exemplo dos espectros gerados (o espectro do éster metílico de ácido graxo hexadecanóico). O pico mais característico é devido ao rearranjo de McLafferty, com quebra na ligação β em relação ao grupo C=O. Desta maneira o éster de metila não ramificado no carbono α dá um pico intenso em m/z 74, o qual é o pico base dos ésteres metílicos de cadeia linear na faixa de C6 a C26.

As estruturas do fragmento alcóxila e do substituinte em α podem ser frequentemente deduzidas pela posição do pico resultante desta quebra (SILVERSTEIN, 2000). O rearranjo de McLafferty é uma fragmentação característica dos ésteres de ácidos graxos. A ionização da molécula gera um processo conforme o esquema 01. Com isso o íon com razão m/z 74 é característico do composto identificado (éster metílico de ácido graxo hexadecanóico).

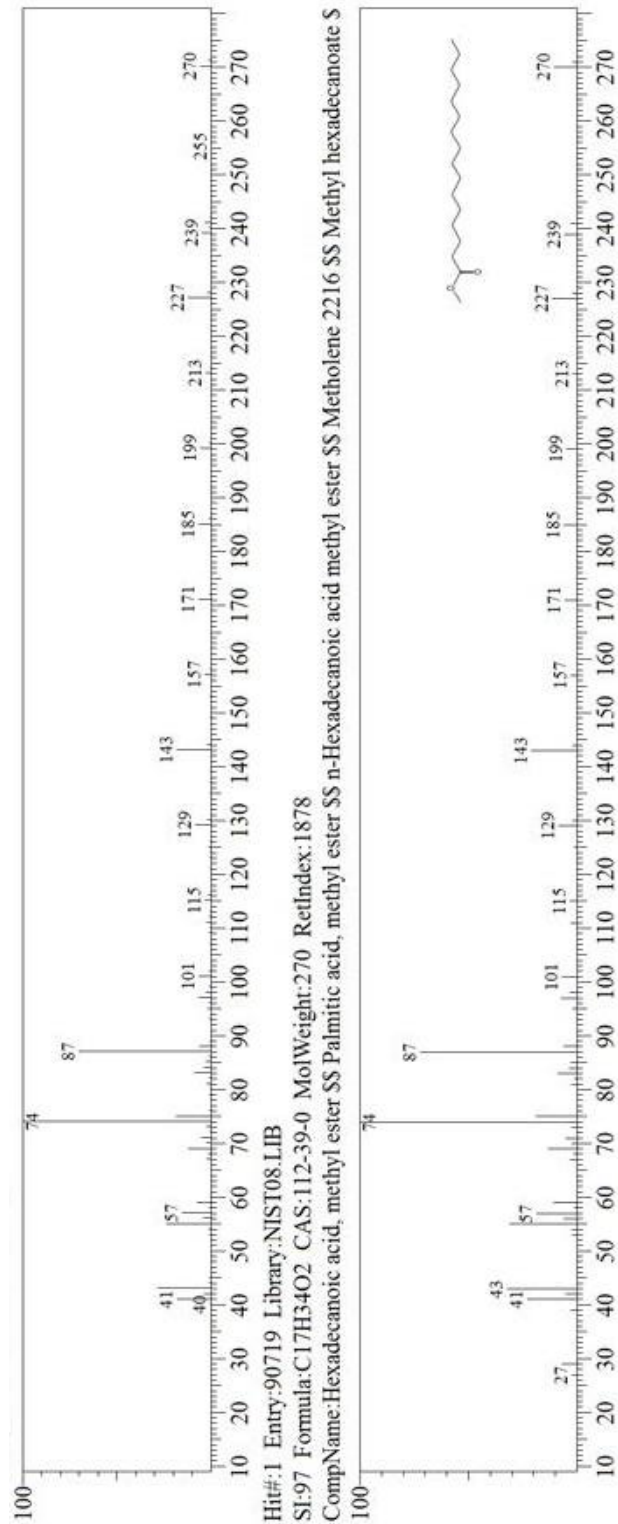
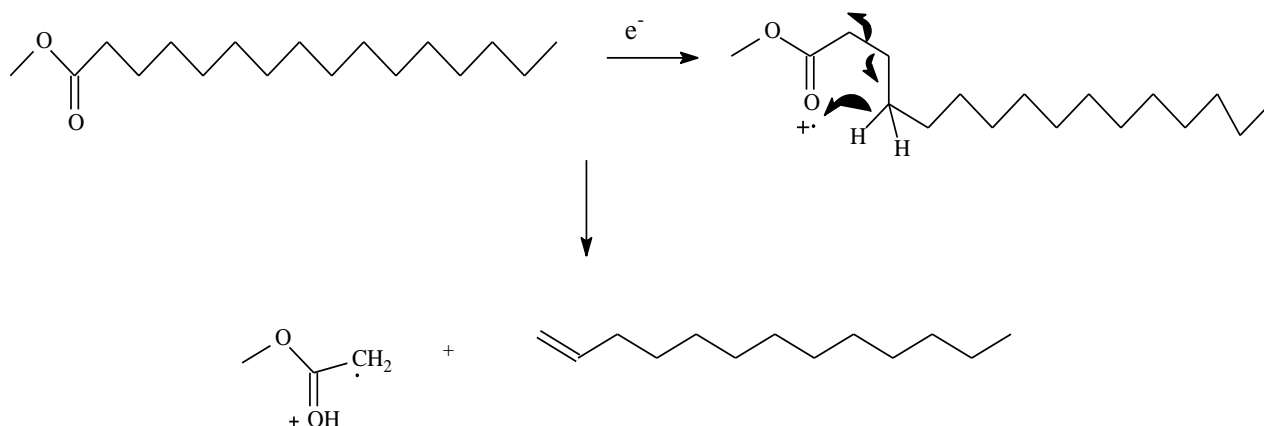


Figura 14. Espectro de massas do éster metílico de ácido graxo hexadecanóico.



Esquema 01: Representação da fragmentação por rearranjo Mc Lafferty do éster de ácido graxo hexadecanóico de *A. moluccana*.

Todos os demais compostos foram determinados através da análise da fragmentação dos seus espectros de massa.

5.1.4 Curvas de TG/DTG

Para o estudo termogravimétrico, a amostra de óleo foi aquecida até 700 °C, usando-se ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças nas diferentes atmosferas. A estabilidade térmica do óleo foi determinada através da temperatura onset de decomposição sobre as diferentes atmosferas como realizado nos trabalhos de Borugadda & Goud (2014).

A temperatura de decomposição térmica do óleo em atmosfera de ar e nitrogênio foram de 277,07 °C e 423,21 °C, respectivamente. Foi observado que em atmosfera de nitrogênio ocorreu um deslocamento da curva para maiores temperaturas como demonstrado na Figura 15, comparativo TG/DTG do óleo em ar e N₂.

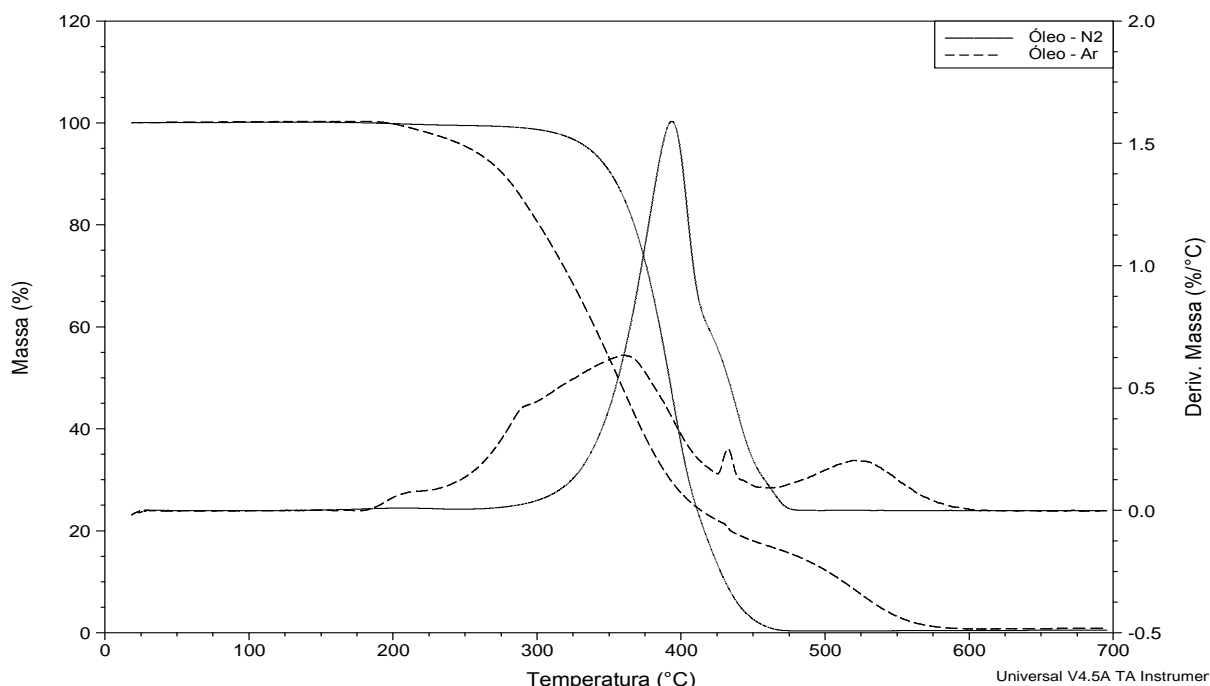


Figura 15. Comparativo das curvas TG/DTG do óleo em atmosfera de ar e nitrogênio.

O óleo apresentou quatro etapas de decomposição térmica em atmosfera oxidante (Tabela 5), entre 180 e 602 °C (Figura 16), atribuídas à combustão dos triacilglicerídeos. A primeira etapa ocorreu entre 180 a 225 °C, com perda de massa de 3%. Na segunda etapa de decomposição térmica entre 225 e 423 °C, pode ser observado uma perda de massa de 75%.

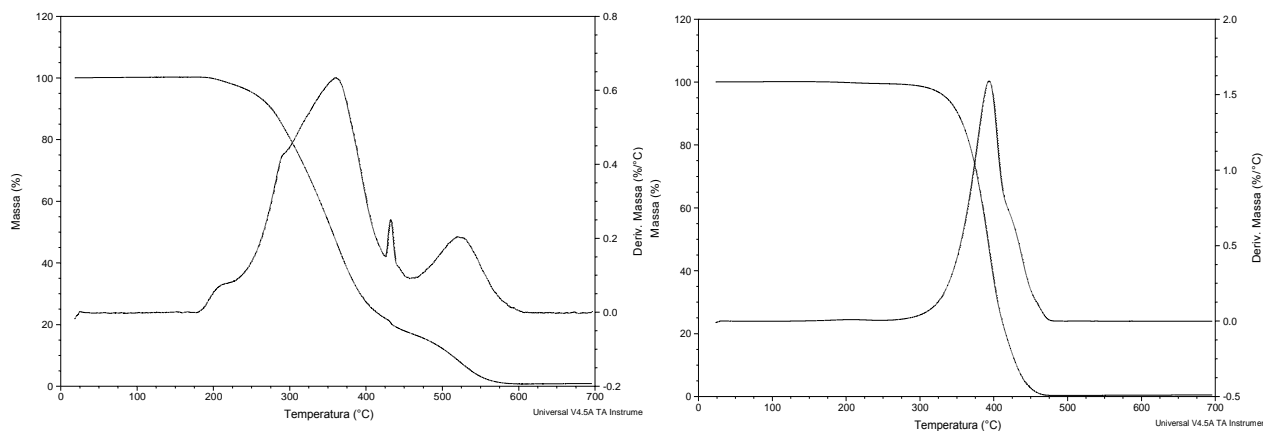


Figura 16. Curvas de TG/DTG do óleo de *A. moluccana* em ar (esquerda) e N₂ (direita).

Na terceira etapa, entre 423 a 458 °C, houve uma perda de massa de 5% e a quarta, entre 458 e 602 °C, verificou-se uma perda de massa correspondente a 17%. Em geral as análises de DTG do

óleo sobre atmosfera oxidante geram três picos distintos e cada pico tem seu próprio significado no processo de decomposição ou combustão de ácidos graxos insaturados, ácidos graxos saturados e oxidação de resíduo de carbono. As curvas TG/DTG do óleo de *A. moluccana* sob atmosfera de N₂, apresentaram uma única etapa de perda de massa entre 288 e 480 °C, com perda de massa de 99%, que se refere à decomposição dos triacilglicerídeos.

Tabela 5. Etapas de decomposição térmica do óleo de *A. moluccana*, em atmosfera oxidante.

Etapas	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa %
1	180 - 225	3
2	225 - 423	75
3	423 - 458	5
4	458 - 602	17

5.2 Transesterificação do óleo e porcentagem de ésteres – Método NE 14103-2003

O crescimento da demanda energética global, o impacto ambiental do consumo exacerbado de combustíveis fósseis e a expectativa de uma redução gradativa no seu suprimento são motivações para a busca de fontes renováveis de energia. Neste contexto, os biocombustíveis se apresentam como componentes essenciais para garantir a sustentabilidade econômica e sócio-ambiental de nossas atividades.

A catálise homogênea é o processo mais utilizado para obtenção de ésteres (biodiesel), devido a sua velocidade e eficiência. Em que ao reagir uma molécula de triglicerídeo, através de uma reação de transesterificação, com três moléculas de álcool, na presença de catalisador, formam-se três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (RINALDI, 2007). Para a confirmação da formação de ésteres utilizou-se a técnica de CCD, observando-se o fator de retenção, sendo o maior fator de retenção, atribuído aos ésteres metílicos comparado ao observado para o óleo (triacilglicerídeos). Ademais a confirmação foi novamente obtida pela CG (Figura 17).

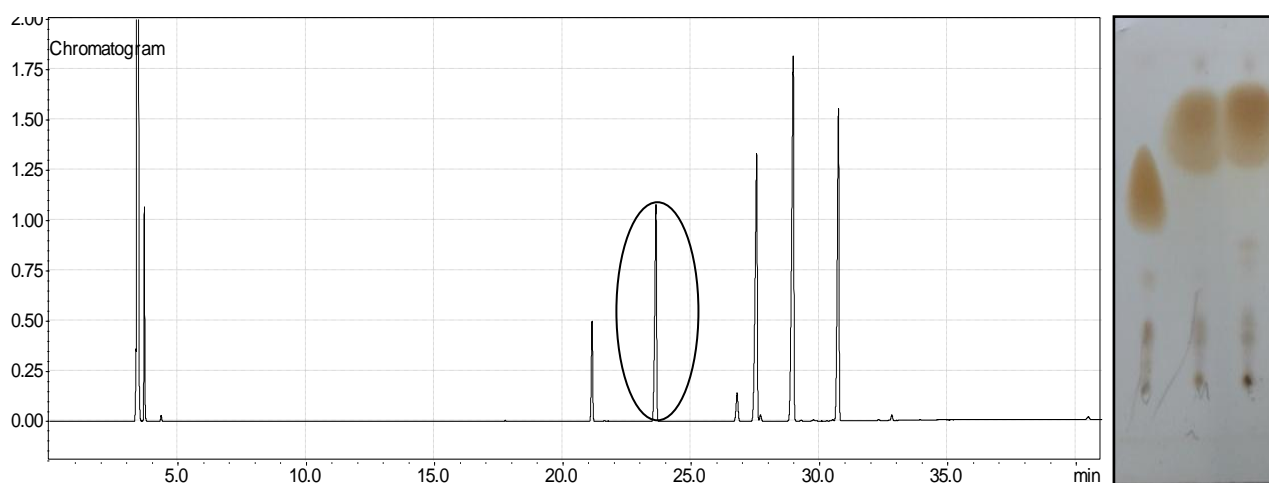


Figura 17. Cromatograma dos ésteres metílicos de *A. moluccana* via transesterificação homogênea, com adição de padrão (Destacado por um círculo). Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção para cada composto, em minutos. CCD comparativa entre o óleo, os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

O biodiesel derivado de óleos vegetais representa uma dessas alternativas em que de acordo com a ANP 5% de biodiesel misturado ao diesel representa uma economia de 380 milhões dólares/ano (GUARIEIRO et al, 2008). Outro fator relevante é o incentivo do governo brasileiro com o Programa Nacional de Produção e Uso de biodiesel que entrou em vigor em janeiro de 2005, que incrementa a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, sendo fixado o uso de 7% de biodiesel misturado ao diesel a partir de 2014.

A cromatografia gasosa é uma técnica eficiente para avaliar se a conversão dos triacilgliceróis em ésteres (metílicos ou etílicos) foi completa e, conseqüentemente, se houve a produção de biodiesel. O conteúdo de ésteres foi obtido através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico do heptanoato de metila, utilizado como padrão. Pôde-se observar um teor de ésteres metílicos de 98% na reação de transesterificação homogênea, e um rendimento reacional acima de 90%. O teor de éster metílico do ácido graxo C16:0 (palmítico) e C18:0 (esteárico) foi de 9,1% e dos ésteres metílicos C18:1(oléico); C18:2 (linoléico) e C18:3 (linolênico) foi de 88,10% (m/m) Tabela 06.

Estes ésteres somam 98,2% (m/m) das substâncias presentes no biodiesel (B100). Este percentual esta dentro dos limites estabelecidos pelo padrão brasileiro da ANP de 2003, e com as especificações estabelecidas pela NE que estabelece que o biodiesel precisa ter um mínimo de

96,5% de ésteres para ser comercializado. O percentual de ésteres etílicos foi de 99,11% (Tabela 06), sendo este valor superior ao valor mínimo estabelecido pela ANP.

Tabela 6. Composição química dos ésteres metílicos e etílicos, via catalise homogênea e heterogênea.

Ésteres metílicos de AG	Nº de Carbonos	Concentração %	Rota metílica %	Rota etílica %	Rota metílica (Catálise Heterogênea) %
Palmítico	C16:0	9,61	6,98	7,11	5,81
Esteárico	C18:0		2,66	2,86	3,86
Oléico	C18:1	88,90	27,10	25,47	28,82
Linoléico	C18:2		36,57	34,38	30,88
Linolênico	C18:3		26,29	29,32	26,68

O cromatograma (Figura 18) demonstra a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos na catálise heterogênea do óleo de *A. moluccana*, com rendimento reacional de 90%, e um teor de ésteres próximos a 96,1%. Trabalhos de Gama et al, (2010) mostram resultados inferiores para o óleo de girassol, com um teor de ésteres de 48%. Com a catálise heterogênea os ácidos graxos principais também foram o oléico, linoléico e linolênico com percentual de 28,8, 30,9 e 26,7%, respectivamente. A formação de ésteres foi primeiramente sugerida com a técnica de CCD, observando-se o maior fator de retenção para os ésteres metílicos comparado ao observado para o óleo (triacilglicerídeos) (Figura 18).

Sistemas heterogêneos têm uma grande vantagem em relação aos homogêneos, não levando a formação de emulsões, favorecem nas etapas de separação e purificação dos produtos e diminuem a geração de efluentes líquidos, além de facilitarem na recuperação e reciclagem do catalisador, reduzindo os custos de processo e a geração de passivos ambientais (DA SILVA et al, 2012). Com isso diante da necessidade pela busca por energias renováveis menos impactantes é que se destaca a importância dos biocombustíveis, principalmente biodieséis obtidos pelo processo de reação com catalisadores heterogêneos e com ótimo rendimento reacional.

Neste âmbito, os estudos que envolvem processos principalmente relacionados à transesterificação heterogênea de óleos vegetais, têm se intensificado a fim de se produzir combustíveis que geram menos impactos ao meio ambiente e também aproveitam estas fontes de bioenergia, através da produção de ésteres metílicos.

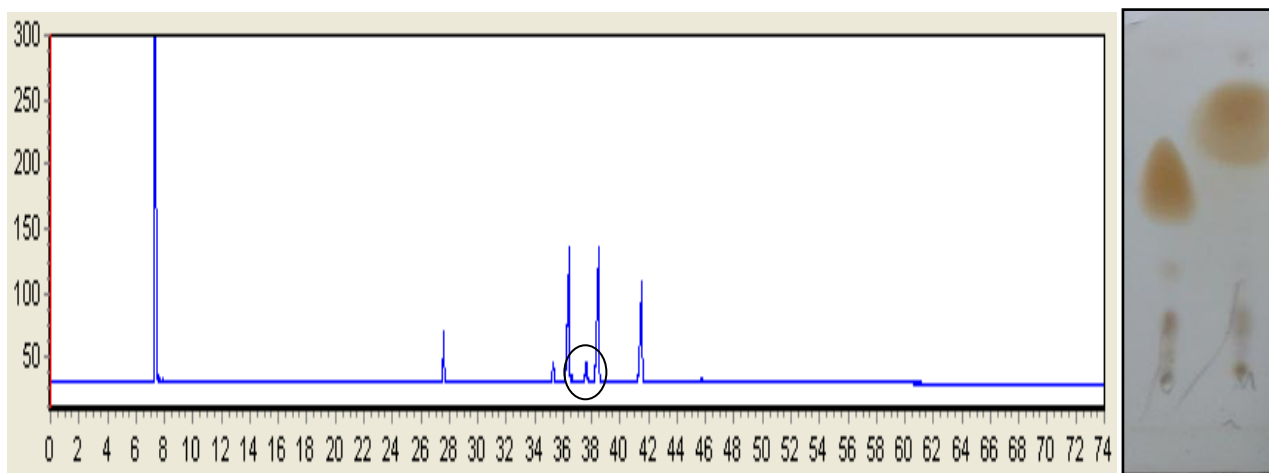


Figura 18. Cromatograma dos ésteres metílicos via catalisadores heterogêneos. Eixo (y) expressa-se a Voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos. CCD comparativa do óleo (esquerda) e ésteres metílicos (direita).

5.2.2 RMN dos ésteres

A formação dos ésteres foi confirmada por espectros de RMN de ^1H . O surgimento de singletos a δ 3,45 ppm, o que correspondente a grupos $-\text{OCH}_3$ de ésteres foi utilizado para avaliar o grau de pureza e a conversão em ésteres metílicos (Figura 19).

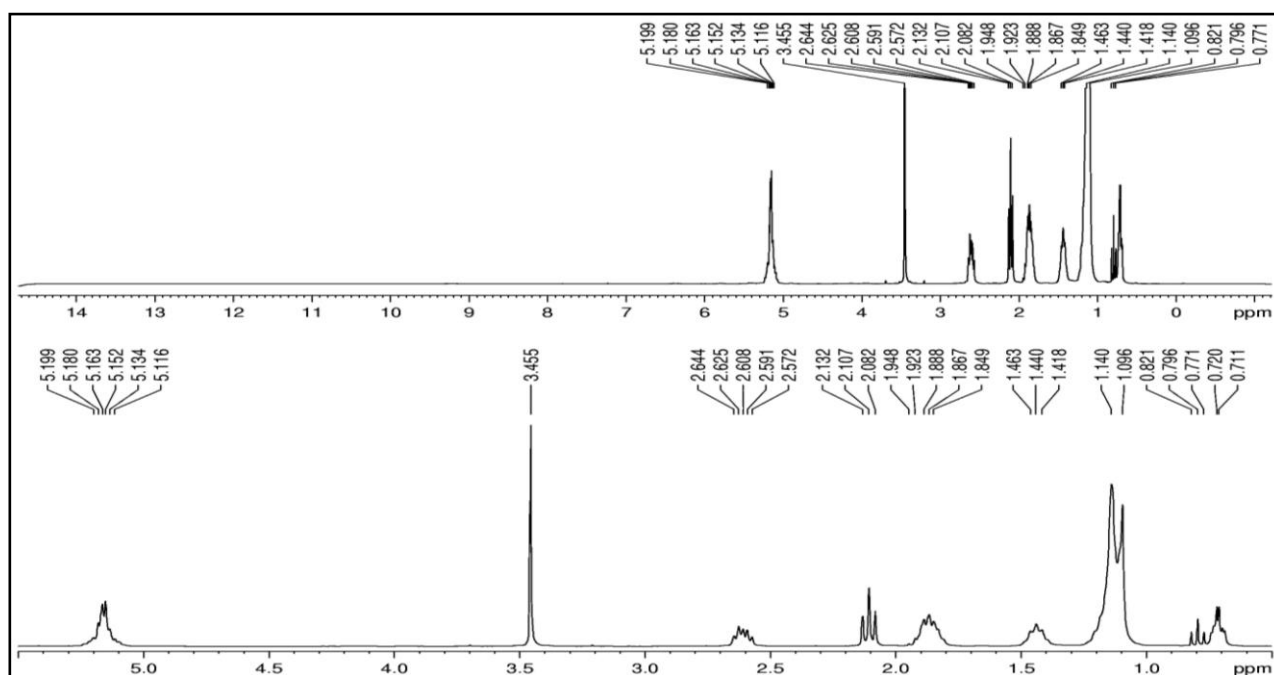


Figura 19. RMN ^1H dos ésteres metílicos do óleo de *A. moluccana*.

O espectro de RMN-¹H dos ésteres etílicos de *A. moluccana* (Figura 20) confirma a formação dos ésteres com rota etílica, com um quarteto característico em 4,0 - 4,5 ppm, dos prótons metilênicos da etoxila (-O-CH₂-CH₃).

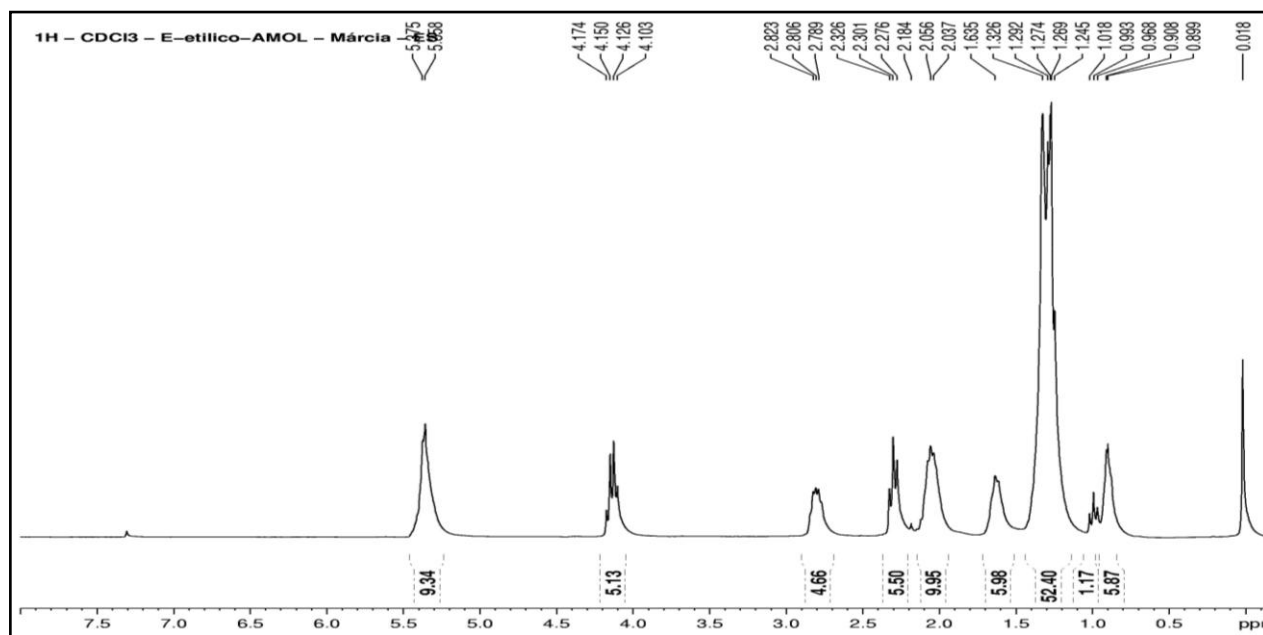


Figura 20. RMN ¹H dos ésteres etílicos do óleo de *A. moluccana*.

No espectro de RMN de prótons do óleo, observa-se a presença de triacilglicerídeos na faixa de 4 a 4,5 ppm representados por multipletos. Uma vez que o multipletos a 4,2-4,4 ppm, correspondente aos grupos de metileno da porção glicerol em triacilglicerídeos desapareceu, pode-se observar a formação dos ésteres.

O surgimento de um sinal em 50 ppm no espectro de RMN ¹³C (Figura 21) confirma a formação dos ésteres metílicos, com um singlete característico de grupamentos -OCH₃. Na qual observando o Dept 135 do espectro de RMN ¹³C, como mostrado na Figura 22, pode-se verificar que não houve a inversão do sinal, confirmando mais uma vez a formação de ésteres metílicos.

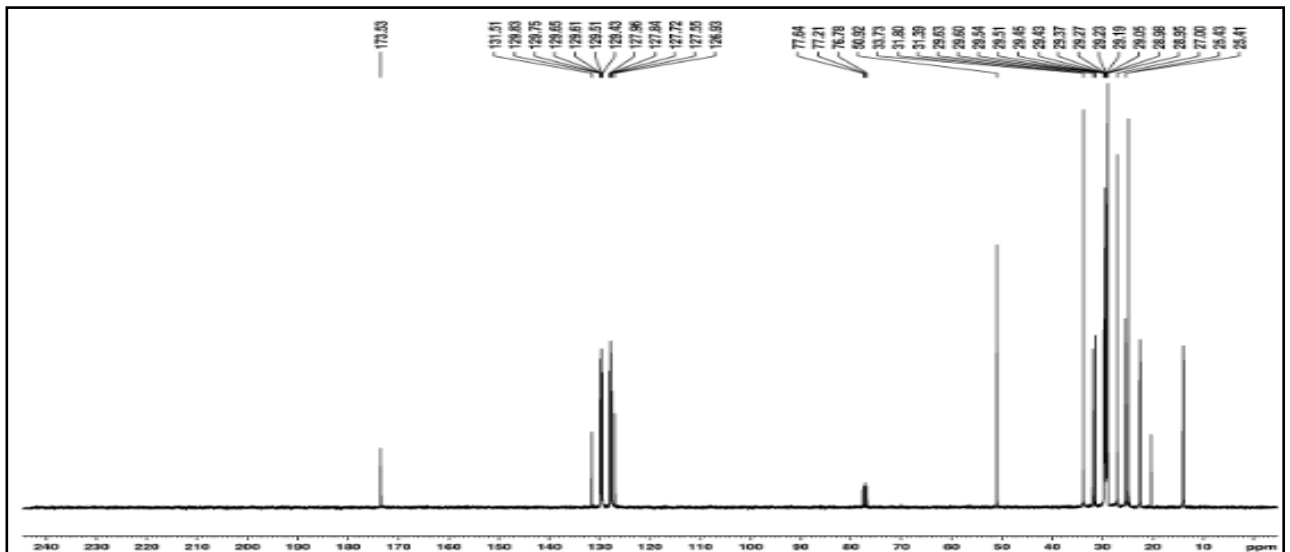


Figura 21. RMN ^{13}C dos ésteres metílicos do óleo de *A. moluccana*.

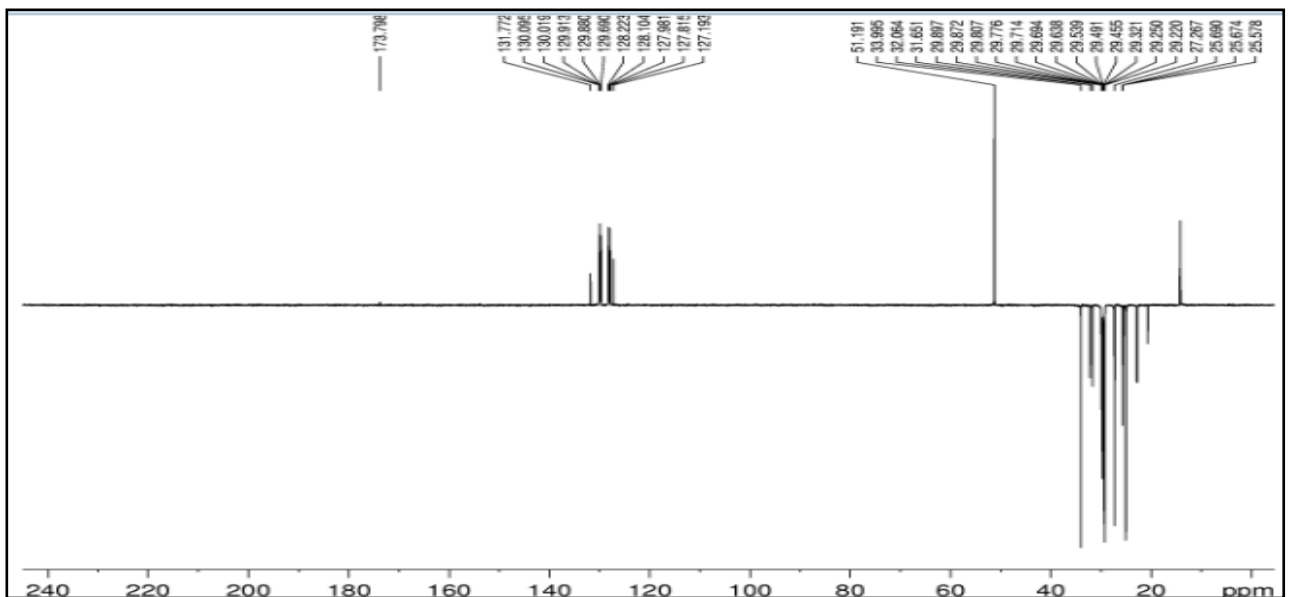


Figura 22. Dept 135 dos ésteres metílicos do óleo de *A. moluccana*.

A Figura 23 mostra o RMN ^{13}C do biodiesel etílico, com a presença de um singlete em 59.8 ppm, característico da etoxila do éster (ROO-CH_2). Através da análise do espectro de RMN ^{13}C Dept 135 (Figura 24), observa-se que o sinal em 59.82 ppm é atribuído a um $-\text{CH}_2$ confirmando a conversão em ésteres etílicos.

estabilidade termo-oxidativa semelhante à relatada para o biodiesel de mamona (BORUGADDA & GOUD, 2014) e (PULLEN & SAEED, 2012).

A Figura 25 mostra um comportamento diferente dos ésteres metílicos e etílicos. As características de composição de ésteres de ácidos graxos que influenciam a termo-oxidação de ésteres graxos incluem o comprimento de cadeia, grau de insaturação e ramificação. Ésteres com alto conteúdo de ácidos graxos insaturados são menos estáveis que os saturados (PULLEN & SAEED, 2012).

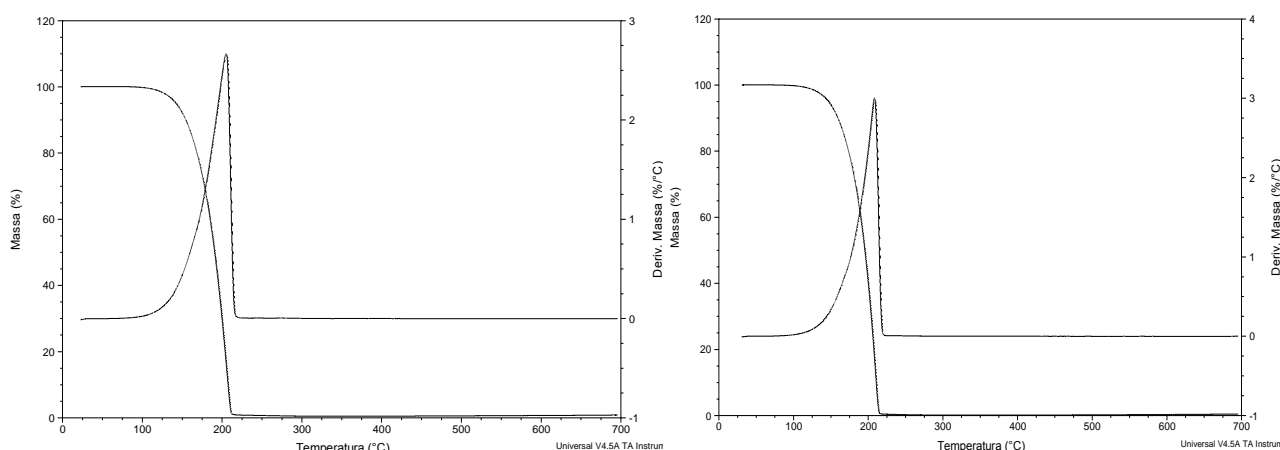


Figura 25. Curvas de TG/DTG dos ésteres metílicos (esquerda) e etílicos (direita) do óleo de *A. moluccana* em N₂.

Ácidos graxos saturados, quando convertidos em ésteres compõem um biodiesel com maior resistência a oxidação, como o biodiesel do sebo de aves (RAMALHO et al, 2012). Provavelmente devido à majoritária porcentagem de ésteres insaturados, em que seu perfil graxo apresenta 27% de ácido oléico (C18:1), 36% de ácido linoléico (C18:2) e 26% de linolênico (C18:3) totalizando 89% de ésteres insaturados, a estabilidade térmica dos ésteres de *A. moluccana* foi menor que a encontrada para os ésteres do sebo de aves (composição predominante saturada) (RAMALHO et al, 2012). Porém este fato não desqualifica o biodiesel de *A. moluccana*, pois se podem adicionar antioxidantes para aumentar a estabilidade e colocá-lo dentro da especificação, como já é feito com o biodiesel de soja, que também apresenta baixa estabilidade a oxidação (ARAÚJO et al, 2010).

As curvas TG/DTG do biodiesel metílico do óleo de *A. moluccana* em N₂ apresentaram uma única etapa de degradação térmica (Tabela 7), entre 120 e 230 °C, com perda de massa de 99,2%, sendo a maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de 175 °C. Os ácidos graxos

poliinsaturados são responsáveis pela estabilidade térmica, em que alto grau de poliinsaturados no éster, resultará numa menor estabilidade térmica. Esta característica dos ésteres graxos poderia ser explicada pelo baixo ponto de ebulição de ácidos graxos insaturados comparados aos ácidos graxos saturados.

O estudo da estabilidade térmica é um importante fator para definir o tempo de vida útil e as condições de estoque do combustível (BORUGADDA & GOUD, 2014; CONCEIÇÃO, 2007). Sob fluxo de nitrogênio, constatou-se para o biodiesel etílico apenas uma etapa de perda de massa, entre 122 a 236 °C, com perda de massa de 99,1% (Figura 26).

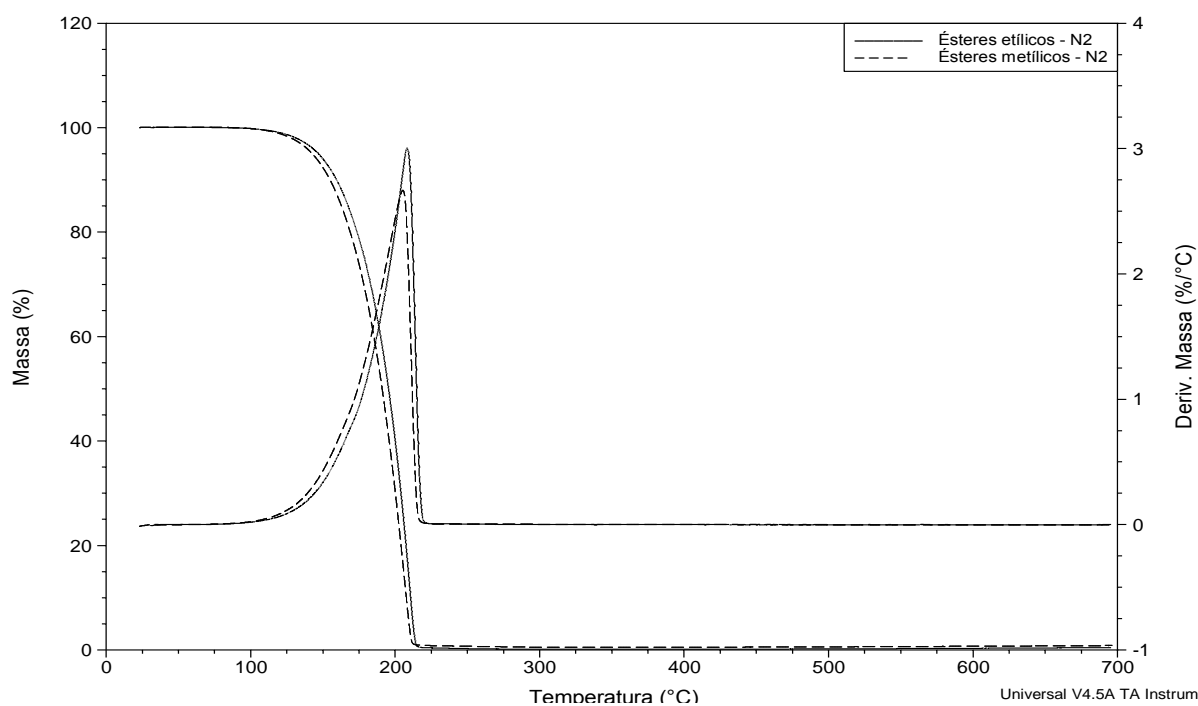


Figura 26. Curvas TG/DTG comparativo para os ésteres metílicos (N₂) e etílicos (N₂) do óleo de *A. moluccana*.

5.4 Estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos e etílicos (TG e DTG) - Atmosfera de O₂

A estabilidade oxidativa do biodiesel depende das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados, sendo que a presença de insaturações favorece processos oxidativos (KNOTHE, 2005). Ésteres com alto conteúdo de ácidos graxos

insaturados são menos estáveis que os saturados (BORUGADDA & GOUD, 2014; GARCIA, 2010; REFAAT, 2009).

As curvas TG/DTG são uma relação de perda de massa versus a temperatura e a primeira derivada da perda de massa na mesma temperatura, respectivamente. Estas curvas do biodiesel metílico do óleo de *A. moluccana* em O₂, apresentaram uma única etapa de degradação termo oxidativa (Tabela 07), entre 120 e 220 °C, com perda de massa de 99,1% referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos. Em que a maior velocidade de degradação ocorre na temperatura de 165 °C.

Tabela 7. Intervalos de temperatura da degradação térmica e oxidativa do biodiesel metílico e etílico de *A. moluccana*.

Biodiesel	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Metílico (O ₂)	120 – 220	99,1
(N ₂)	120 – 230	99,2
Etílico (O ₂)	120 – 222	98,9
(N ₂)	122 – 236	99,1

Os ésteres metílicos apresentaram menor estabilidade térmica que os etílicos em atmosfera de oxigênio (Figuras 27 e 28).

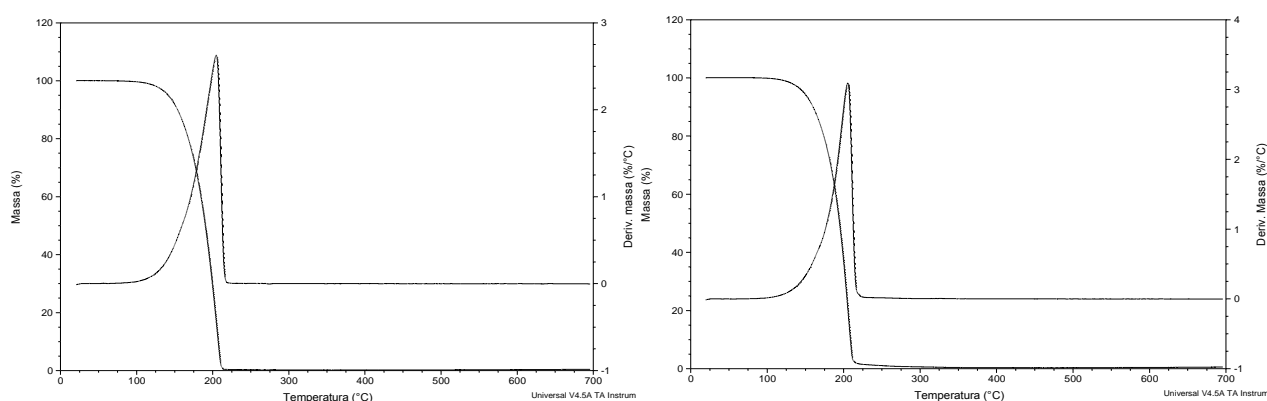


Figura 27. Curvas de TG/DTG dos ésteres metílicos (esquerda) e etílicos (direita) do óleo de *A. moluccana* em O₂.

O biodiesel obtido pela rota etílica apresentou uma etapa de perda de massa sob atmosfera de O₂, compreendendo no intervalo de temperatura de 120 a 222 °C, com perda de massa de 98,9%, associada à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. Durante a reação de

transesterificação o triacilglicerídeo é quebrado, o alto peso molecular do glicerol é removido, resultando em uma mudança na característica das curvas de TG e DTG. Assim os ésteres apresentam temperatura inicial de decomposição menor que o óleo, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do diesel e se caracterizando como biocombustível.

A maior volatilidade dos ésteres em relação ao óleo torna-o com características de menor estabilidade, comprovando a quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo em ésteres durante a reação de transesterificação. Devido os ácidos graxos insaturados e seus respectivos ésteres, serem facilmente oxidados uma vez que o oxigênio ataca a cadeia carbônica preferencialmente na dupla ligação da cadeia insaturada, tanto os ésteres etílicos quanto os metílicos apresentaram baixa estabilidade oxidativa. Ficando evidente a correlação entre a composição química do óleo e seu possível uso como combustível.

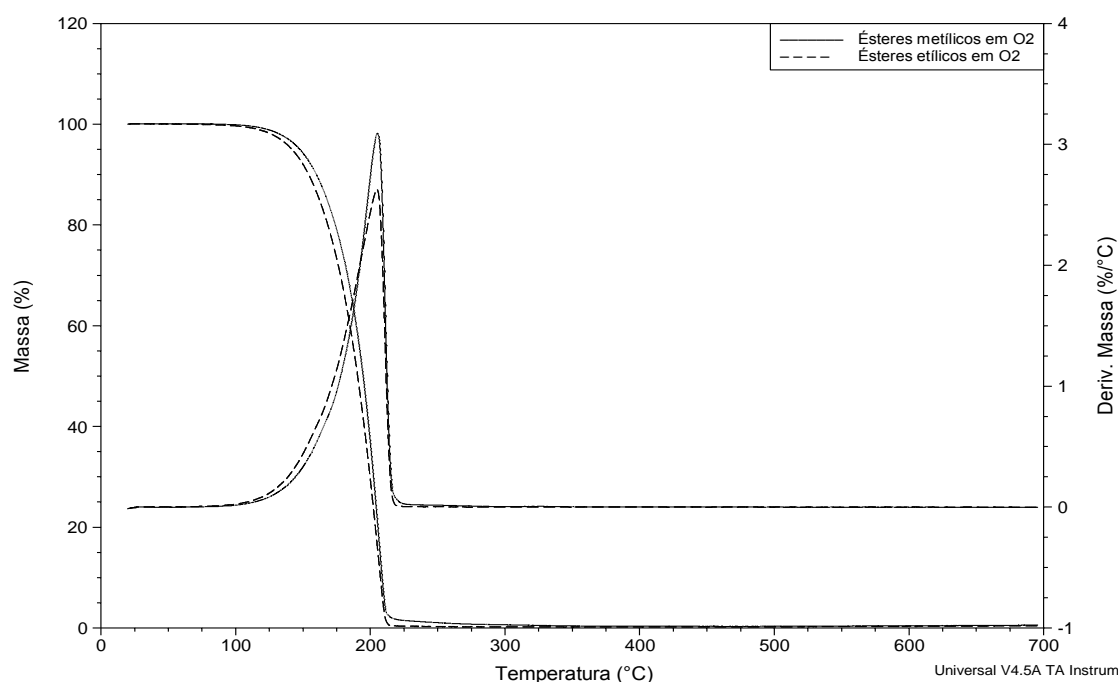


Figura 28. Curvas TG/DTG comparativo ésteres metílicos e etílicos em O₂.

5.5 Pontos de cristalização dos ésteres - Calorimetria Exploratória Diferencial

Uma das dificuldades de utilização do biodiesel como combustível esta relacionado a propriedades inadequadas a baixas temperaturas, como propriedades de fluxo. Estas propriedades

estão associadas com a temperatura na qual começam a se formar cristais no biodiesel, resultando na solidificação dos ésteres de ácidos graxos saturados (DWIVEDI & SHARMA, 2014). Estes sólidos e cristais crescem rapidamente, aglomerando-se e entupindo as linhas de combustível e os filtros, levando a maiores problemas operacionais do veículo. Logo, à medida que a temperatura diminui mais cristais serão formados até atingir a temperatura em que não ocorre mais escoamento do combustível.

Recentemente, a DSC tem sido usada para determinar as propriedades de baixa temperatura do biodiesel. Esta técnica tem sido aplicada para monitorar a cristalização de biodiesel sendo considerada muito eficiente. A temperatura de cristalização dos ésteres depende do comprimento da cadeia de ácidos graxos e interações entre as moléculas (RODRIGUES, 2006). Ácidos graxos saturados têm os pontos de fusão significativamente mais elevados que compostos de ácidos graxos insaturados e, em mistura, eles cristalizam-se em temperatura maior que os insaturados (KNOTHE, 2005). O fenômeno da cristalização envolve um alto nível de organização para promover a nucleação. Ésteres lineares empacotam eficientemente em cristais, e devido às atrações de Van der Waals, são grandes, e tem relativamente altas temperaturas de cristalização.

A Tabela 8 mostra a temperatura de início de cristalização que ocorre em torno de $-11,08\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os ésteres metílicos, e a $-12,26\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os ésteres etílicos de *A. moluccana* (Figura 29), correspondente a cristalização de mistura de ácidos graxos saturados, estando estes valores de acordo com trabalhos de PÉREZ et al., 2010, para os biodieseis de *Helianthus annuus* (girassol) ($-2,2$), *Glicina Max* ($-4,1$), *Brassica napus* (colza) ($-7,3$), (RODRIGUES et al, 2006) para o biodiesel de *Zea mays* (-8) e *Linum usitatissimum* L. (-15) e, recentemente, com trabalhos de Pierezan et al, (2015) com o ponto de cristalização para o biodiesel metílico/etílico de *Scheelea phalerata* ($-6,1/-6,8$), *Butia capitata* ($-15,7/-16$) e *Syagrus romanzoffiana* ($-6,01/-8$).

Tabela 8. Temperatura de cristalização dos ésteres de *A. moluccana* ($^{\circ}\text{C}$).

	Temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)
Ésteres metílicos	-11,08
Ésteres etílicos	-12,26

Estes valores colocam o biodiesel de óleo de *A. moluccana* em condições viáveis ao seu uso em regiões com temperaturas baixas. Os tamanhos relativos dos picos são indícios de um conteúdo significativamente maior de ácidos graxos insaturados, o que está em concordância com a composição determinada (RAMOS et al, 2009). Os óleos que obtêm menores temperaturas de cristalização são os que contem altos níveis de ácido linolênico (três insaturações) e ácido láurico, cujo estes ácidos têm características de baixa temperatura de cristalização (RODRIGUES et al, 2006).

Segundo Knothe (2005) para melhorar as propriedades a baixas temperaturas, o biodiesel deve apresentar um alto percentual de insaturações. A contradição está no fato de que para garantir a estabilidade oxidativa de um biodiesel ele deve ser o mais saturado possível.

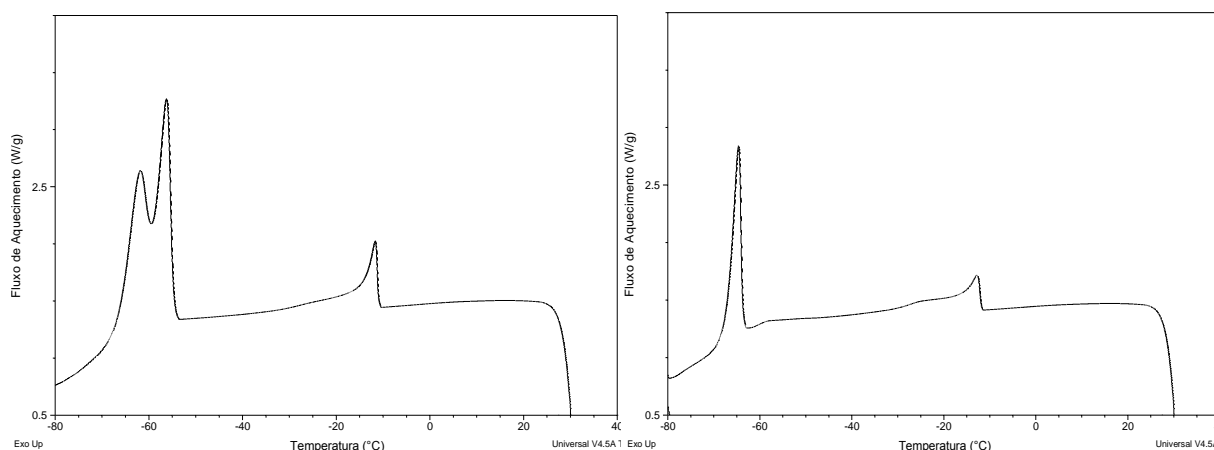


Figura 29. Curvas de DSC para os ésteres metílicos (esquerda) e ésteres etílicos (direita) do óleo de *A. moluccana*, em atmosfera de N_2 .

Estudos de Ramalho et al, (2012) mostram a temperatura de início de cristalização para os ésteres etílicos e metílicos a partir de sebo de aves. O primeiro pico de cristalização foi observado em 9 °C e 8 °C, para ésteres etílicos e metílicos, respectivamente. É conhecido já que moléculas saturadas tentem a cristalizar mais rapidamente que as insaturadas. Como exemplo, o biodiesel de gordura de aves tem quantidade similar de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo este biodiesel com alta tendência a cristalização.

A presença da insaturação afeta a interação entre as cadeias, resultando em interações aleatórias mais fracas entre as moléculas. Estes fatos podem ser responsáveis pela baixa temperatura de cristalização destes ésteres. De acordo com trabalho de Rodrigues et al, (2006), a temperatura de

cristalização dos ésteres metílicos isolados são, -19, -30, -30 para oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila, respectivamente. Isto pode estar diretamente ligado a baixa temperatura de cristalização dos ésteres do óleo de *A. moluccana*, com composição predominante de ácidos graxos insaturados.

Zuleta et al, (2012), descreveram que ésteres insaturados cristalizam em menor temperatura que os ésteres saturados, isto foi atribuído a diferença de conformação tridimensional. Moléculas de ésteres insaturados, especialmente de formação *cis* (Figura 30), têm interações intermoleculares fracas, portanto cristalizam em menor temperatura. A cristalização do líquido acontece quando algumas moléculas aproximam uma das outras, formando centro cristalino, que serve como um núcleo de crescimento de cristal (RAMALHO et al, 2012).

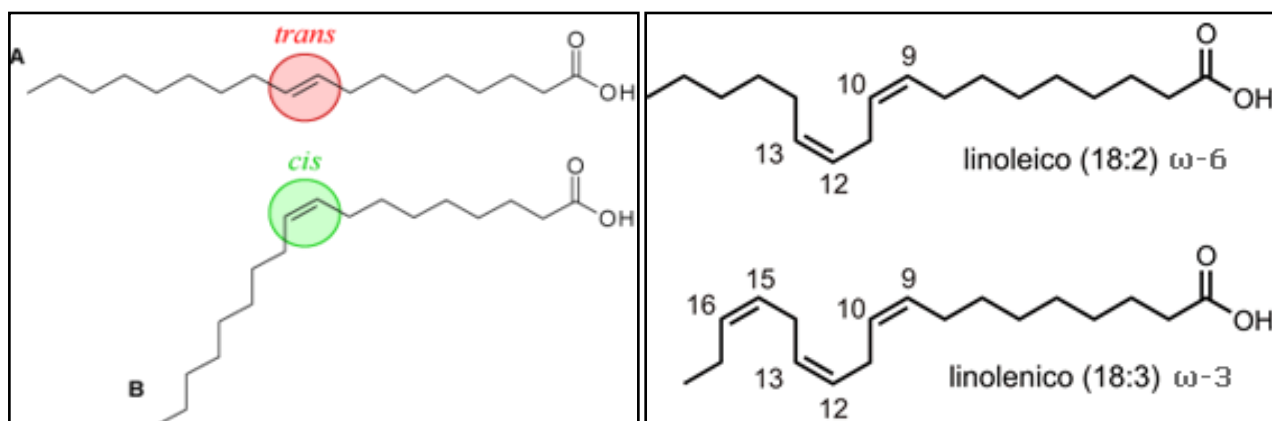


Figura 30. Demonstração dos ácidos graxos insaturados com isomeria *cis* e *trans*.

Na Figura 31 as curvas mostram eventos exotérmicos sob resfriamento, sendo associados como pico de temperatura de início de cristalização dos ésteres etílicos e metílicos. Comparando os ésteres metílicos e etílicos, pode-se observar que os ésteres metílicos cristalizaram em maior temperatura, como os ésteres metílicos apresentam uma menor cadeia que o etílico, as moléculas interagem mais facilmente (RAMALHO et al, 2012).

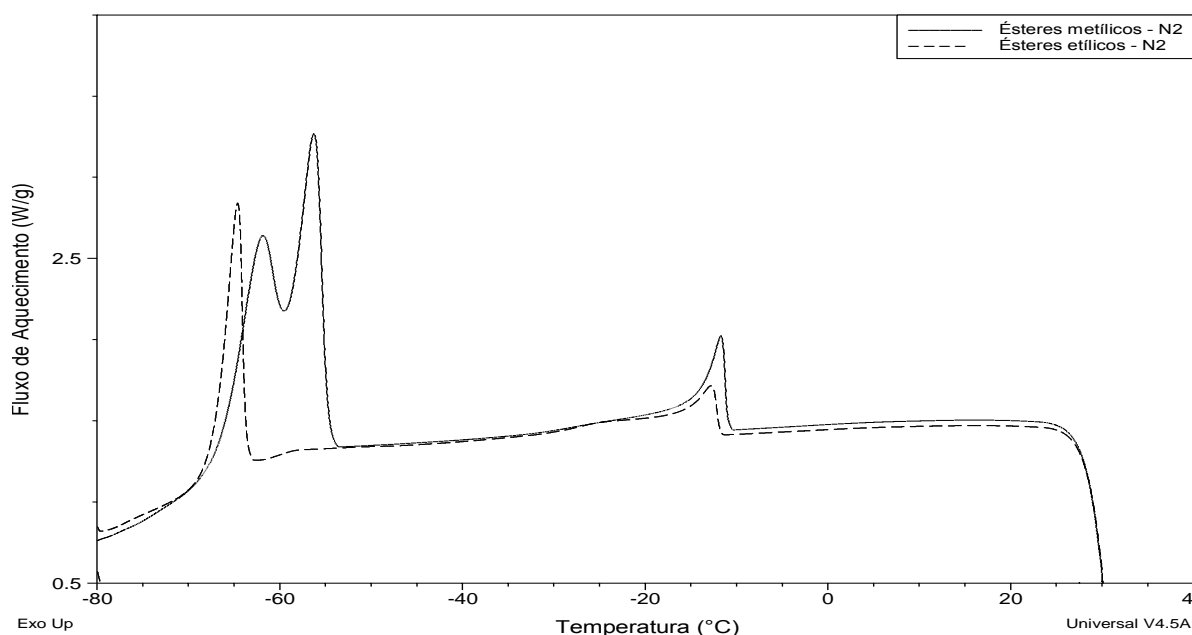


Figura 31. Curvas de DSC comparativo para os ésteres metílicos e ésteres etílicos do óleo de *A. moluccana*, em atmosfera de N₂.

5.6 Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel - Método Rancimat

O método da NE 14112 foi realizado com propósito de estudar a estabilidade oxidativa do biodiesel, através da determinação do PI. A maior tendência à oxidação do biodiesel está relacionada a sua composição química. Alto grau de saturação rende um biodiesel com maior resistência a oxidação e alto teor de insaturação na cadeia graxa, tendo como componentes químicos principais os ácidos linolênico, linoléico e oléico, explicam um período de indução abaixo de 6 horas para o biodiesel metílico e etílico de *A. moluccana*. Uma vez que ésteres insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os de cadeias graxas saturadas.

Inicialmente no método Rancimat, os ésteres de AG insaturados são oxidados para peróxidos como os produtos de oxidação primários. Os peróxidos são então completamente decompostos para formar os produtos de oxidação. Estes produtos incluem compostos orgânicos voláteis e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, que são principalmente os produtos secundários de degradação (Figura 32) (YAAKOB et al, 2014).

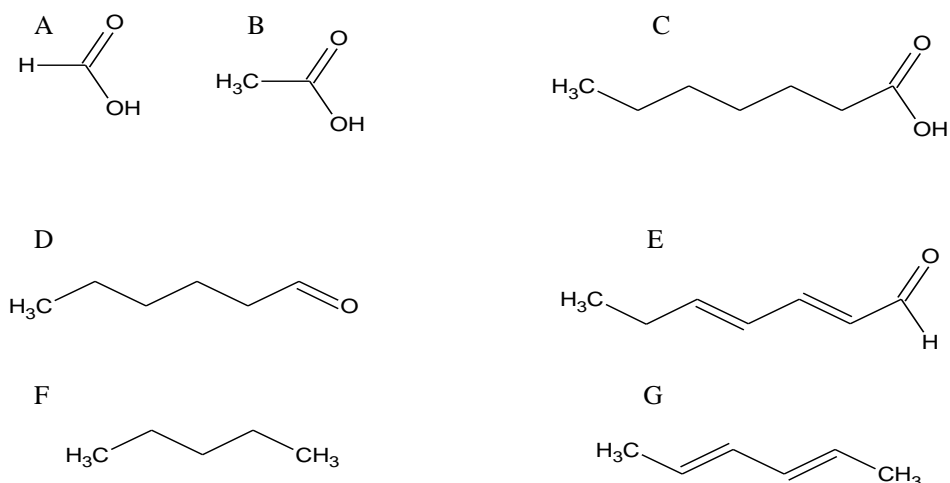


Figura 32. Diferentes produtos formados pela oxidação do biodiesel. Ácido metanóico (A), ácido etanóico (B), ácido heptanóico (C), hexanal (D), hept-2,4 dien-ol (E), pentano (F) e 2,4 hexadieno (G).

O PI é avaliado pelo software automatizado Rancimat, que calcula a derivada do segundo máximo de condutividade em relação ao tempo (PULLEM & SAEED, 2012). O período de indução é determinado como sendo a duração (h) do ensaio, até este ponto máximo, a medição contínua de condutividade dá uma curva de oxidação, como mostrado na Figura 33. O ponto de inflexão dessa curva é conhecido como o PI. Os ácidos voláteis, tais como ácido fórmico, ácido acético e alguns outros ácidos, são produzidos pela oxidação e são absorvidos na água, que é a principal razão para o incremento da condutividade e na medição do PI (YAAKOB et al, 2014).

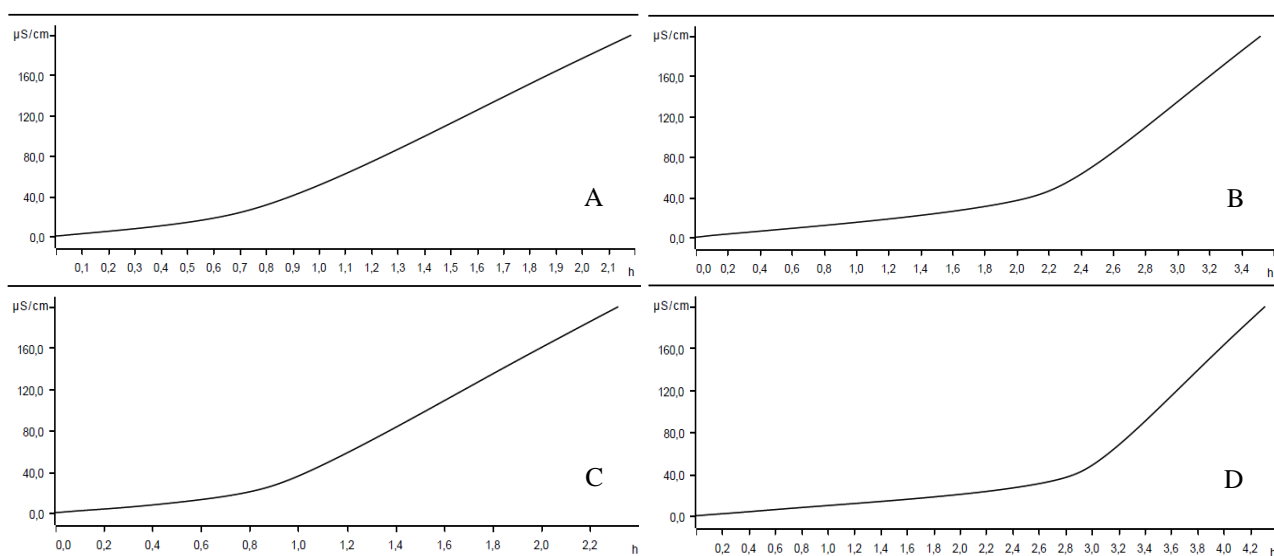


Figura 33. Curvas de rancimat com os ésteres metílicos (A e B) e etílicos (C e D) puros e com adição de antioxidante (1000ppm de BHT), respectivamente.

Estudos de Pullen e Saeed (2012) afirmam que sob especificações da NE 14214, para o uso de biodiesel como combustível, é obrigado cumprir um PI de, pelo menos, 6 horas, quando testado em 110 °C, com um fluxo de ar constante de 10 L/h, de acordo com a NE 14112. Porém os mesmos autores asseguram que é muito difícil atender a esse limite para combustíveis de biodiesel provenientes de muitas matérias-primas comuns, a menos que antioxidantes sejam adicionados ao biodiesel (PULLEM & SAEED, 2012; RAMOS et al, 2009).

À medida que aumenta o número de insaturação na cadeia, o biodiesel torna-se mais instável. O processo de oxidação começa nas posições alílicas das ligações duplas. Na Figura 34 verifica-se que as posições mais vulneráveis à oxidação estão no ácido oléico, linoléico e linolênico (ácidos insaturados mais comuns nos óleos e gorduras e, portanto, no biodiesel) e estas são destacadas por um círculo. Os radicais metilênicos alílico e bis-alílicos são os mais susceptíveis à oxidação, representando um resultado de reação em cadeia de radicais (BOUAID et al, 2007). O tratamento com antioxidante é um método para aumentar a resistência à oxidação.

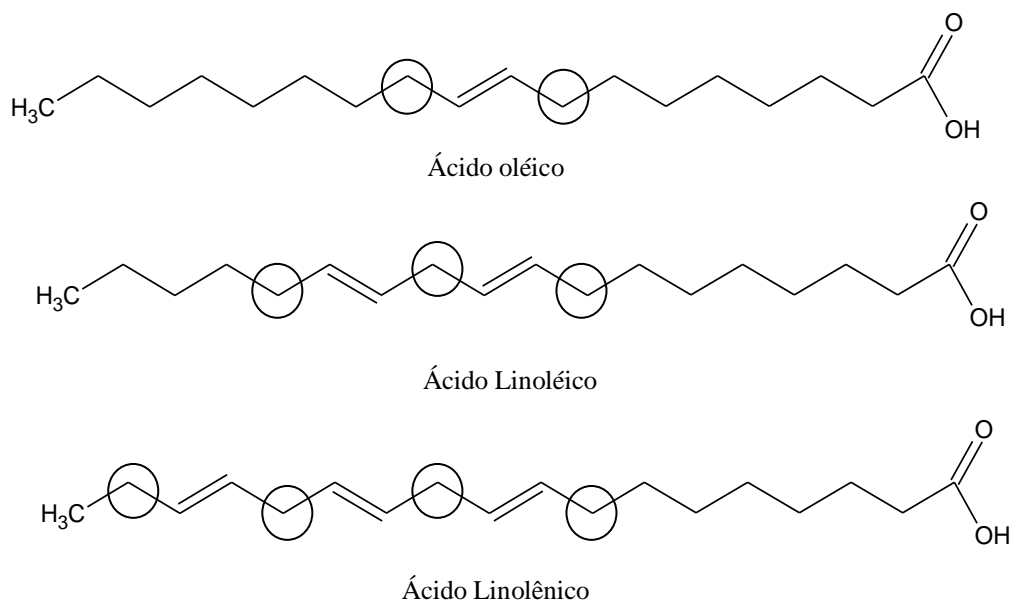


Figura 34. Ácidos graxos insaturados mais comuns na produção de biodiesel.

Ramos et al, (2009) determinaram a estabilidade a oxidação de acordo com a NE 14112, para uma gama de biodieseis derivados do óleo de: azeitona, colza, soja, girassol, uva e milho. Todos os biodieseis não alcançaram o limite mínimo de 6 h, isto pode ser atribuído a alta

concentração dos ácidos graxos oléico, linoléico e linolênico nas respectivas matérias-primas. Corroborando com trabalhos de Bouaid et al, (2007), que afirmam que quando o biodiesel é comparado com o diesel, a insaturação na molécula é responsável pela instabilidade do biodiesel.

A Tabela 9 mostra o PI (h) para os ésteres metílicos e etílicos de *A. moluccana*, puros e com antioxidante, caracterizados por um valor abaixo ao mínimo estabelecido, porém encontra-se de acordo com o encontrado para espécies com composição química similar, ou seja, altamente insaturada (RAMOS et al, 2009).

Tabela 9. Tempo de estabilidade oxidativa pelo Método Rancimat.

	Tempo de estabilidade (h)
Ésteres metílicos	2.1
Ésteres metílicos com BHT	3.4
Ésteres etílicos	2.4
Ésteres etílicos com BHT	4.4

O método aplicado com adição de 1000 ppm de antioxidante não foi suficiente para alcançar o limite de 6h, evidenciando a importância de estudos com uma maior concentração do antioxidante utilizado e testes com outros antioxidantes sintéticos e naturais. A NE 14112 e a Resolução nº 07/2008 da ANP estabelecem que todo biodiesel a ser utilizado comercialmente tenha um PI mínimo de 6 horas.

Levando em consideração os resultados obtidos (Figura 32), fica evidente que o biodiesel produzido a partir do óleo de *A. moluccana*, com alto teor de insaturados, não atenderá as exigências da ANP. Com isso o biodiesel metílico e etílico não atenderia a especificação e, num primeiro momento, não poderia ser utilizado como combustível. Contudo o uso de antioxidantes numa maior concentração (acima de 1000 ppm), mistura de biodiesel/diesel e/ou misturas de diferentes biodieseis (biodiesel altamente estável com alto grau de saturação, aumenta a resistência à oxidação de biodieseis menos estáveis) são alternativas, tendo em vista que o acréscimo de pequenas quantidades do antioxidante BHT (1000 ppm) foi suficiente para aumentar quase que em 100% o tempo de indução dos ésteres (Figura 35).

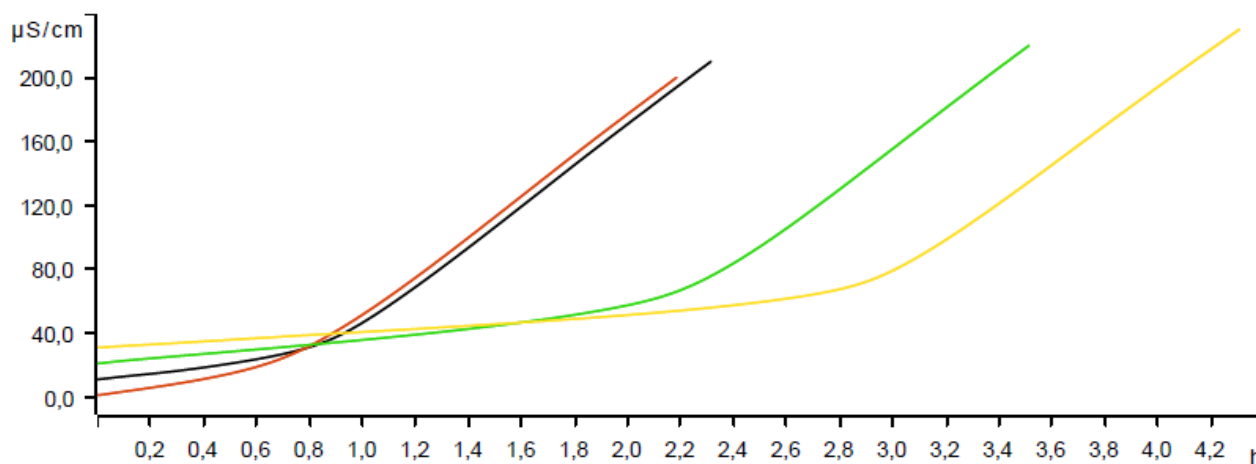


Figura 35. Curvas de rancimat comparativa entre os ésteres metílicos e etílicos puros e com adição do antioxidante BHT (1000 ppm), respectivamente.

Os ésteres de ácidos graxos linoléico e linolênico exibem respectivamente, taxas de oxidação 41 e 98 vezes mais intensas do que a do ácido oléico. De acordo com estes dados, pode-se observar que o biodiesel *A. moluccana* é bastante susceptível a oxidação, como evidenciado na Tabela 09, por conter aproximadamente 60% de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados em sua cadeia graxa, enquanto que o biodiesel de palma se mostra muito estável, pois possui composição altamente saturada (ZULETA et al, 2012).

5.7 Epoxidação dos ésteres

Fontes renováveis como o óleo vegetal têm atraído atenção de muitos estudos, devido ao grande potencial na produção de novos materiais que apresentem propriedades comparáveis a de polímeros de origem petroquímica, podendo até substituí-los. A degradação e posterior preocupação com o meio ambiente leva os pesquisadores a descobrirem novos materiais, que tenham menor impacto ambiental. Neste contexto, polímeros de óleos vegetais representam uma alternativa para essa questão, pois conferem aos compostos poliméricos uma fonte renovável e de baixo custo. Com isso a produção de epóxidos a partir de óleos vegetais (Figura 36) é uma forma muito utilizada na geração de intermediários poliméricos, com promissoras possibilidades de uso, diminuindo a dependência do petróleo na produção de plastificantes, emulsificantes, entre outros produtos de origem fóssil.

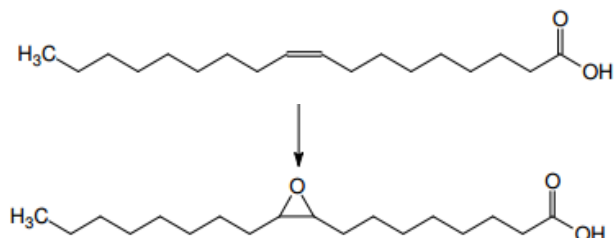


Figura 36. Representação do ácido oléico e em seguida o mesmo epoxidado.

A partir dos ésteres formados via transesterificação homogênea, estudou-se a reação de epoxidação com os ésteres metílicos de *A. moluccana*. Os estudos com CG-EM comprovaram a formação do grupamento epóxi na insaturação do ácido oléico, originando o éster metílico epoxidado (oxiranoctanóico), a partir da reação com ácido meta-cloroperoxibenzóico. O cromatograma (Figura 37) e o espectro de massas Figura 38, mostram a formação dos epóxidos do éster metílico, a partir da reação com ácido meta-cloroperoxibenzóico.

Com a obtenção do cromatograma via CG-EM pode-se visualizar os ésteres dos ácidos graxos epoxidados entre os tempos de 30,0 e 40,0 minutos. O espectro de massas mostra a comparação entre a amostra e a biblioteca NIST 08, evidenciando a grande similaridade entre ambos e provando a formação do ácido oxiranoctanóico.

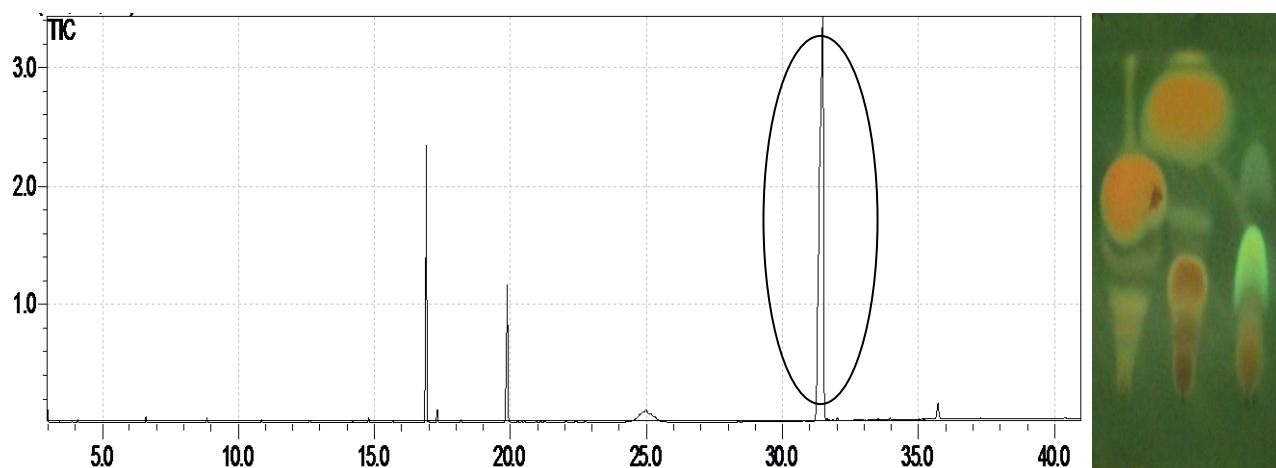


Figura 37. Cromatograma dos epóxidos de éster metílico de *A. moluccana*. Eixo (y) se expressa à voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos. CCD comparativa do óleo de *A. moluccana* com os ésteres metílicos (catálise homogênea) e os epóxidos, respectivamente.

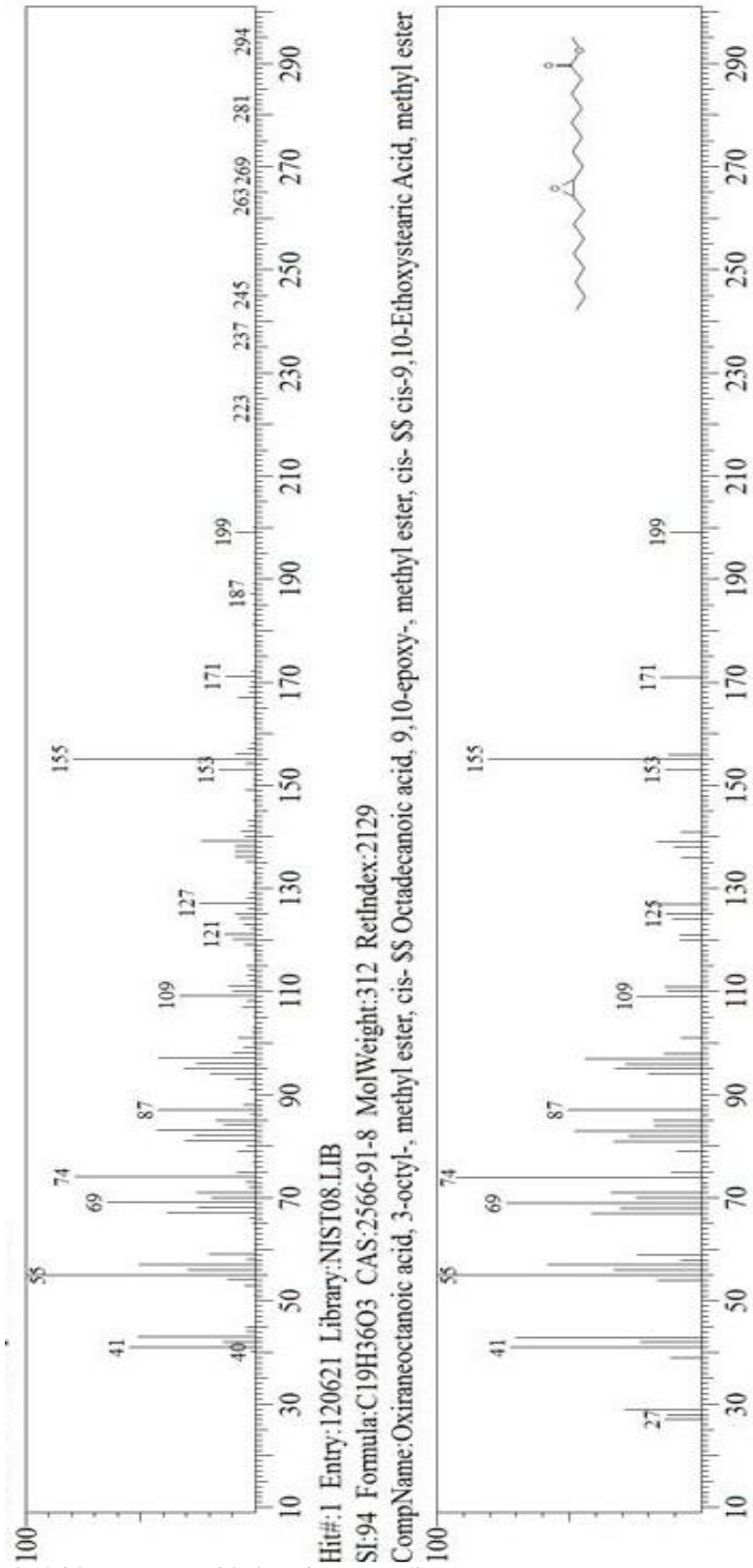


Figura 38. Espectro de massas do éster do ácido graxo epoxidado oxiranoctanoico.

O éster metílico de ácido graxo epoxidado foi confirmado pelo seu espectro de RMN ^1H (Figura 39), com o surgimento de um singleto em 3,5 ppm, atribuído ao $-\text{CH}_3$ da metila. O surgimento do tripleto próximo a 2 ppm pode ser atribuído ao acoplamento do H do carbono ligado ao oxigênio com o $-\text{CH}_2$ vizinho, posteriormente o dubleto próximo a 3 ppm esta associado ao acoplamento do H do carbono ligado ao oxigênio com o outro H do carbono ligado ao oxigênio. Confirmou-se também a formação do grupamento epóxi com o espectro de RMN ^{13}C (Figura 40), na qual os sinais entre 50 e 60 ppm são atribuídos a $-\text{CH}$ do carbono ligado ao oxigênio, ou seja, grupamento epóxi. O Dept 135 do RMN ^{13}C confirmou sua formação com a não inversão dos sinais atribuídos aos grupos $-\text{CH}$ (Figura 41).

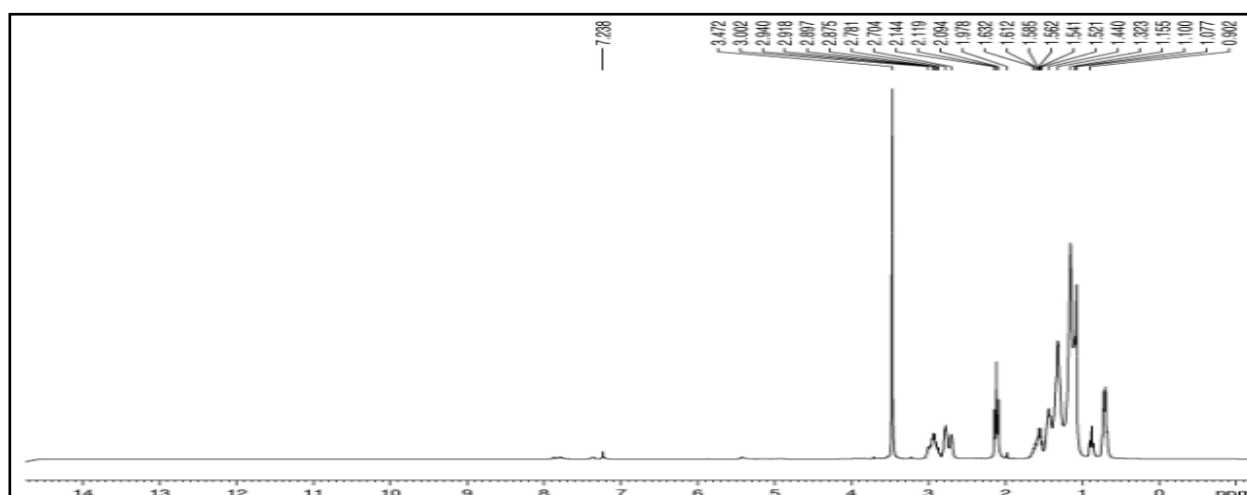


Figura 39. RMN- ^1H do éster do ácido graxo epoxidado oxiranooctanoico.

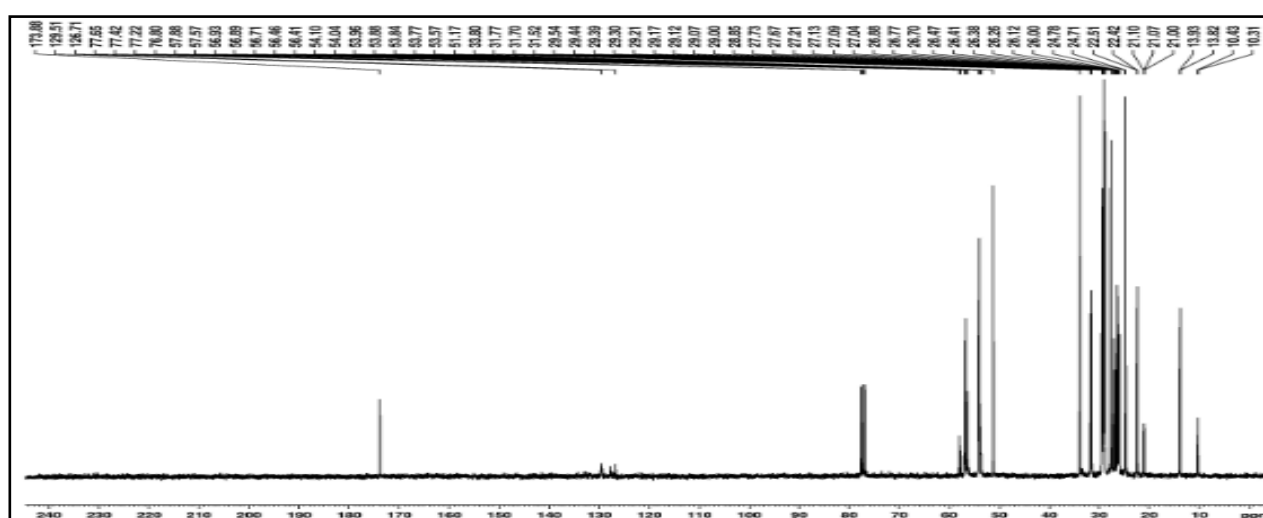


Figura 40. RMN ^{13}C do éster do ácido graxo epoxidado oxiranooctanoico.

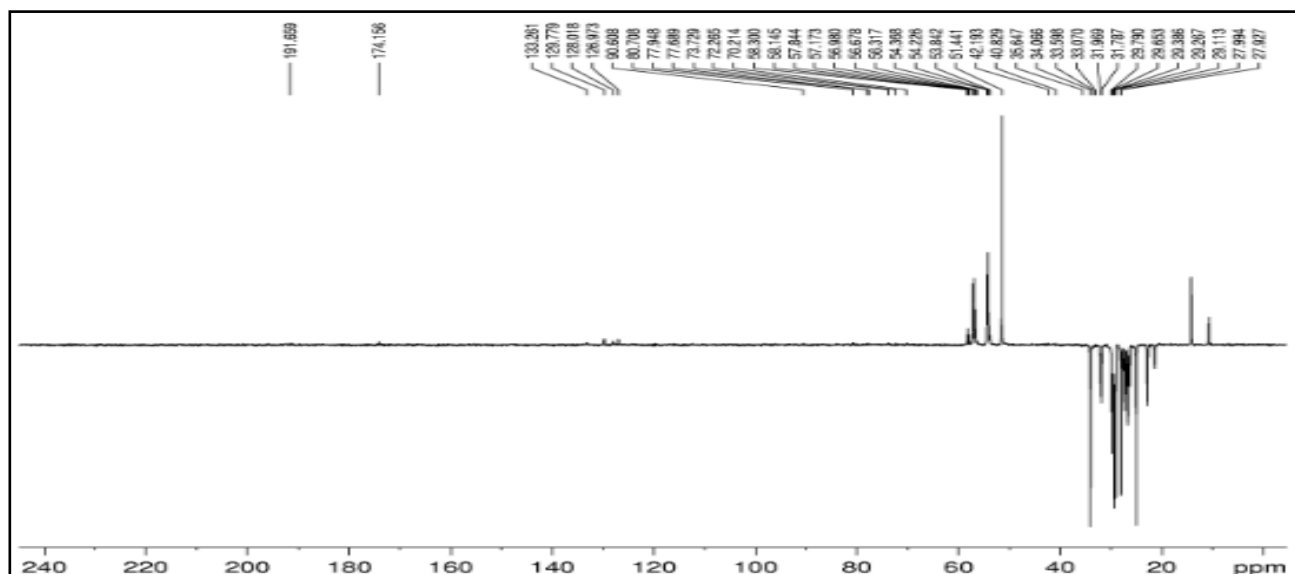


Figura 41. Dept 135 do éster do ácido graxo epoxidado oxiranooctanóico.

5.8 Experimento de obtenção de bioóleo

Pôde-se observar com a pirólise do óleo que a fração bio-óleo bruto apresentou 19,8% de rendimento e o gás 80,2%. A fração orgânica corresponde a 75,3% da amostra e a fração aquosa 24,7%. Parte do produto líquido permaneceu nas paredes internas do condensador sendo removido com diclorometano, após evaporação do solvente essa fração também foi pesada e adicionada ao produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador.

Denominou-se essa fração de bio-óleo bruto, a qual foi particionada com diclorometano obtendo-se uma fração aquosa e outra fração orgânica. Dessa forma, os critérios utilizados para a análise qualitativa foram à verificação da qualidade dos espectros de massas de cada componente comparado com as bibliotecas e considerando similaridade maior que 800, como visualizado na Tabela 10 e Figura 42.

Tabela 10. Tempo de retenção dos alcanos lineares analisados por CG-EM.

Tempo de retenção/min	Formula molecular	Massa molar	Nome
9,855	C ₈ H ₁₈	114g	Octano
14,380	C ₉ H ₂₀	128g	Nonano
19,691	C ₁₀ H ₂₂	142g	Decano

25,160	$C_{11}H_{24}$	156g	Undecano
30,463	$C_{12}H_{26}$	170g	Dodecano
35,505	$C_{13}H_{28}$	184g	Tridecano
40,265	$C_{14}H_{30}$	198g	Tetradecano
44,755	$C_{15}H_{32}$	212g	Pentadecano
48,989	$C_{16}H_{34}$	226g	Hexadecano
52,996	$C_{17}H_{36}$	240g	Heptadecano
56,794	$C_{18}H_{38}$	254g	Octadecano
60,405	$C_{19}H_{40}$	268g	Nonadecano
63,835	$C_{20}H_{42}$	282g	Eicosano
67,116	$C_{21}H_{44}$	296g	Heneicosano
70,249	$C_{22}H_{46}$	310g	Docosano
73,246	$C_{23}H_{48}$	324g	Tricosano
76,410	$C_{24}H_{50}$	338g	Tetracosano
80,055	$C_{25}H_{52}$	352g	Pentacosano

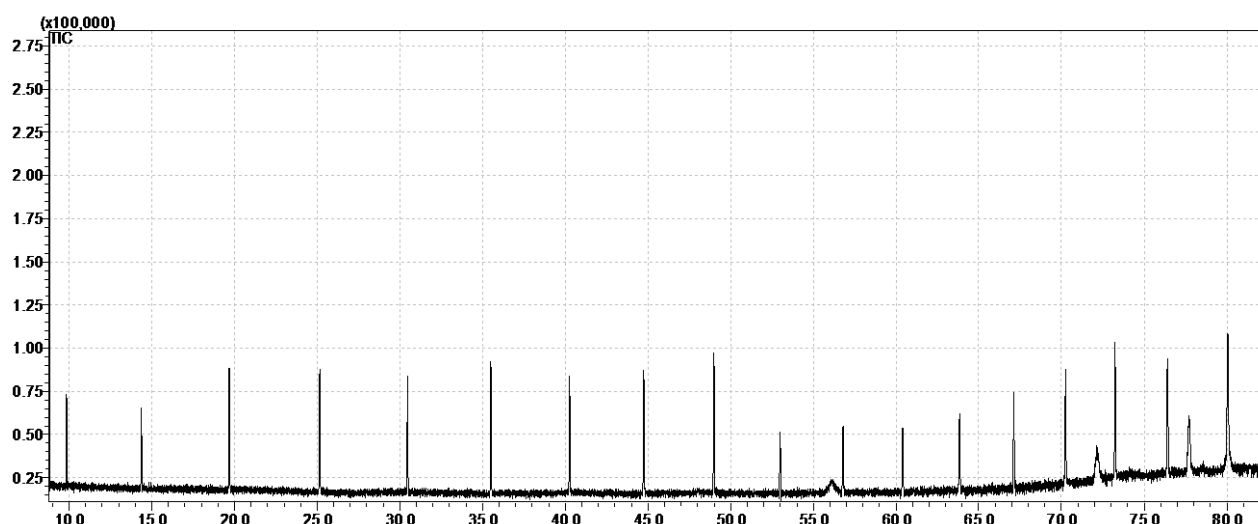


Figura 42. Cromatograma do padrão de alcanos lineares analisado por CG-EM.

O cromatograma (Figura 43) do bioóleo de *A. moluccana* e a Tabela 11 mostram os principais constituintes resultantes da pirólise. A composição química identificada para o bio-óleo, evidencia uma considerável porção de hidrocarbonetos como o decano, grande concentração de ácidos graxos (palmítico (19,07%) e oléico (20,4%)) e compostos oxigenados em geral. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Wiggers et al, (2012) em um estudo de pirólise com

óleo residual, com composição química predominante dos ácidos graxos palmítico (11,79%), linoléico (50,30%), oléico (30,33%) e esteárico (3,13%), originários do óleo de soja e milho, tipicamente usado para cozinhar no Brasil. Em que esta composição altamente oxigenada pode ser corrigida com o uso de catalisadores, numa pirólise catalítica de acordo com trabalhos de Wiggers et al, (2012).

O investimento em pesquisas que visem o desenvolvimento e consolidação das novas tecnologias de geração de biocombustíveis é fator fundamental para melhorar o uso do óleo em reações químicas, buscando assegurar avanços no setor da transformação da biomassa. Um exemplo disso é o uso de catalisadores na reação de pirólise, na qual formaria como produtos principais hidrocarbonetos, composição esta mais parecida com o combustível de petróleo.

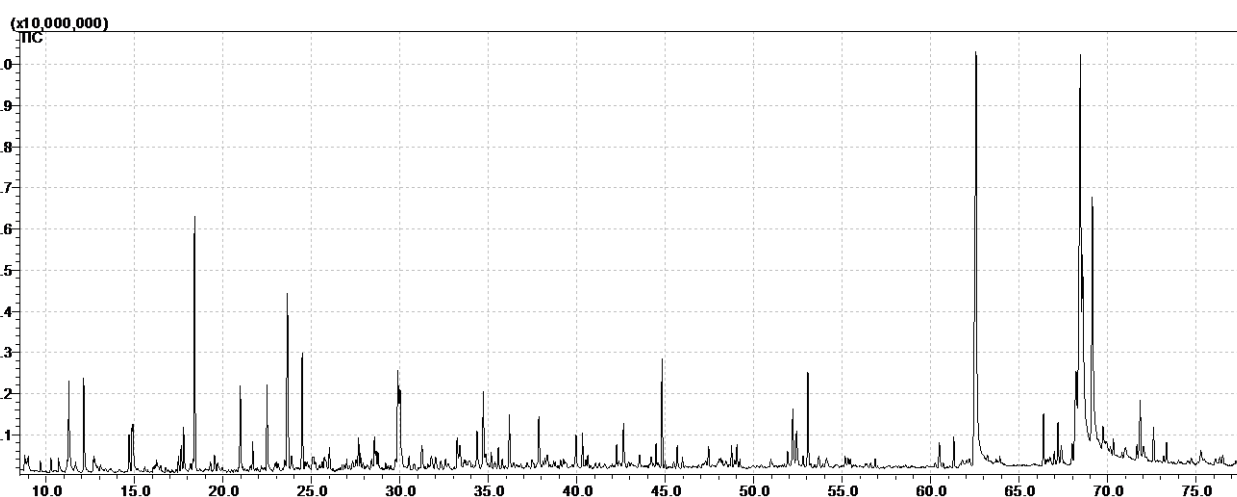


Figura 43. Cromatograma do bioóleo resultante da pirólise do óleo de *A. moluccana*.

Tabela 11. Compostos identificados por CG-EM da amostra de bio-óleo (fração orgânica) obtido por pirólise na temperatura de 550°C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Índ. de rete calculac	Índ. de retenção da literatura	550 °C
11,271	2-octina	831	831	1,81%
12,109	furfuril alcool	850	851	1,72%
14,651	nonano	901	900	0,76%
17,271	ácido hexanóico	929	931	0,26%
17,972	ácido hexanóico	969	967	0,91%
19,478	decano	999	1000	4,98%
20,555	1-decina	1016	1015	1,82%



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

21,675	5-decina	1031	1032	0,55%
22,480	2-etil 2-hexen-1-ol	1051	1052	1,75%
23,134	2-octen-1-ol	1059	1059	4,83%
24,472	1-undeceno	1091	1091	2,31%
26,016	1-Undecine	1116	1121	0,29%
29,884	1-dodeceno	1189	1187	0,65%
31,911	Neral	1235	1235	0,64%
34,349	alil octadecanoato	1277	1278	0,80%
35,161	1-trideceno	1293	1290	2,09%
35,558	Tridecano	1301	1300	0,41%
36,280	ácido decanóico	1320	1321	1,14%
37,943	undecenal	1355	1355	1,37%
39,948	1-tetradeceno	1393	1388	0,76%
40,316	Tetradecano	1401	1400	0,67%
44,478	1-pentadeceno	1494	1492	1,51%
44,810	Pentadecano	1501	1500	2,27%
48,540	1-hexadeceno	1590	1588	0,38%
49,046	Hexadecano	1601	1600	0,85%
52,200	heptadec-8-ena	1680	1680	2,44%
53,048	2-metildecano	1701	1704	2,01%
60,480	Nonadecano	1902	1900	0,70%
61,295	ácido hexadecanóico	1926	1916	0,60%
62,458	ácido palmítico	1959	1954	19,07%
66,360	9-Octadecen-1-ol	2077	2069	1,17%
67,176	ácido 9-octadecenóico	2102	2102	0,89%
67,990	ácido octadecanóico	2128	2128	0,42%
68,361	ácido 9-octadecenoico	2140	2141	20,4%
69,141	ácido linoléico	2165	2173	11,2%

ARP=área percentual relativa

A Figura 44 mostra as curvas TG/DTG do bioóleo resultante do craqueamento térmico do óleo. A estabilidade térmica e oxidativa do bioóleo foram determinadas através da temperatura onset de decomposição. A temperatura de decomposição térmica do bioóleo em nitrogênio foi de 416,22 °C e 287,50 °C em ar, com perda de massa de 99,2 % em ambas as atmosferas. Em

atmosfera inerte a temperatura máxima de decomposição foi de 396 °C, já em oxidante foi em uma temperatura menor de 330 °C. Na degradação oxidativa observou-se quatro etapas de degradação do bioóleo (Tabela 12), já na de fluxo de gás inerte, houve apenas uma etapa de degradação térmica com início em 280 °C.

As propriedades do bioóleo em baixas temperaturas foram estudadas através da medida de onset point por DSC. O primeiro sinal de cristalização do bioóleo foi a -14,96 °C, denominado como temperatura de cristalização do bioóleo em atmosfera inerte, como visualizado na Figura 45.

Tabela 12. Etapas de decomposição térmica do bioóleo de *A. moluccana*, em atmosfera oxidante.

Etapas	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa %
1	190 - 416	75,78
2	416 - 461	8,25
3	461 - 480	1,98
4	480 - 600	13,22

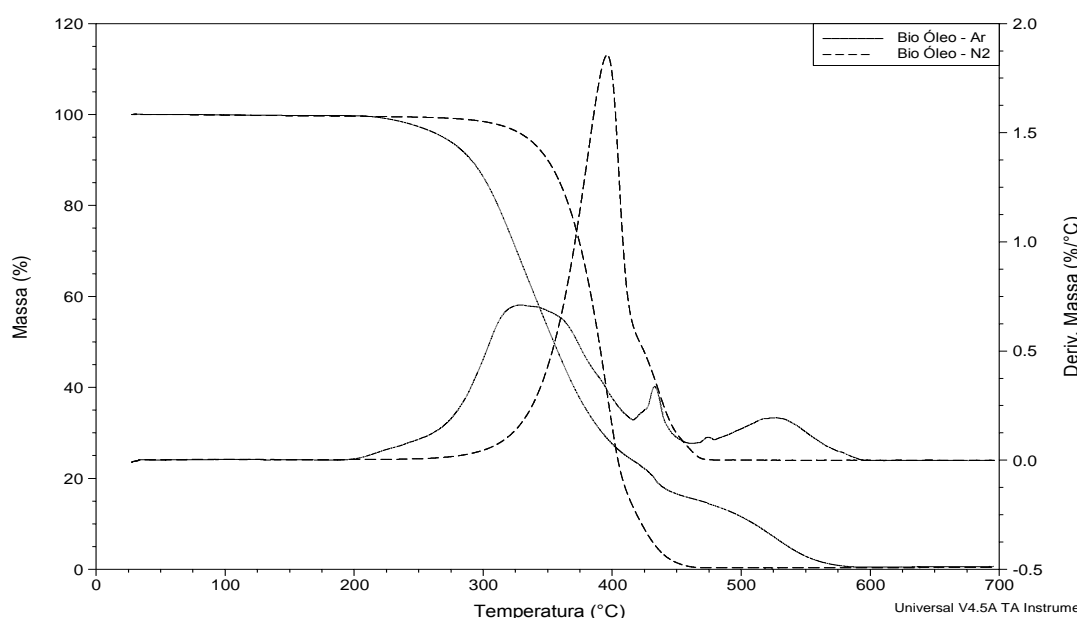


Figura 44. Curvas TG/DTG do bioóleo em ar e N₂.

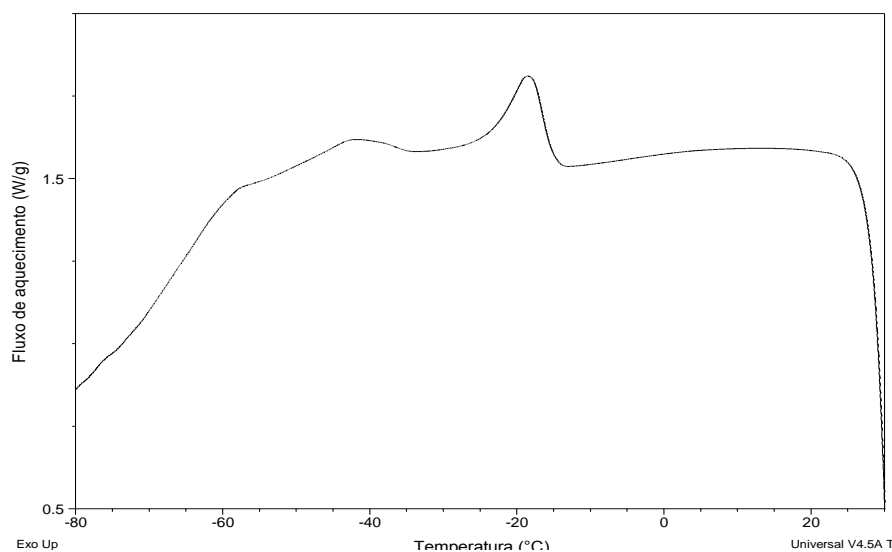


Figura 45. Curva de DSC para o bioóleo resultante da pirólise.

5.7 Determinação de tocoferóis no óleo

A identificação do tocoferol com o auxílio do detector de arranjo de diodo no intervalo espectral de 200-800 nm, não revelou interferências no tempo de retenção das amostras por CLAE com o método de eluição desenvolvido. O tocoferol foi identificado e quantificado com base no seu espectro de absorção na região do Ultra Violeta e no tempo de retenção.

Foi encontrado um valor de $102.2\mu\text{g/g} \pm 0.4$ de tocoferol no óleo de *A. moluccana*, valor próximo ao encontrado para o óleo de *Olea europaea* com 125mg/kg de tocoferol (MARGARI & OKOGERI, 2001). O tempo de retenção do tocoferol puro (Figura 46) foi de $5,061 \pm 0,122$. O alfa-tocoferol foi usado como padrão (Figura 47). Quando se estuda tocoferóis a família Arecaceae se destaca, variando o percentual em diferentes espécies, em que a *Daemonorops sabut* tem um valor majoritário de tocoferol frente às outras com 1555.82 $\mu\text{g/g}$ de óleo de tocoferol, sendo 1482 $\mu\text{g/g}$ de óleo de β -tocoferol e 69 $\mu\text{g/g}$ de óleo de α -tocoferol. Outras espécies desta família também apresentam altos índices de tocoferol como a *D. lutescens* com 83 $\mu\text{g/g}$ de óleo de β -tocoferol e *B. catarinensis* com 29 $\mu\text{g/g}$ de óleo de γ -tocoferol (SILES et al, 2013).

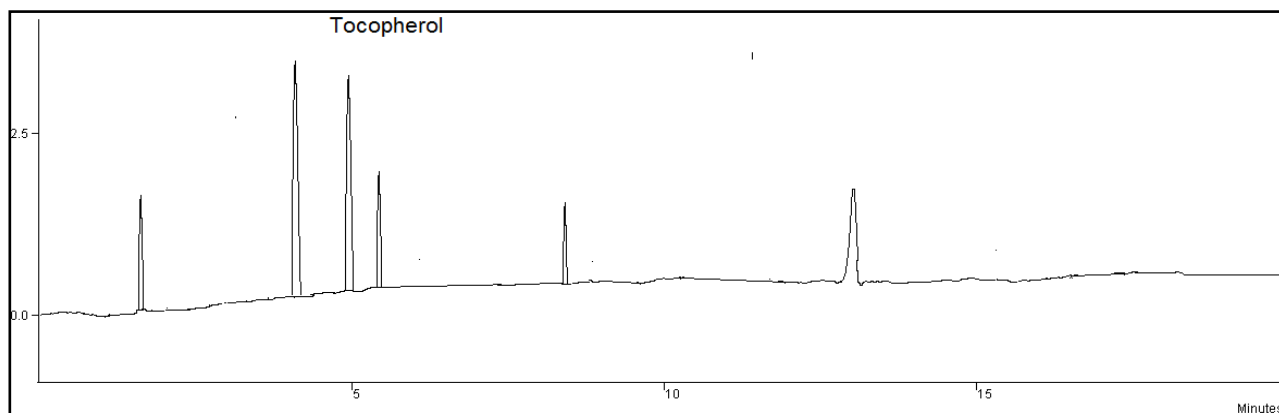


Figura 46. Cromatograma de tocoferol no óleo de *A. moluccana*. Eixo (y) se expressa à voltagem e no eixo (x) o tempo de retenção em minutos.

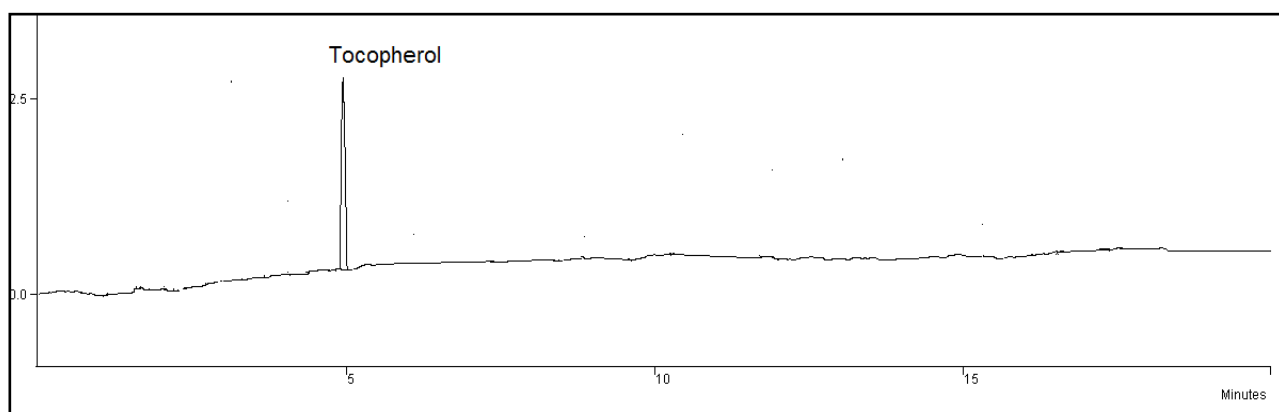


Figura 47. Cromatograma do padrão de alfa tocoferol.

Os tocoferóis são importantes para prevenção das sementes contra danos oxidativos, isto esta relacionado à seu potencial ação antioxidante. Por outro lado esta capacidade anti radical pode ser explorada pela ciência para uso comercial, como na indústria alimentícia, cosmética, farmacológica e química em geral, produzindo conservantes, substâncias emolientes, surfactantes e antiinflamatórias, mostrando novas possibilidades de uso de óleos vegetais, enriquecendo a área da oleoquímica.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

A área da química que estuda reações com óleo vegetal e gordura animal, ou seja, material graxo é uma linha ampla muito ainda a ser explorada, sob o ponto de vista de fontes renováveis para uso na indústria química, formando produtos com potencial para produção de biocombustíveis e outros materiais advindos principalmente de fonte petroquímica. Neste contexto a espécie *A. moluccana* coletada no Estado de MS se mostrou com potencial para uso na indústria de oleoquímicos, apresentando aspectos favoráveis, tais como:

- Um alto teor de óleo com 49% de rendimento.
- Composição química altamente insaturada de aproximadamente 89%.
- Rendimentos altos nas reações de transesterificação homogênea e heterogênea e teor de ésteres acima do mínimo estabelecido pela ANP.

Através das análises por DSC caracterizou-se os biodiéseis metílicos e etílicos quanto à temperatura de cristalização, observando-se com os resultados, que os biodiéseis apresentam condições favoráveis para uso em ambientes frios com temperatura de início de cristalização de -11,08 e -12,26 °C, respectivamente.

Com as análises termogravimétricas e de oxidação acelerada pelo Método Rancimat foi observado uma baixa estabilidade dos ésteres (biodiéseis). As análises térmicas e oxidativas demonstraram resultados próximos, com temperatura de degradação entre 120 e 236 °C em atmosfera de O₂ e N₂. O período de indução dos ésteres metílicos e etílicos foi de 2.1h e 2.4h, respectivamente. Contudo a adição do antioxidante BHT na concentração de 1000 ppm aumentou quase em 100% a estabilidade passando a 3.4h e 4.4h seu tempo de indução, para os ésteres metílicos e etílico, respectivamente.

A síntese de epóxidos a partir de ésteres metílicos foi comprovada com a CG-EM, confirmando a formação do ácido oxiraneoctanóico, derivado do éster metílico do ácido oléico.

No experimento de pirólise se observou um alto conteúdo de compostos oxigenados, principalmente ácidos graxos.

Na análise quantitativa de tocoferol no óleo de *A. moluccana* através da CLAE, constatou-se um valor de 102.2 µg/g de α-tocoferol.



REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL. Nist on line. 2001.

AGUIEIRAS, E. C. G.; SOUZA, S. L.; LANGONE, M. A. P. Estudo do comportamento da lipase comercial lipozyme rm im em reações de esterificação para obtenção de biodiesel. **Química Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-5, 2012.

AKO, H., FUJIKAWA, L., GRAY, D. Emollient action of kukui nut oil. **J. Soc. Cosmet. Chem.** 44, 239–247. 1993.

AKO, H., KONG, N., BROWN, A. Fatty acid profiles of kukui nut oils over time and from different sources. **Industrial Crops and Products**. 22, 169–174. 2005.

ARAÚJO, F.D.S.; CHAVES, M.H.; MOURA, C.V.R. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: Preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade a oxidação. **Química Nova**, v.33, p.1672. 2010.

ATABANI AE, SILITONGA AS, ONG HC, MAHLIA TMI, MASJUKI HH, ANJUM BADRUDDIN IRFAN, et al. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; 18(0):211–45, 2013.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16 (4), 2070–93, 2012.

BAILOSKYA, L. C., BENDERA, L. M., BODEA, D., CHOUDHERYB, R. A., CRAUNA, G. P., GARDNERA, K. J., MICHALSKIA, C. R., RADEMACHERA, J. T., STELLAA, G. J., TELFORD, D. J. Synthesis of polyether polyols with epoxidized soy bean oil. **Progress in Organic Coatings**, 2013.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16(7):4763–84, 2012.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study. **Thermochimica Acta**, 577, 33–40, 2014.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**. 86. 2596–602. 2007.

BOUAID A, MARTINEZ M, ARACIL J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. **Bioresource Technology**. 100(7):2234–9. 2009.

CAN, E.; WOOL, R.P.; KÜSEFOGLU, S. Soybean- and castor-oil-based thermosetting polymers: mechanical properties. **J. Appl. Polym. Sci.** 102, 1497–1504. 2006.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2006.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A.; Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chem. Rev.** v.107, p. 2411-2502, 2007.

DA SILVA, F.R.; BRUGNAGO, R.J.; MARANGONI, R.; CORDEIRO, C.S.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Avaliação da natureza da atividade catalítica de compostos de bismuto em reações de metanólise do óleo de soja. **Química nova**, v.35, p. 108-113. 2012.

DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, 50 (1):14–34, 2009.

DIANE, J. M. M.; Burgess, J. Vitamin E nanoemulsions characterization and analysis. **International Journal of Pharmaceutics**, 465, 455–463, 2014.

DUKE, J. A. **Manual de culturas energéticas**. 1990.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 31, 650–656, 2014.

FALK, J. MUNNÉ-BOSCH, S. Tocochromanol functions in plants: antioxidation and beyond. **J. Exp. Bot.** 61, 1549-1566. 2010.

FARIAS, M., MARTINELLI, M. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico [MoO₂(ACAC)₂]/TBHP em [BMIM][PF₆]. **Química Nova**, Vol. XY, No. 00,1-4, 2012.

FILHO, R. B., VIANNI, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v.19, p. 400-407, 1996.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

GAMA, P. E.; SAN GIL, R. A. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**. Vol. 33, No. 9, 1859-1862, 2010.

GARCIA-PEREZ, M.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W.; DAS, K. C.; GELLER, D. P. DSC studies to evaluate the impact of bio-oil on cold flow properties and oxidation stability of bio-diesel. **Bioresource Technology**. 101, 6219–6224, 2010.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química nova**. 31. 421-426, 2008.

GUINAZI, M. **Tocoferóis e tocotrienóis em hortaliças, ovos e óleos vegetais utilizados em restaurante comerciais**. Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Ciência da Nutrição, UFV, Tese de Doutorado, 108p, 2004.

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos, **Química Nova**, 32 (8): 2098, 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fat acids methyl esters. **Lab. Pract.**, London, v. 22, p 475-476, 1973.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16, 1. 143-69. 2012.

HOLSER, R. A., Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. **Industrial crops and products**, 27 130–132, 2008.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 31. 446-471. 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ; **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3a ed., São Paulo, vol.1, p. 25, 42 e 245, 1985.

KIBAZOHI, O.; SANGWAN, R. S. Vegetable oil production potential from *Jatropha curcas*, *Croton megalocarpus*, *Aleurites moluccana*, *Moringa oleifera* and *Pachira glabra*: Assessment of renewable energy resources for bio-energy production in Africa. **Biomass and bioenergy**, 35, 1352 e 1356. 2011.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

KIM, R. J.; SHARMA, S.; The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. **Industrial Crops and Products**, 36, 485–499. 2012.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, **Fuel Process. Technol.** 86, 1059–1070, 2005.

LEE, J.; KIN, Y.; LANDEN, W. O.; EITENMILLER J. R., R. R.; **J. Food Composit. Anal.**, 3, 457.2000.

LEI 13033 de 2014- Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm. Acessado em 13/01/2015 as 00:26 min.

LIMA, J.; GASPARINI, F.; DEL CAMARGO, N.; GHANI, YA.; DA SILVA, R. B.; JOSE, E. Indian-nut (*Aleurites moluccana*) and tucum (*Astrocaryum vulgare*), non agricultural sources for biodiesel production using ethanol: composition, characterization and optimization of there actional production conditions. **Bioenergy Techonolgy**. 109–116. 2011.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Effect of thermal decomposition on biodiesel viscosity and cold flow property. **Fuel**, 117, 981-988, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; **Química Nova**, 32, 1596. 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: are view. **Bioresour Technol.** 70:1–15, 1999.

MANGAS, M.B.P.; ROCHA, F.N.; SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; BARBOSA, D.C.; SANTOS, R.B.; CARVALHO, S.H.V.; SOLETTI, J.I. Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* (chicha) oil. **Industrial Crops and Products**, 36, 349–354, 2012.

MARGARI, M. T.; OKOGERI, O. Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection. **Food Chemistry**, 74, 377–383, 2001.

MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. **Assoc. Brás. Quim.** 47, 1998.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Instituto Adolfo Lutz**, v. 60(1), 2001.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

NUNES, M. R. S., MARTINELLI, M., PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO (acac)₂/TBHP. **Química Nova**, Vol. 31, No. 4, 818-821, 2008.

OLIVEIRA, M. A. L., DO LAGO, C. L., TAVARES, M. F. M., DA SILVA, J. A. F. Análise de ácidos graxos por eletroforese capilar utilizando detecção condutométrica sem contato. **Química Nova**, v. 26, p.821-824, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. Tradução da 4^a edição norte americana. São Paulo, 2012.

PIEREZAN, L.; CABRAL, M. R. P.; NETO, D. M.; STROPA, J. M.; OLIVEIRA, L. C. S.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; SILVA, R. C. L.; SIMIONATTO, E. Composição química e temperatura de cristalização de ésteres obtidos de quatro óleos vegetais extraídos de sementes de plantas do cerrado. **Química nova**. 30. 2015.

PINHEIRO-SANT'ANAA, H. M.; GUINAZIA, M.; OLIVEIRA, D. S.; DELLA LUCIAA, C. M.; REISA, B. L.; BRANDÃO, S. C. C. Method for simultaneous analysis of eight vitamin E isomers in various foods by high performance liquid chromatography and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, 1218, 8496– 8502, 2011.

PINZI, S.; GARCIA, I. L.; GIMENEZ, F. J. L.; CASTRO, M. D. L.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. **Energy & Fuels**. 232325-41, 2009.

PINZI, S.; ROUNCE, P.; HERREROS, J.; TSOLAKIS, A.; PILAR, D. M. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. **Fuel**. 104, (0), 170-82. 2013.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16, 5924–5950, 2012.

QUINTÃO, N. L. M., MEYRE-SILVA, C., SILVA, G. F.; ANTONIALI, C. S.; ROCHA, L. W.; LUCINDA-SILVA, R. M. *Aleurites moluccana* (L.) Willd. leaves: mechanical antinociceptive properties of a standardized dried extract and its chemical markers. **Evidence Based Complementary and Alternative Medicine**. 1-10. 2011.

QUINTÃO, N. L. M.; ANTONIALI, C. S.; SILVA, G. S.; ROCHA, L. W.; SOUZA, M. M.; MALHEIROS, M.; MEYRE-SILVA, S.; SILVA, R. M. L.; BRESOLIN, T. M. B.; FILHO, V.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

C. Aleurites moluccana and its main active ingredient, the flavonoid 2''-O-rhamnosylswertisin, have promising antinociceptive effects in experimental models of hypersensitivity in mice. **Pharmacology, Biochemistry and Behavior**, 102, 302–311, 2012.

RAMALHO, E. F. S. M.; FILHO, J. R. C.; ALBUQUERQUE, A. R.; OLIVEIRA, S. F.; CAVALCANTI. **Fuel**, 93; 601-605, 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química nova**, vol. 29, no. 4, 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; Kucek, K. T.; Domingos, A. K. Wilhelm, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, vol.31, p.27-37, 2003.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUES, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acids composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261-268, 2009.

RESOLUÇÃO 42 ANP de 2014- Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/novembro/ranp%2042%20-%202004.xml. Acessado em 13/01/2015 as 00/37 min.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química nova**, 2007, 30, 1374-1380.

RODRIGUES, J. A.; CARDOSO, F. P.; LACHTER, E. R.; ESTEVÃO, L. R. M.; LIMA, E.; NASCIMENTO, R. S. V. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. **JAOCs**, 83, 353-357, 2006.

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16, 6:3680–9, 2012.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. Tese de doutorado. João Pessoa: UFPB, 2008.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. **Fuel**, 86(10-11):1365–71, 2007.

SCHWAB, A. W.; BAGBY M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, 66: 1372–8, 1987.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

SHARMA, B.K.; STIPANOVIC, A.J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, **Thermochim. Acta**, 402, 1–18, 2003.

SILES, L.; CELA, J.; MUNNÉ-BOSCH, S. Vitamin E analyses in seeds reveal a dominant presence of tocotrienols over tocopherols in the Arecaceae family. **Phytochemistry**, 95, 207-214. 2013.

SILITONGA, A. S.; ATABANI, A. E.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.;BADRUDDIN, I. A.; MEKHILEF, S. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15 (8):3733–56, 2011.

SILITONGA, A. S.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; CHONG, W. T.; BOOSROH, M. H. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 22, 346–360, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**, Ed.6, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SINGH SP, SINGH D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14(1):200–16, 2010.

SULISTYO, H. SUPRIHASTUTI, RAHAYU S, WINOTO G, SUARDJAJA IM. Biodiesel production from high iodine number candle nut oil. **World Academic Science, Engineering and Technology**. 48. 2008.

TORRES, J. E.; JERMAN, M. S.; GREGORC, A.; LISEC, I.; DORA, M.P.; KEGL, B. Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends. **Fuel**; 90(2): 795–802. 2011.

VÉRAS, G.; BRITO, A. L. B.; SILVA, A. C.; SILVA, P. COSTA, G. B.; FÉLIX, L. C. M.; FERNANDES, D. D. S.; FONTES, M. M. Classificação de biodiesel na região do visível. **Química Nova**, Vol. 35, No. 2, 315-318, 2012.

WALTON J. The fuel possibilities of vegetable oils. **Gas Oil Power**; 33: 167–8, 1938.

WIGGERS, V. R.; ZONTA, G.R.; FRANÇA, A.P.; SCHARF, D.R.; SIMIONATTO, E.L.; ENDER, L.; MEIER, H.F. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. **Fuel**, 2012.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

YAAKOB Z, MOHAMMAD M, ALHERBAWI M, ALAM Z, SOPIAN K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 18 (0):184–93. 2013.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI, S. K.; AKBAR, P. M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 35, 136–153. 2014.

ZHAO, H.; ZHANG, J.; SUN, X.S.; HUA, D. H. Syntheses and properties of crosslinked polymers from functionalized triglycerides. **J. Appl. Polym. Sci.** 110, 647–656. 2008.

ZULETA, E. C.; RIOS, L. A.; BENJUMEA, P. N. Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**. 102, 96–101. 2012.