



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TATHILENE BEZERRA MOTA GOMES ARRUDA

**BIODIESEL: ESTUDOS SOBRE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES UTILIZANDO OLEAGINOSAS DO NORDESTE BRASILEIRO**

FORTALEZA

2018

TATHILENE BEZERRA MOTA GOMES ARRUDA

BIODIESEL: ESTUDOS SOBRE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
UTILIZANDO OLEAGINOSAS DO NORDESTE BRASILEIRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química. Área de Concentração: Química.

Orientadora: Prof. Dra. Nágila Maria Pontes
Silva Ricardo

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A819b Arruda, Tathilene Bezerra Mota Gomes.
Biodiesel: estudos sobre produção, caracterização e aplicações utilizando oleaginosas do Nordeste Brasileiro / Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda. – 2018.
80 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

1. Biodiesel. 2. Gergelim. 3. Moringa. 4. Pequi. 5. Querosene de aviação. I. Título.

CDD 540

TATHILENE BEZERRA MOTA GOMES ARRUDA

BIODIESEL: ESTUDOS SOBRE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
UTILIZANDO OLEAGINOSAS DO NORDESTE BRASILEIRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de Concentração: Química.

Aprovada em 17/08/2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. D. Sc. Nágila Maria Pontes Silva (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. D. Sc. Maria Alexandra de Sousa Rios (Examinadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. D. Sc. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil (Examinadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. D. Sc. Celio Loureiro Cavalcante Jr (Examinador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. D. Sc. Geraldo Eduardo da Luz Júnior (Examinador)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

E a história se repete, mas diferente: para o Eduardo e as minhas três Marias, com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço neste trabalho a Deus e a Nossa Senhora das Cabeças, cuja proteção nunca me faltou e nem há de faltar nos projetos futuros.

Às minhas princesas, a minha constelação particular, meu jardim de rosas, minhas três Marias: Maria Eloisa, Maria Valquiria e Maria do Carmo, cuja existência me faz ser querer sempre melhor e que um dia elas possam me ver como exemplo.

À minha família, em especial meus pais Victor e Zumarleide, de quem herdei muito do que sou e que a minha gratidão jamais será suficiente. E aos meus irmãos Pedro e Lena, pois parte do que somos se deve aos irmãos que temos.

Às minhas cunhadas Mazé, Rosa, Rose e Eliete e a Sandra, que assim como no mestrado se fizeram presente na vida das minhas filhas nos momentos em que precisei me ausentar e que por elas tem amor e zelo de mãe.

À professora Nágila, pela orientação dentro e fora do laboratório, por ser exemplo de que é possível ser mãe e ser uma excelente pesquisadora nesses tempos tão difíceis para pesquisa e para a maternidade.

Aos colegas de laboratório, em especial ao meu compadre David e ao Elano e os que chegaram por último, mas que mostraram que vieram para somar como o Pedro e o Lucas, surpresas boas do IFCE.

E finalmente, agradeço aquele a quem jamais terei palavras suficientes para agradecer, aquele que não podia me dar o céu, mas deu seu jeito de me dar uma constelação com três Marias mais bonita do aquela que tem no céu, só pra mim, o meu marido Francisco Eduardo, exemplo de filho, exemplo de irmão, exemplo de pai e cujo suor e motivação também estão presentes neste trabalho. Casal que pesquisa unido permanece unido.

E aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho, no meu coração tem minha eterna gratidão e o meu muito obrigada.

A maternidade é única para cada mãe, mas isso não quer dizer que seja fácil, na verdade ela é uma grande loucura, a única diferença é que algumas mães escondem melhor que as outras.

(Roberta Duarte)

RESUMO

Neste trabalho são mostrados resultados de pesquisas com biodiesel, tendo sido utilizadas como matéria-prima o óleo de gergelim (*Sesamum indicum*), óleo de moringa (*Moringa oleífera*), óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis*) bem como óleo residual de fritura utilizando transesterificação catalítica homogênea básica. Os biodieseis metílico e etílico obtidos a partir do óleo de gergelim mostraram propriedades físico-químicas como de índice de acidez, viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C dentro das normas exigidas pela ANP. A reação de transesterificação foi confirmada por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono e os dados termogravimétricos permitiram a determinação do valor de energia de ativação para a degradação em única etapa do biodiesel com valor de $67,54 \pm 0,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o biodiesel metílico de gergelim e $66,74 \pm 0,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o biodiesel etílico. Já o biodiesel etílico de moringa foi adicionado ao biodiesel etílico a partir do óleo residual de fritura nas proporções de 10 e 20% em volume e o estudo termogravimétrico mostrou que as o biodiesel de fritura teve sua temperatura inicial de degradação aumentada em aproximadamente 10 °C após adição do biodiesel de moringa. Seguiu-se um estudo de condições de estocagem através de ensaios sistêmicos de índice de acidez das amostras, tendo sido mais impactadas as amostras que continha biodiesel de fritura na mistura, enquanto que o biodiesel de moringa manteve índice de acidez dentro da norma quando armazenado em temperatura ambiente (25-30 °C) e não exposto a luz solar. As amostras que continham diesel mantiveram valores dentro da norma. Já o comportamento de blendas entre biodiesel e querosene de aviação do tipo Jet A1 foi realizado utilizando além do biodiesel de gergelim o biodiesel obtido pela transesterificação do óleo de pequi. Foram utilizadas proporções de 1, 3 e 5% de biodiesel adicionado ao querosene de aviação. Assim como para o gergelim, a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o pequi confirmou o sucesso da reação. As propriedades físico-químicas como viscosidade cinemática a -20 °C, massa específica a 20 °C e ponto de fulgor das blendas estiveram dentro das normas da ANP para combustível tipo Jet A1. As curvas termogravimétricas das blendas que continham biodiesel de pequi diferiram da amostra de Jet A1 puro, enquanto que mesmo na proporção de 5%, a blenda contendo 5% de biodiesel de gergelim mostrou comportamento termogravimétrico virtualmente igual à amostra de Jet A1.

Palavras-chaves: Biodiesel. Gergelim. Moringa. Pequi. Querosene de aviação.

ABSTRACT

This work describes the use of sesame (*Sesamum indicum*), moringa (*Moringa oleifera*), pequi (*Caryocar brasiliensis*) and waste cooking oil (WCO) as raw material for production of biodiesel through homogeneous basic catalysis. Studies about applications as blend to mineral diesel and additive to aviation kerosene were conducted. Methyl and ethyl biodiesel of sesame showed physic-chemic properties as acid value, kinematic viscosity at 40 °C and specific mass at 20 °C under ANP standards. Transesterification reaction was confirmed through Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen and Carbon spectroscopy. Thermogravimetric data allowed the determination of activation energy of the biodiesel, the values found were $67.54 \pm 0.84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for sesame methyl biodiesel and $66.74 \pm 0.75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for ethyl biodiesel. Moringa ethyl biodiesel was added to WCO biodiesel using 10 and 20% v/v. Thermogravimetric analysis showed the improvement of the WCO biodiesel when moringa biodiesel was added once initial degradation temperature was increased around 10 °C. After this, a systemic study was conducted and storage conditions were evaluated through determination of acid value. The study showed the samples that contained WCO biodiesel as the most impacted with acid values increase while samples that contained mineral diesel did not suffer considerable alteration. Moringa biodiesel kept acid value under ASTM and ANP standards when storage under temperature room (25-30 °C) and not exposed to solar light. For the study of the behavior of the blends between biodiesel and aviation kerosene Jet A1, it was utilized sesame and pequi methyl biodiesel. It was used 1, 3 and 5% of biodiesel added to aviation kerosene. As sesame biodiesel, transesterification of pequi oil was confirmed through ^1H NMR. Physical-chemical properties as kinematic viscosity at -20 °C, specific mass at 20 °C and flash point of the samples were in accordance with international and national parameter for aviation kerosene Jet A1. The thermogravimetric curves of the blends that contained pequi biodiesel showed temperature range lower than curve for aviation kerosene pure while blends with sesame biodiesel showed similar thermogravimetric behavior for all proportions evaluated in the study.

Keywords: Biodiesel. Sesame. Moringa. Pequi. Aviation Kerosene.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	fator pré-exponencial
AK	Querosene de aviação do tipo Jet A1 puro
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BEF	Biodiesel etílico de óleo residual de fritura
BEM	Biodiesel etílico de óleo de moringa
BFM10	Blenda entre biodieseis de óleo residual de fritura e moringa com 90% de BEF e 10% de BEM
BFM20	Blenda entre biodieseis de óleo residual de fritura e moringa com 80% de BEF e 20% de BEM
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CG	Cromatografia gasosa
CR	Método de análise cinética proposto por Coats-Redfern
DTG	Termogravimetria derivada
<i>E_a</i>	Energia de ativação
EM	Espectrometria de massa
IV-TF	Infravermelho acoplado à transformada de Fourier
KP1	Querosene de aviação contendo 1% em volume de biodiesel de pequi
KP3	Querosene de aviação contendo 3% em volume de biodiesel de pequi
KP5	Querosene de aviação contendo 5% em volume de biodiesel de pequi
KS1	Querosene de aviação contendo 1% em volume de biodiesel de gergelim
KS3	Querosene de aviação contendo 3% em volume de biodiesel de gergelim
KS5	Querosene de aviação contendo 5% em volume de biodiesel de gergelim
LABPIM	Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais

MD	Método de análise cinética proposto por Madhusudanan
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SEB	Biodiesel etílico de gergelim
SMB	Biodiesel metílico de gergelim
SO	Óleo de gergelim
ST	Método de análise cinética proposto por Starink
α	Conversão
β	Taxa de aquecimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Evolução da adição de biodiesel ao diesel no Brasil	17
Figura 2 –	Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.....	18
Figura 3 –	Cartograma com capacidade nominal produção de biodiesel (B100) segundo grandes regiões (mil m ³ /ano) em 2017.....	18
Figura 4 –	Mecanismo para produção de biodiesel utilizando catálise ácida.....	20
Figura 5 –	Mecanismo para produção de biodiesel utilizando catálise básica.....	20
Figura 6 –	Número de publicações com o tema biodiesel por ano.....	22
Figura 7 –	Estrutura química da sesamina (1), sesamolina (2) e do sesamol (3)..	27
Figura 8 –	Extração do óleo de gergelim utilizando filtro prensa.....	29
Figura 9 –	RMN ¹ H do óleo de gergelim (SO).....	32
Figura 10 –	RMN ¹³ C do óleo de gergelim (SO).....	32
Figura 11 –	RMN ¹ H do biodiesel metílico de gergelim (SMB).....	33
Figura 12 –	RMN ¹³ C do biodiesel metílico de gergelim (SMB).....	34
Figura 13 –	RMN ¹ H do biodiesel etílico de gergelim (SEB).....	35
Figura 14 –	RMN ¹³ C do biodiesel etílico de gergelim (SEB).....	35
Figura 15 –	Curvas TG/DTG para (A) óleo de gergelim - SO, (B) biodiesel metílico - SMB e (C) biodiesel etílico – SEB.....	37
Figura 16 –	Frutos de moringa após beneficiamento.....	47
Figura 17 –	Curvas termogravimétricas para (A) BEF, (B) BFM10, (C) BFM20 e (D) BEM.....	50
Figura 18 –	Índice de acidez das amostras quando armazenadas em estufa a 60°C.....	53
Figura 19 –	Índice de acidez das amostras quando armazenadas à temperatura ambiente e exposta à luz visível.....	53
Figura 20 –	Índice de acidez das amostras quando armazenadas à temperatura ambiente e não exposta à luz visível.....	54
Figura 21 –	Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o biodiesel de gergelim (a) e para o biodiesel de pequi (b).....	62
Figura 22 –	Curva Rancimat para o biodiesel de gergelim.....	65
Figura 23 –	Curva Rancimat para o biodiesel de pequi.....	65

Figura 24 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 1% de biodiesel.....	66
Figura 25 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 3% de biodiesel.....	66
Figura 26 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 5% de biodiesel.....	67
Figura 27 – Gráfico de Pareto para a diferença entre a temperatura de pico observada para o Jet A1 e para as blendas.....	68
Figura 28 – Gráfico de Pareto para a diferença entre a temperatura de fim do evento térmico observada para o Jet A1 e para as blendas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas do óleo de gergelim e seus biodieseis..	31
Tabela 2 –	Ácidos graxos que compõem o óleo de gergelim.....	31
Tabela 3 –	Dados termogravimétricos representativos para o óleo e biodieseis de gergelim.....	36
Tabela 4 –	Dados cinéticos obtidos pela utilização dos métodos Coats-Redfern (CR), Madhusudanan (MD), Tang (TG) e Starink (ST).....	40
Tabela 5 –	Conversão do biodiesel etílico de fritura (BEF) e do biodiesel etílico de moringa (BEM).....	50
Tabela 6 –	Temperatura inicial (T_{onset}) e de pico (T_{pico}) das amostras de biodiesel e suas blendas.....	51
Tabela 7 –	Energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) das amostras de biodiesel utilizando os métodos propostos por Coats-Redfern e Madhusudanan.....	52
Tabela 8 –	Ácidos graxos que compõem o óleo de gergelim e pequi.....	62
Tabela 9 –	Propriedades físico-químicas avaliadas para as blendas.....	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE GERGELIM (<i>Sesamum indicum</i>) – UMA ALTERNATIVA PARA O NORDESTE BRASILEIRO.....	26
4	BLENDAS DE DIESEL E BIODIESEL DE RESÍDUO DO ÓLEO DE FRITURA E DE MORINGA (<i>Moringa oleífera</i> LAM): ANÁLISES CINÉTICA E TÉRMICA E MONITORAMENTO DURANTE ESTOCAGEM.....	44
5	BIODIESEL DE GERGELIM E PEQUI COMO POSSÍVEIS ADITIVOS AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO TIPO JET A1: ESTUDO SOBRE COMPORTAMENTO TERMOGRAVIMÉTRICO E IMPACTO EM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	58
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

Vivemos em um mundo em que a utilização racional dos nossos recursos naturais se faz cada vez mais necessário. Do ponto de vista energético, um combustível de caráter renovável e que além de ecologicamente corretos sejam também economicamente viáveis é cada vez mais importantes. Sendo esta uma das principais motivações para condução deste estudo, neste trabalho são descritas a obtenção dos biodieseis de variadas fontes oleaginosas oriundas da região Nordeste Brasileira e sua aplicação quanto recurso energético.

Lançando mão da catálise homogênea básica, foram produzidos biodieseis de três oleaginosas: gergelim (*Sesamum indicum*), moringa (*Moringa oleifera*), pequi (*Caryocar brasiliensis*). Também foi utilizado o resíduo de óleo de fritura para produção de biodiesel.

Estes biodieseis tiveram sua caracterização de propriedades físico-químicas como índice de acidez, viscosidade a 40 °C e massa específica a 20 °C determinadas e avaliadas o seu enquadramento com padrões nacionais e internacionais para biodiesel. Técnicas cromatográficas como cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, espectroscópicas como ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono bem como análise termogravimétrica e oxidativa também foram utilizadas para obtenção do máximo de informações a respeito dos biodieseis produzidos neste estudo.

Os resultados obtidos permitiram a publicação de dois trabalhos: o primeiro trabalho descreveu a obtenção e caracterização dos biodieseis etílico e metílico de gergelim e o segundo trabalho relatou a utilização do biodiesel de moringa como melhorador da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de fritura e utilização destes como aditivos ao diesel mineral. Terceiro trabalho ainda não publicado, mas concluído para submissão, descreve os impactos da adição dos biodieseis de gergelim e pequi ao querosene de aviação do tipo Jet A1 em propriedades físico-químicas e na estabilidade térmica.

Deste modo, é esperado que este trabalho contribua com o conhecimento já existente sobre biodieseis quanto recurso energético viável, bem como com o reconhecimento do potencial energético da região Nordeste Brasileira, ao utilizar oleaginosas que não são tradicionalmente utilizadas para este fim, mas que mostram potencial para tanto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

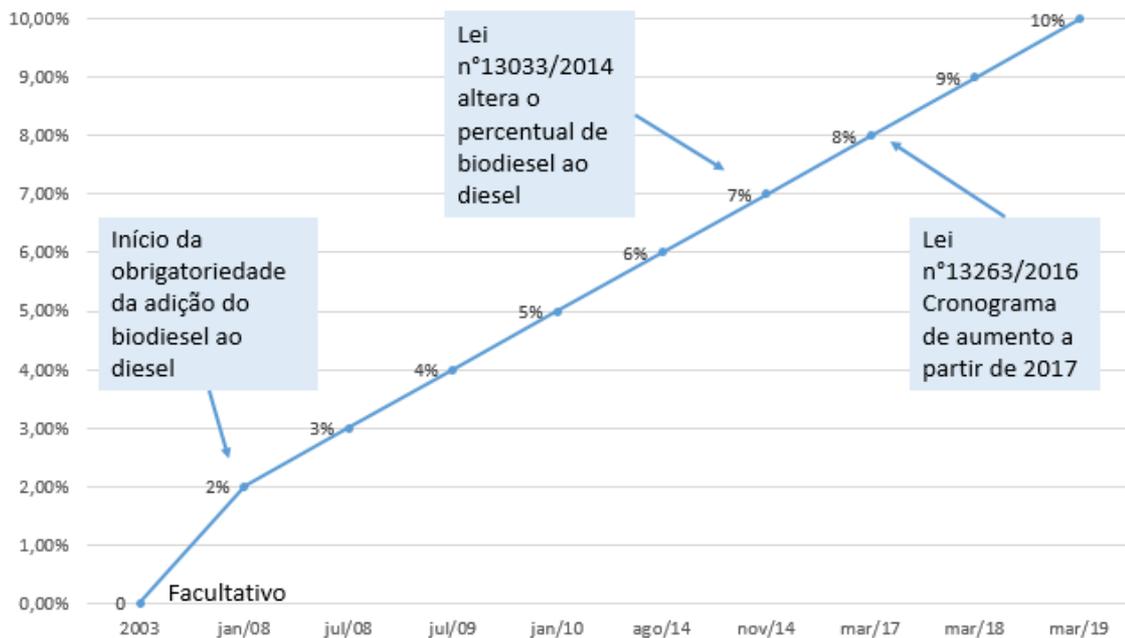
O biodiesel no Brasil

Em junho de 2012, realizou no Brasil a conferência das Nações Unidas para o desenvolvimento sustentável, a RIO +20 (ONU, 2012). Nesta reunião, um dos aspectos abordados reflete uma preocupação observada mundialmente: o desenvolvimento econômico no combate à erradicação da pobreza aliada ao respeito e proteção ao meio ambiente. Em síntese, processos e produtos que tenham como único objetivo o lucro não são mais tolerados. Neste contexto, o biodiesel como combustível se apresenta como produto limpo e de processo sustentável.

A introdução do biodiesel à matriz energética brasileira acompanhou a tendência mundial na busca por soluções alternativas ao petróleo, tendo os primeiros estudos para este fim iniciados em 2003 com a criação da Comissão Interministerial do Biodiesel e do Grupo Gestor pelo governo federal. De acordo com dados da ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, o Brasil contou com um programa específico de apoio, o PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e desenvolvimento regional (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003). Assim, o biodiesel e sua produção contam hoje com legislação específica que norteiam sua especificação e obrigações quanto ao controle de qualidade (ANP, 2014) bem como quanto sua aplicação ao óleo diesel (ANP, 2016).

A proporção misturada ao diesel é expressa por nomenclatura aceita mundialmente: BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel mineral. Por exemplo, B2, B5, B20 e B50 representam concentrações de 2, 5, 20 e 50% de biodiesel em diesel, respectivamente (DATTA e MANDAL, 2016; ANP, 2016). Para a formulação B5, o biodiesel é considerado um aditivo ao diesel e na proporção B2 é mais especificamente um aditivo de lubricidade. A Figura 1 mostra a evolução da adição de biodiesel ao diesel mineral no Brasil. A adição de biodiesel ao diesel mineral no Brasil iniciou no ano de 2004 em caráter experimental, partindo de 2% e com aumento gradativo. Recente alteração na regulamentação do uso do biodiesel no Brasil, a lei 13.263/2016 prevê que até 2019 o biodiesel esteja adicionado ao diesel na proporção de 10%.

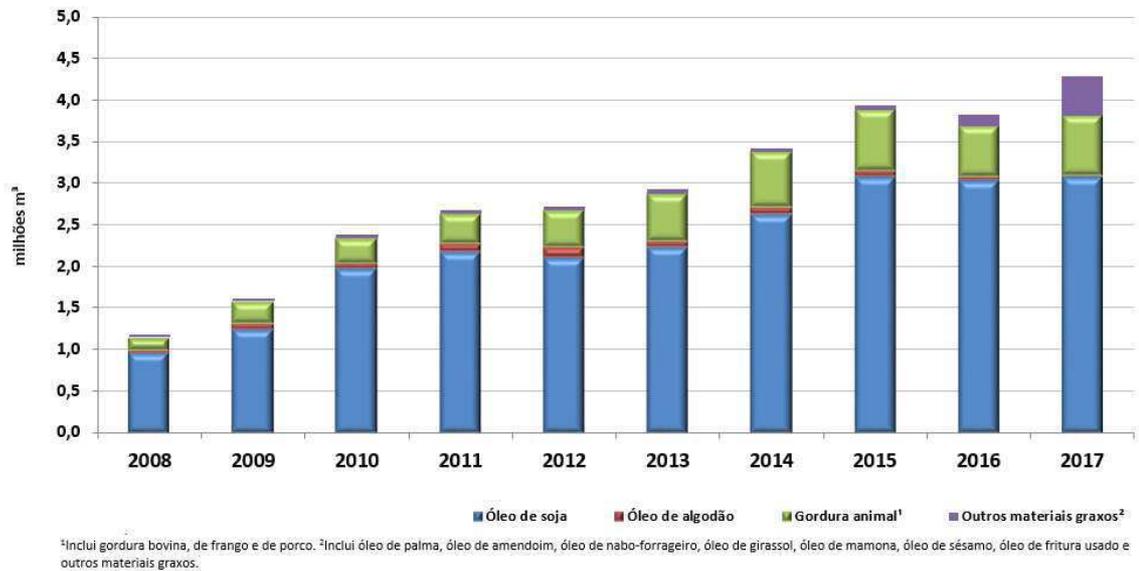
Figura 1 – Evolução da adição de biodiesel ao diesel no Brasil



Fonte – Dados retirados de <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel> e organizados pela autora.

A despeito de toda a diversidade de oleaginosas não comestíveis disponíveis no país, segundo dados da ANP (ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2018), as matérias-primas que se destacam no Brasil para a produção de biodiesel são o óleo de soja e a gordura bovina (Figura 2). Quando comparadas as regiões brasileiras, ainda segundo dados da ANP, a região Centro-Oeste desponta como a principal produtora de biodiesel no Brasil (42,2% da produção nacional), seguida da região Sul (41,1% da produção nacional). Quando avaliados por estados, Rio Grande do Sul e Mato Grosso são os maiores produtores, respondendo por 26,5% e 21,1% da produção nacional de biodiesel (ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2018). Vale ainda ressaltar que a capacidade nominal de produção de biodiesel autorizada pela ANP é muito além do que efetivamente é produzido no Brasil (Figura 3).

Figura 2 – Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.



Fonte – ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2018.

Figura 3 – Cartograma com capacidade nominal produção de biodiesel (B100) segundo grandes regiões (mil m³/ano) em 2017.



Fonte - ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2018.

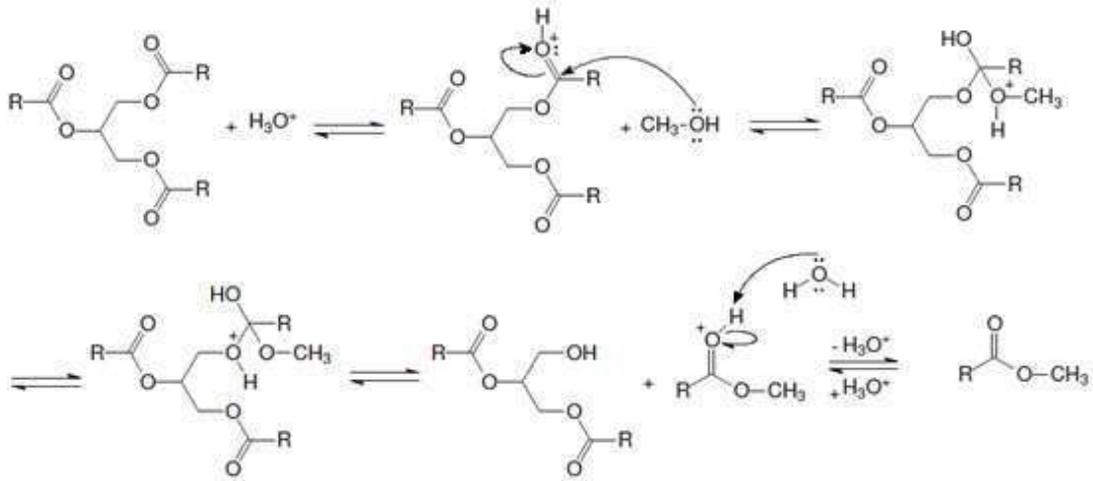
O biodiesel como pesquisa científica

O termo biodiesel é utilizado para se referir a mistura de ésteres obtidos pela transesterificação de gorduras animais e/ou óleos vegetais com álcoois de cadeia curta. Sua produção depende de alguns parâmetros como o conteúdo de ácidos graxos livres, tipo de álcool empregado na reação, catalisador, tempo e temperatura de reação (VERMA e SHARMA(1), 2016; VERMA e SHARMA(2), 2016; PANNEERSELVAM *et al.*, 2015; SILITONGA *et al.*, 2015).

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para obtenção de biodiesel, sendo as mais comuns a catálise homogênea ácida (Figura 4) ou básica (Figuras 5) cujos mecanismos encontram-se bastante elucidados pela literatura e tratada como homogênea uma vez que o meio reacional possui uma única fase. A catálise homogênea básica é preferencialmente utilizada por proporcionar altas conversões além da possibilidade de condução da reação em temperatura ambiente (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009;). Catalisadores mais baratos do que os utilizados em outros tipos de catálise fazem da catálise homogênea básica uma opção atrativa (TARIQ, ALI e KHALID, 2012). Como exemplo de catalisadores básicos mais comumente utilizados tem-se o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e o metóxido de sódio.

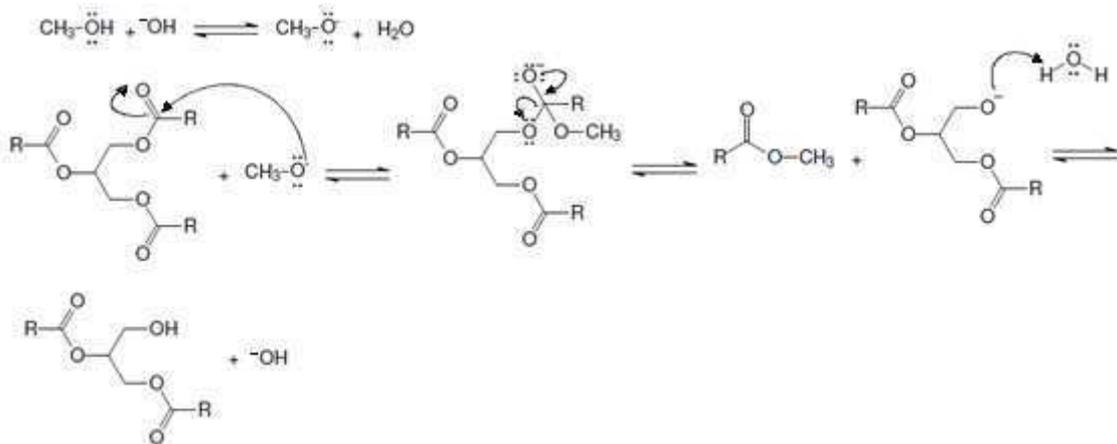
A catálise homogênea ácida, por sua vez, permite que o material possa ser esterificado/transesterificado sem um pré tratamento para diminuição de acidez do material de partida (DHAWANE *et al.*, 2018; KARMAKAR, DHAWANE e HALDER, 2018) sendo esta uma de suas grandes vantagens frente a catálise homogênea básica. Assim, a utilização de catalisadores ácidos permite que se realize reações de esterificação/transesterificação sem o inconveniente da formação de sabões (sapofinicação) do material observada na catálise básica (GEBREMARIAM e MARCHETTI (1), 2018). Os catalisadores ácidos mais utilizados em catálise homogênea são o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e o ácido clorídrico (SU, 2013).

Figura 4 – Mecanismo para produção de biodiesel utilizando catálise ácida.



Fonte – John McMurry, Organic Chemistry 8th edition, 2012.

Figura 5 – Mecanismo para produção de biodiesel utilizando catálise básica.



Fonte – LAM, LEE e MOHAMED, 2010.

Como alternativa a inconvenientes observados na catálise homogênea como não possibilidade de reaproveitamento do catalisador além da dificuldade de eliminação do resíduo aquoso gerado no processo de lavagem para purificação do biodiesel (GULDHE *et al.*, 2017), podem ser encontrados estudos de desenvolvimento de catalisadores heterogêneos cuja pesquisa possui especial relevância (GURUNATHAN e RAVI, 2015; GOMES FILHO *et*

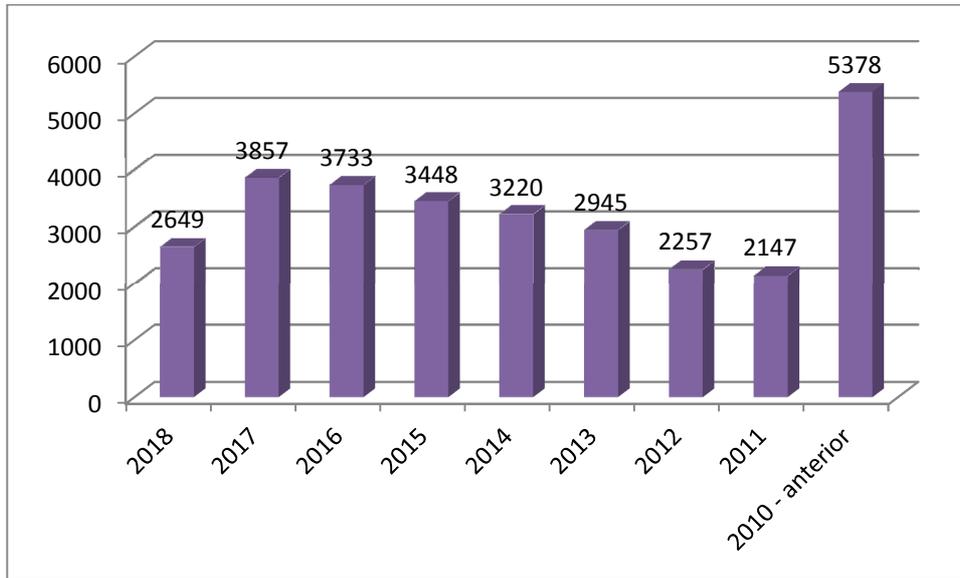
al., 2015; WANG *et al.*, 2015). Estas pesquisas buscam catalisadores que além de propiciar alto rendimento sejam baratos e que possuam vida útil apreciável.

Adicionalmente a estas técnicas, a utilização de enzimas é bastante estudada (KUO, SHAW e LEE, 2015; ADEWALE, VITHANAGE e CHRISTOPHER, 2017) e representam os esforços em pesquisa para melhora da produção de biodiesel e de suas propriedades como combustível. Diferentes lipases comerciais como o Novozym são utilizadas para produção de biodiesel (TIAN *et al.*, 2018; HAMA, NODA e KONDO, 2018). Quando imobilizadas permitem a reutilização do catalisador, que a reação seja contínua, e que sejam usadas matérias-primas pouco usuais como algas e resíduos de esgoto além de gerar menos água residual, tornando o processo de produção de biodiesel ainda mais sustentável (GULDHE *et al.*, 2015).

A versatilidade na produção de biodiesel também pode ser observada na grande quantidade de matérias primas utilizadas na produção de biodiesel. A produção de biodiesel no tocante à matéria-prima se divide em gerações, a primeira correspondendo às fontes oleaginosas comestíveis, a segunda às fontes oleaginosas não comestíveis e a terceira e mais recente compreende a utilização de algas e materiais residuais (SONG *et al.*, 2016; AZAD *et al.*, 2016; VERMA e SHARMA(1), 2016; VERMA e SHARMA(2), 2016; KAKATI e GOGOI, 2016; GUPTA, SHASTRI e BHARTIYA, 2016). Ainda hoje fontes oleaginosas de primeira geração são as mais utilizadas na produção de biodiesel em larga escala.

O assunto biodiesel possui grande número de publicações no meio científico (Figura 6). Porém, ainda somos reféns de combustíveis fósseis, reconhecidamente poluidores e de origem não-renovável. Além das pesquisas com desenvolvimento de catalisadores e prospecção de novas fontes oleaginosas que possam ser utilizadas como matéria prima para produção de biodiesel, pesquisas que avaliam aspectos econômicos e/ou ambientais na utilização do biodiesel mostram a preocupação com a utilização responsável de recursos naturais ao indicarem o biodiesel combustível limpo e viável (GEBREMARIAM e MARCHETTI (2), 2018; CHEN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018). Assim, os resultados apresentados nesta pesquisa se encontram fundamentados e com motivação notadamente atual.

Figura 6 – Número de publicações com o tema biodiesel por ano.



Fonte – *Science Direct* (pesquisa realizada pela autora em 08/06/18).

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014. Resolução ANP N°45

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016. Resolução ANP N°30

ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – 2018. Disponível em: www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018

ADEWALE, P., VITHANAGE, L. N., CHRISTOPHER, L. **Optimization of enzyme-catalyzed biodiesel production from crude tall oil using Taguchi method.** 2017. *Energy, Conversion and Management*. 154: 81-91.

AZAD, A. K., RASUL, M. G., KHAN, M. M. K., SHARMA, S. C., MOFIJUR, M., BHUIYA, M. M. K. **Prospects, feedstocks and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: a nonedible oil sources in Australia.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 61:302-318.

CHEN, H., XIE, B., MA, J., CHEN, Y. **NO_x emissions of biodiesel compared to diesel: higher or lower?** 2018. *Applied Thermal Engineering*. 137:584-593

DATTA, A., MANDAL, B. K. **A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 57:799-821

DHAWANE, S. H., KARMAKAR, B., GHOSH, S., HALDER, G. **Parametric optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach.** 2018. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6:3971-3980

GEBREMARIAM, S. N., MARCHETTI, J. M. (1) **Economics of biodiesel production: review.** 2018. *Energy Conversion and Management*. 168:74-84

GEBREMARIAM, S. N., MARCHETTI, J. M. (2) **Techno-economic feasibility of producing biodiesel from acidic oil using sulfuric acid and calcium oxide as catalyst.** 2018. *Energy Conversion and Management*. 171:1712-1720

GEORGOGIANNI, K.G., KATSOULIDIS, A. K., POMONIS, P. J., MANOS, G., KONTOMINAS, M. G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis.** 2009. *Fuel Processing Technology*. 90:1016-1022

GOMES FILHO, J. C., PEITER, A. S., PIMENTEL, W. R. O., SOLETTI, J. I., CARVALHO, S. H. V, MEILI, L. **Biodiesel production from Sterculia striata oil by ethyl transesterification method.** 2015. *Industrial Crops and Products*. 74:767-772
GULDHE, A., SINGH, B., MUTANDA, T., PERMAUL, K., BUX, F. **Advances in synthesis**

of biodiesel via enzyme catalysis: novel and sustainable energy approaches. 2015. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 41:1447-1464

GULDHE, A., SINGH, P., ANSARI, F. A., SINGH, B., BUX, F. **Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalyst.** 2017. Fuel. 187:108-188

GUPTA, S. S., SHASTRI, Y. BHARTIYA, S. **Model-based optimisation of biodiesel production from microalgae.** 2016. Computers and Chemical Engineering. 89:222-249.

GURUNATHAN, B., RAVI, A. **Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst.** 2015. Bioresource Technology. 190:424–428

HAMA, S., NODA, H., KONDO, A. **How lipase technology contributes to evolution of biodiesel production using multiples feedstocks.** 2018. Current Opinion in Biotechnology. 50:57-64

KAKATI, J., GOGOI, T. K. **Biodiesel production from Kutkura (*Meyna spinosa* Roxb. Ex.) fruit seed oil: its characterization and engine performance evaluation with 10% and 20% blends.** 2016. Energy Conversion and Management. 121:152-161

KARMAKAR, B., DHAWANE, S. H., HALDER, G. **Optimization of biodiesel production from castor oil by Taguchi design.** 2018. Journal of Environmental Chemical Engineering. 6:2684-2695

KUO, T.C., SHAW, J.F., LEE, G.C. **Conversion of crude *Jatropha curcas* seed oil into biodiesel using liquid recombinant *Candida rugosa* lipase isozymes.** 2015. Bioresource Technology. 192:54–59

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acids oils (waste cooking oil) to biodiesel: a review.** 2010. Biotechnology Advances. 28: 500-518

LI, H., YANG, W., ZHOU, D., YU, W. **Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine.** 2018. Applied Thermal Engineering. 137:310-318

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – **Biodiesel, the new fuel from Brazil.** 2003. National Biodiesel Production and Use Program. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html Acesso em 30/11/2016

ONU – Organização das Nações Unidas – Rio +20 **The future we want.** 2012. Documento A/CONF.216/L.1

PANNEERSELVAM, N., MURUGESAN, A., VIJAKAYAKUMAR, C., KUMARAVEL, A., SUBRAMANIAM, D., AVINASH, A. **Effects of injection timing on bio-diesel fuelled engine characteristics - An overview.** 2015. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 50:17–31

SILITONGA, A.S., MASJUKI, H.H., MAHLIA, T.M.I., ONG, H.C., KUSUMO, F., ADITIYA, H.B., GHAZALI, N.N.N. **Schleichera oleosa L oil as feedstock for biodiesel production.** 2015. Fuel 156:63–70

SONG, C., LIU, Q., JI, N., DENG, S., ZHAO, J., LI, S., KITAMURA, Y. **Evaluation of hydrolysis-esterification biodiesel production from wet microalgae.** 2016. Bioresource Technology. 214:747-754

SU, C. **Recoverable and reusable hydrochloric acid used as homogeneous catalyst for biodiesel production.** 2013. Applied Energy. 104:503-509

TARIQ, M., ALI, SABIQ, KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogeneous catalyst, spectroscopy and chromatographic characterization of biodiesel: a review.** 2012. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16:6303-6316

TIAN, X., DAI, L., LIU, D., DU, W. **Improved lipase-catalyzed methanolysis for biodiesel production by combining in-situ removal of by-product glycerol.** 2018. Fuel. 232:45-50

VERMA, P. SHARMA, M. P.(1) **Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation.** 2016. Fuel. 180:164-174

VERMA, P., SHARMA, M. P.(2) **Review of process parameters for biodiesel production from different feedstock.** 2016. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 62:1063-1071

WANG, Y., FANG, Z., ZHANG, F., XUE, B. **One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg-Al hydroalcite nanoparticles.** 2015. Bioresource Technology. 193: 84-89

3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA, ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE GERGELIM (*Sesamum indicum*) – UMA ALTERNATIVA PARA O NORDESTE BRASILEIRO.

RESUMO

Óleo obtido por extração mecânica das sementes de gergelim e biodieseis obtido pela transesterificação deste óleo com álcool metílico e etílico foram analisados utilizando as seguintes técnicas: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C). As sementes foram cultivadas na cidade de Sousa, localizada na região Nordeste Brasileira. O ácido linoleico foi encontrado como componente majoritário do óleo, seguido do ácido oleico. Os espectros de RMN confirmaram o sucesso da reação de obtenção dos biodieseis metílico e etílico. O comportamento térmico do óleo e dos biodieseis foi determinado através de análise termogravimétrica (TG). As curvas TG foram obtidas em três taxas de aquecimento distintas (10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) e atmosfera oxidativa. A decomposição dos biodieseis ocorreu em uma única etapa. Contudo, três etapas foram observadas para o óleo de e que podem ser associadas à evaporação e/ou decomposição das triglicérides. A análise dos dados termogravimétricos permitiu a determinação de parâmetros termodinâmicos como fator pré-exponencial e energia de ativação. A média dos valores de energia de ativação para o biodiesel metílico foi $67.54 \pm 0.84 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ e para o biodiesel etílico $66.74 \pm 0.75 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$.

Palavras chaves: *Sesamum indicum*. Biodiesel. Termogravimetria. Espectroscopia. Cinética.

ABSTRACT

The brute oil obtained by sesame seed mechanical extraction and biodiesel obtained through transesterification with methyl and ethyl alcohol was analyzed by the use of the following techniques: gas chromatography coupled to mass spectrometer (CG/MS) and nuclear magnetic resonance of hydrogen and carbon (NMR ^1H and ^{13}C). The seeds were cultivated in Sousa city, located in the northeast of Brazil. The linoleic acid was found as major component of the oil followed by the oleic acid. The NMR spectra confirm the obtaining of the methyl and ethyl biodiesel. The thermal behavior of the oil and the biodiesel were determined by the

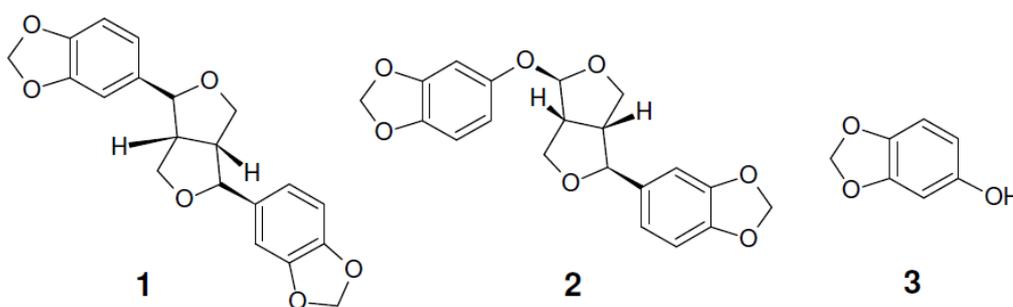
use of thermogravimetric analysis (TG). The TG curves were obtained in three different heat rates (10, 20 e 30 °C.min⁻¹) in oxidative atmosphere. The decomposition of the biodiesels occurred in only one-step. However, three steps were observed for the thermal degradation of the brute oil. These steps can be attributed to evaporation and/or decomposition of the triglycerides. The analysis of the thermogravimetric data allowed the determination of the thermodynamics parameters as pre exponential factor and activation energy. The average value of the energy activation for the methyl biodiesel was 67.54 ± 0.84 KJ.mol⁻¹ and for the ethyl biodiesel was 66.74 ± 0.75 KJ.mol⁻¹.

Keywords: *Sesamum indicum*. Biodiesel. Thermogravimetry. Spectroscopy. Kinetic

Introdução

As variações no preço do petróleo no cenário mundial aliada à redução das reservas de petróleo e a crescente preocupação com questões ambientais fazem do biodiesel uma alternativa ao uso de combustíveis de origem fóssil (GO *et al.*, 2016; SILVA, CARDOSO e PASA, 2016; SERRA e GIL, 2012). Exemplo de oleaginosa com potencial para obtenção de biodiesel, o gergelim (*Sesamum indicum*) pertence à família Pedaliaceae. O óleo extraído das sementes de gergelim é bastante estável devido à presença de substâncias antioxidantes como a sesamina, a seamolina e o sesamol (Figura 3.1), além de fornecer alto rendimento de extração de óleo quando comparada a outras oleaginosas geralmente utilizadas na produção de biodiesel como a soja e o algodão (ROSTAMI *et al.*, 2014; WERE *et al.*, 2006; FARIA *et al.*, 2013; MILAZZO *et al.*, 2013).

Figura 7 – Estrutura química da sesamina (1), sesamolina (2) e do sesamol (3).



Os ácidos graxos majoritários na composição do óleo de gergelim são o ácido linoleico (42.9-54.0%), oleico (31.6-42.0%), palmítico (7.2-9.7%) e ácido esteárico (3.5-5.8%) correspondendo à aproximadamente 98% da composição do óleo (SAYDUT *et al.*, 2008; WERE *et al.*, 2006). De acordo como Saydut e colaboradores (SAYDUT *et al.*, 2008) o óleo de gergelim obtido por extração Soxhlet foi submetido à transesterificação catalítica homogênea básica produzindo biodiesel com propriedades físico-químicas similares ao diesel mineral e com especificações em acordo com a ASTM, o que sugerem sucesso na sua aplicação à produção de biodiesel.

Este trabalho tem por objetivo descrever a obtenção e caracterização do biodiesel metílico e etílico de gergelim utilizando catálise homogênea básica. Neste estudo foram utilizadas sementes de gergelim obtidas no perímetro irrigado de São Gonçalo da cidade de Sousa, Paraíba. Esta região é caracterizada pela ausência de chuvas e clima quente. Através de metodologia de extração mecânica, o óleo de gergelim (SO) foi obtido por extração em filtro prensa das sementes de gergelim e o sucesso da reação de obtenção do biodiesel foi avaliado por RMN ^1H e ^{13}C . Os biodieseis metílico (SMB) e etílico (SEB) tiveram propriedades físico-químicas como índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C determinadas seguindo normas da ASTM e ANP. Os dados termogravimétricos por sua vez foram utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos.

Experimental

Para condução deste estudo, o óleo de gergelim foi obtido através de extração mecânica das sementes cultivadas no Instituto Federal da Paraíba, Campus Sousa (Figura 8).

Figura 8 – Extração do óleo de gergelim utilizando filtro prensa



Fonte: Autor

A reação de transesterificação foi conduzida utilizando as seguintes condições: 1% de hidróxido de potássio como catalisador e 20% de álcool metílico para produção de SMB e 30% de álcool etílico para produção de SEB, todos em relação à massa de óleo empregada no experimento. O catalisador foi previamente solubilizado no álcool mediante agitação contínua. Após, o óleo foi adicionado lentamente ao sistema reacional, mantendo-se a agitação e temperatura ambiente (28-30 °C). O tempo de reação para SMB foi de 1 hora e para SEB de 2 horas. Ao final da reação, a mistura reacional foi transferida para funil de separação, havendo a formação de duas fases, a inferior correspondente à glicerina e a superior correspondente ao biodiesel. Após a separação das fases, o biodiesel resultante foi lavado até completa neutralização da água de lavagem. Por fim, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro e permaneceu em estufa a 105 °C por uma hora para remoção de traços de água.

As principais propriedades físico-químicas foram determinadas utilizando padrões internacionais também adotados pela ANP (ANP, 2014): para a determinação do índice de acidez foi utilizada norma EN-14104, para o índice de iodo foi utilizada norma EN-14111, a viscosidade cinemática a 40°C foi realizada utilizando norma ASTM D445 e a massa específica a 20°C utilizando norma ASTM D1298.

A composição das amostras de biodiesel foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa modelo SHIMADZU QP5050 utilizando coluna DB-1, pressão de injeção de 100 kPa, fluxo total de 50 mL.min⁻¹ e temperatura programada de 50 °C. As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas utilizando aparelho

Bruker® DRX-500 operando em 500 MHz de frequência para o hidrogênio e 125 MHz para o carbono, utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Os dados termogravimétricos foram obtidos utilizando aparelho TGA Q50, modelo V 20 utilizando ar sintético como atmosfera de análise, porta amostra de platina, taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 30-500 °C.

O estudo cinético das amostras de biodiesel foi realizado para o único evento térmico observado no termograma, enquanto que para o óleo o estudo térmico foi realizado para a primeira etapa de degradação observada no termograma sendo utilizados os métodos propostos por Madhusudanan (KRISHNAN, NINAN e MADHUSUDANAN, 1988), Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1963), Tang (WANJUN e DONGHUA, 2009) e Starink (STARINK, 2003).

Resultados e discussão

A despeito da região de clima rigoroso na qual as sementes foram obtidas, o cultivo da semente de gergelim se mostrou muito bem adaptada. O rendimento da extração do óleo utilizando filtro-prensa apresentou rendimento de 37,5% e este valor foi maior do que observado para outras tradicionais fontes de oleaginosas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel como o óleo de soja (25,58%), óleo de girassol (32,2%) e o óleo de algodão (26,7%) (DAGOSTIN, CARPINÉ e CORAZZA, 2015; BAÜMLER, CARRÍN, e CARELLI, 2016; FARIA *et al.*, 2013).

As propriedades físico-químicas do óleo e dos biodieseis foram determinadas em triplicata e os valores médios compilados na Tabela 1. Estes valores estão dentro dos padrões brasileiros para biodiesel (ANP, 2014) que por sua vez concorda com padrões internacionais como ASTM e EN e demonstram a boa qualidade do biodiesel obtido.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do óleo de gergelim e seus biodieseis

	SO	SMB	SEB	ANP
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,97 ± 0,04	0,44 ± 0,05	0,46 ± 0,03	0.50
Índice de iodo (mgI ₂ /g)	45,01 ± 1,02	33,87 ± 1,08	66,60 ± 0,98	-
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	34,58 ± 1,12	5,35 ± 0,61	5,81 ± 0,32	3 – 6
Massa específica a 20 °C (g.cm ⁻³)	0,92 ± 0,01	0,87 ± 0,02	0,90 ± 0,01	0,85 – 0,90

Fonte: Autor.

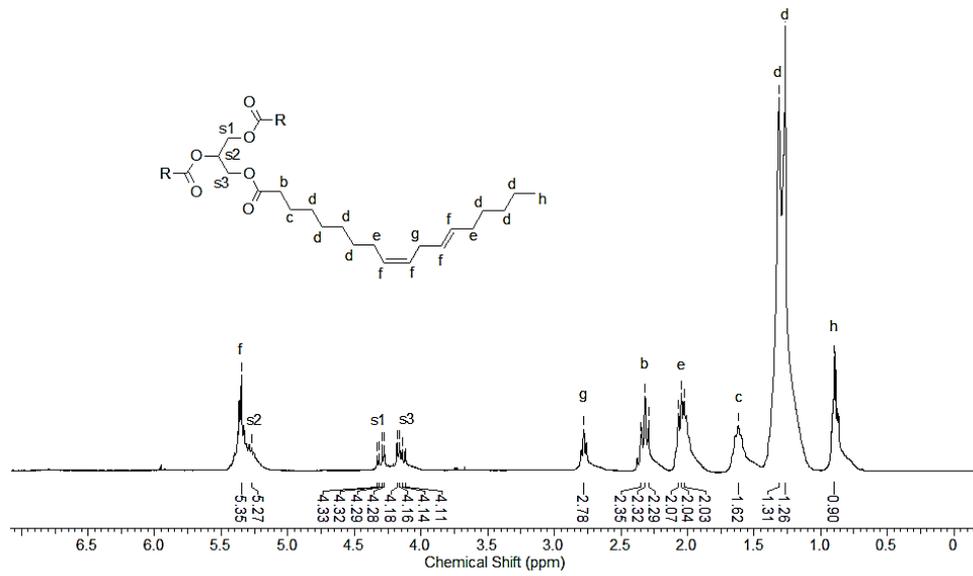
Os ácidos graxos que compõem o óleo de gergelim foram identificados pela análise cromatográfica do biodiesel metílico de gergelim e os compostos majoritários foram compilados na Tabela 2. Os resultados obtidos foram similares a valores encontrados na literatura para outras amostras de gergelim (WERE *et al.*, 2006).

Tabela 2 – Ácidos graxos que compõem o óleo de gergelim

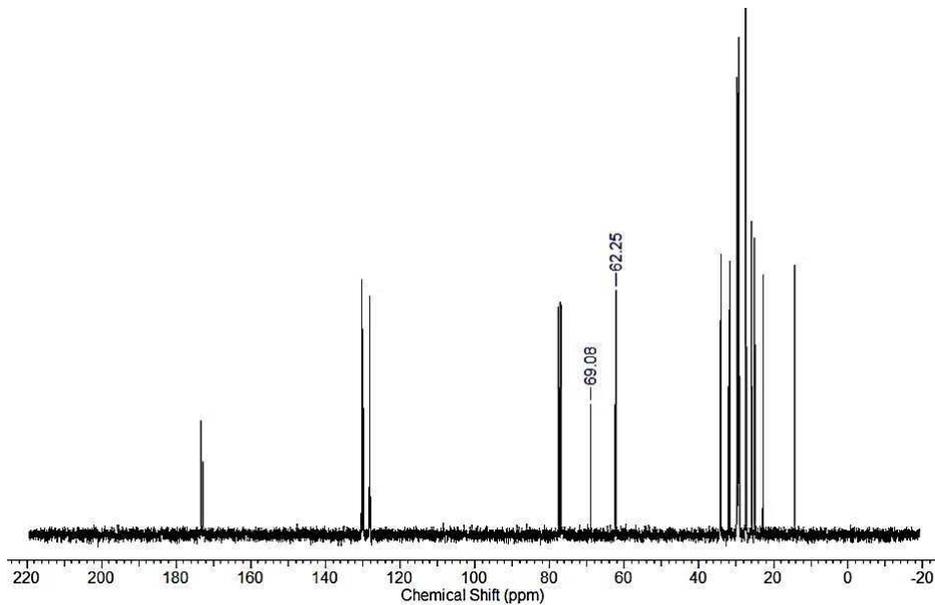
Ácido graxo	Nome comum	Composição relativa (%)
Ácido 9,12-octadecadienóico (18:2)	Linoleico	43,05
Ácido 9-octadecenóico (18:1)	Oleico	36,45
Ácido hexadecanóico (16:0)	Palmitico	11,77
Total		91,27

Fonte: Autor.

Os espectros de RMN ¹H do óleo de gergelim mostraram multiplete entre 4,0 e 4,5 correlacionado aos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo (Figura 9). Dois sinais em 62,25 e 69,08 ppm podem ser observados no espectro de RMN ¹³C do óleo de gergelim e correspondem aos carbonos da estrutura do triglicerídeo. Sinais em 130,2 e 128,1 ppm indicam a presença de insaturações na cadeia de ácido graxo (Figura 10).

Figura 9 – RMN ^1H do óleo de gergelim (SO)

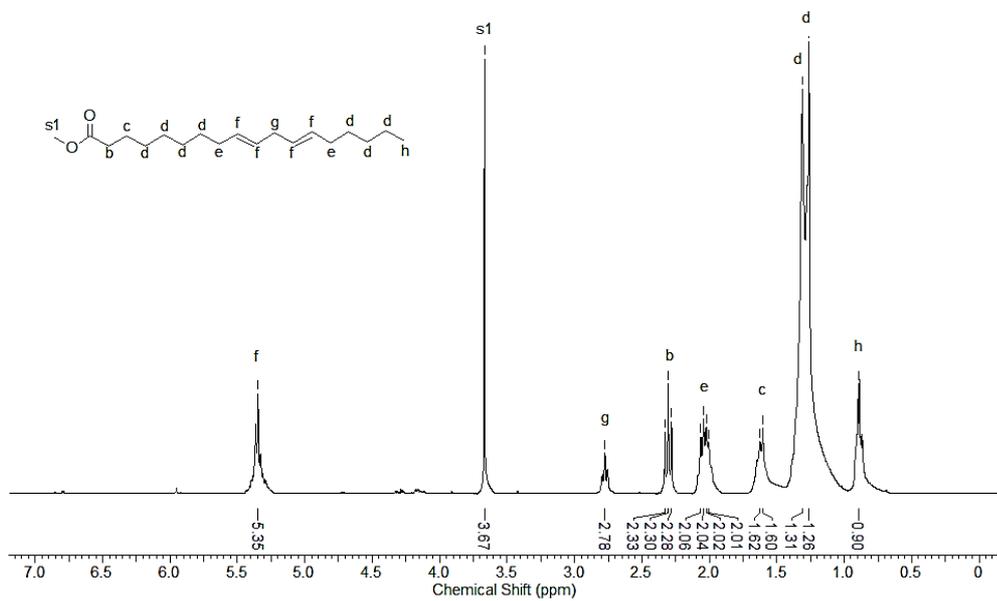
Fonte: Autor

Figura 10 – RMN ^{13}C do óleo de gergelim (SO)

Fonte: Autor

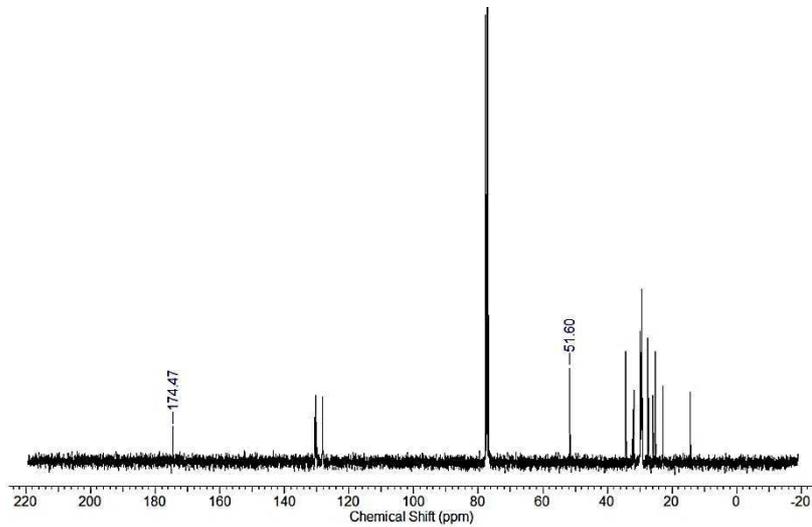
O espectro de RMN ^1H de SMB (Figura 11) mostrou pico em 3,65 ppm referente a hidrogênios do grupamento metóxido do éster metílico que confirma a ocorrência da reação de transesterificação. A ausência de sinais entre 4,0 e 4,5 ppm excluem a presença de glicerol ou óleo não reagido na amostra. Pela análise do espectro de RMN ^{13}C (Figura 12) foram observados sinais em 51,60 ppm e 174,47 ppm que são característicos de carbonos de grupo metóxido e carbonila de éster, respectivamente.

Figura 11 - RMN ^1H do biodiesel metílico de gergelim (SMB)



Fonte: Autor

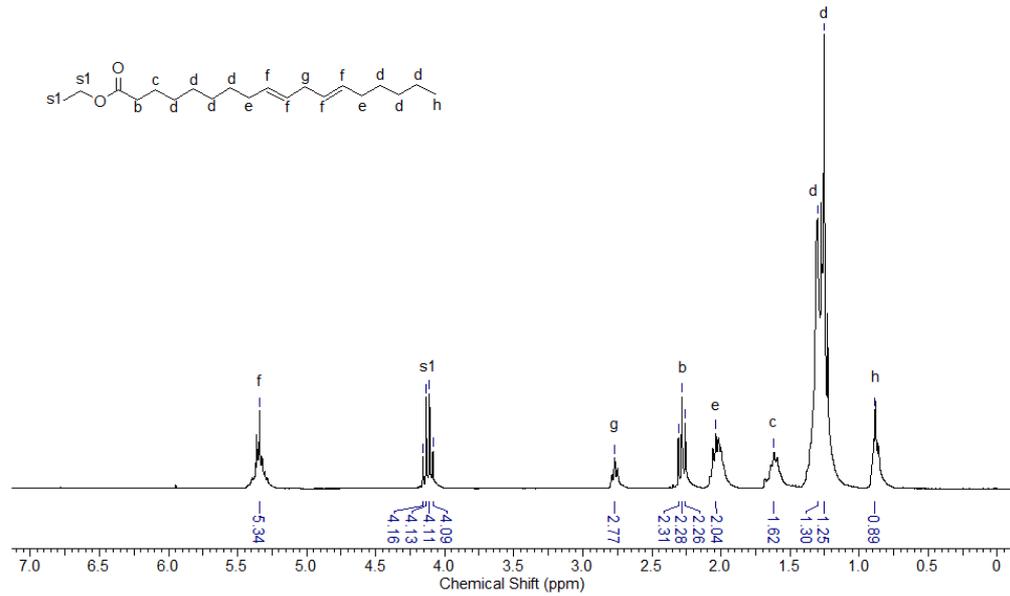
Figura 12 – RMN ^{13}C do biodiesel metílico de gergelim (SMB)



Fonte: Autor

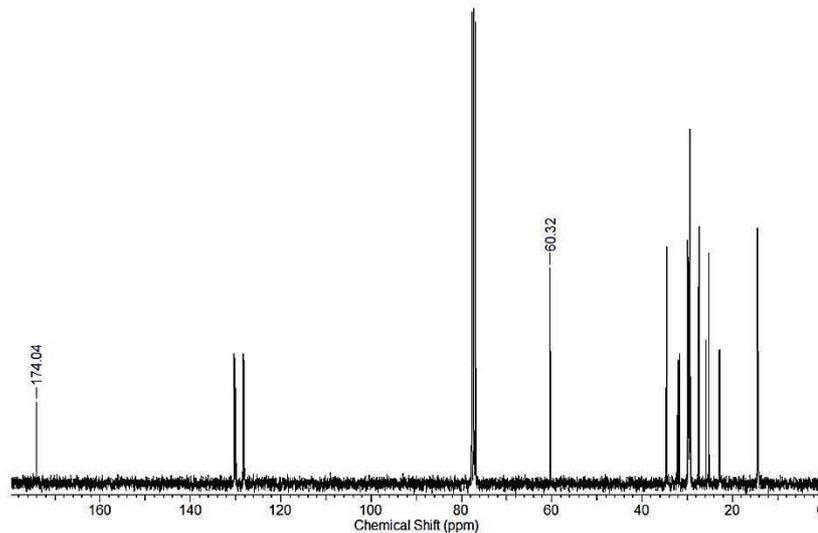
O espectro de RMN ^1H de SEB (Figura 13) mostrou quarteto característico de grupamento etóxico entre 4,09 e 4,16 ppm e que confirma a ocorrência da reação de transesterificação. Como observado para SMB a ausência de sinais característico de triglicerídeo descartam a presença de óleo não reagido na amostra. Os carbonos do grupo etóxico puderam ser observados no RMN ^{13}C através de sinal em 60,32 ppm e sinal em 174,04 ppm confirma a presença da função éster no composto (Figura 14).

Figura 13– RMN ^1H do biodiesel etílico de gergelim (SEB)



Fonte: Autor

Figura 14 – RMN ^{13}C do biodiesel etílico de gergelim (SEB)



Fonte: Autor

As curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa obtidas para amostra de óleo de gergelim mostraram três eventos térmicos (Figura 15). Como o primeiro evento ocorre em temperatura maior que 100°C excluiu-se a presença de água na amostra. Os eventos térmicos observados podem ser associados à volatilização do óleo e degradação das triglicérides. Para as amostras de biodiesel, as curvas mostraram um único evento térmico

relacionado à combustão dos ésteres metílicos e etílicos. Ambos biodieseis degradam mais de 96,5% em uma única etapa atendendo o mínimo requerido de pureza no conteúdo de ésteres exigidos por norma EN 14124. Não há um mínimo requerido para valores de temperatura inicial de degradação em norma, porém a literatura cita que biodieseis que possuam este início de degradação em temperatura acima de 150°C podem ser considerados termicamente estáveis (KIVEVELE *et al.*, 2011). Os valores encontrados nesta pesquisa para o biodiesel de gergelim encontram-se abaixo de 150°C, uma vez que o método de extração de óleo utilizado nesta pesquisa não favorece a extração das substâncias antioxidantes naturais à espécie e que poderiam contribuir para o aumento da estabilidade dos biodieseis. Os dados termogravimétricos relevantes foram compilados na Tabela 3.

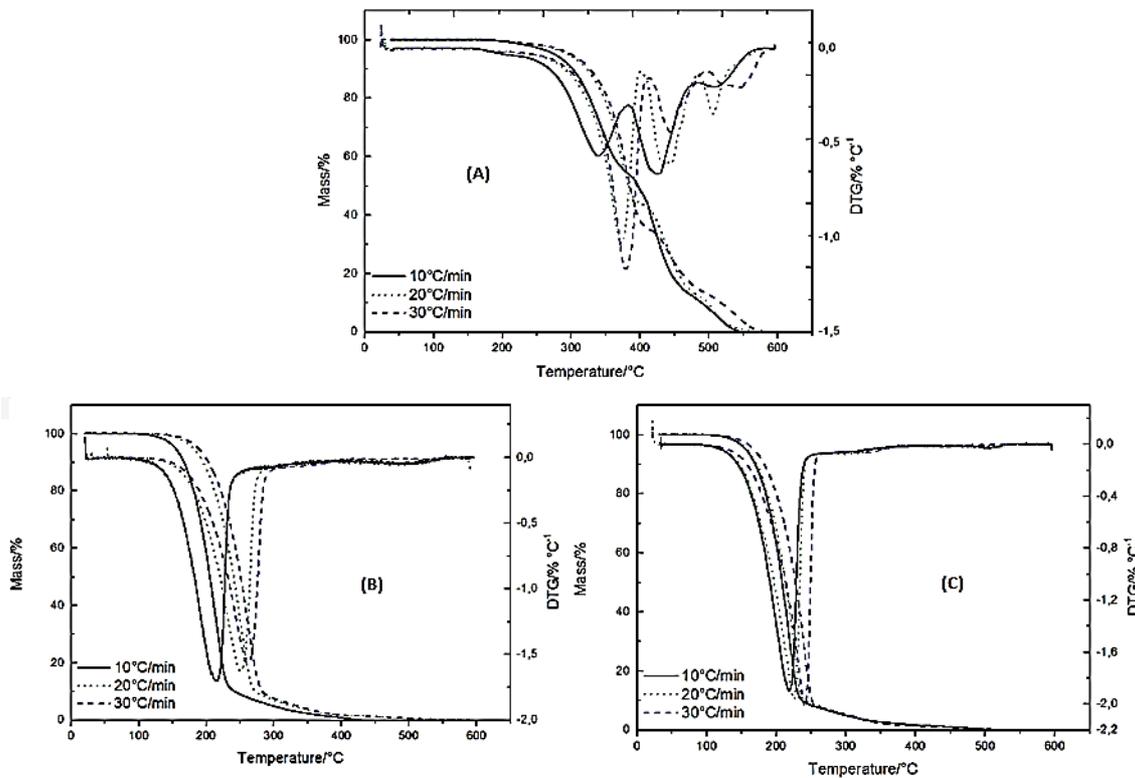
Tabela 3 – Dados termogravimétricos representativos para o óleo e biodieseis de gergelim

Amostra	Etapa	T _{onset} (°C)	T _{burn out} (°C)	T _{peak} (°C)	α /%
SO	1°	219	414	371	63,94
	2°	414	500	448	33,70
	3°	500	575	534	0,38
SMB	1°	112	297	218	98,73
SEB	1°	121	247	221	97,55

Fonte: Autor

T_{onset} – temperatura inicial de degradação; T_{burn out} – temperatura final de degradação; T_{peak} – temperatura de pico do evento térmico; α – conversão de degradação.

Figura 15 – Curvas TG/DTG para (A) óleo de gergelim - SO, (B) biodiesel metílico - SMB e (C) biodiesel etílico - SEB



Fonte: Autor

O estudo cinético das amostras foi realizado utilizando o primeiro evento de degradação para o óleo e o único evento térmico dos biodieseis através de método não-isotérmico e admitindo processo isoconversional. Em um processo não-isotérmico, os cálculos cinéticos são baseados em uma variação da massa frente à uma variação não programada de temperatura, como observado na equação 1:

$$\frac{d}{dt} \propto k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde α corresponde à conversão mássica da reação e $k(T)$ à velocidade de reação, que pode ser substituída pela equação de Arrhenius (Eq. 2). A taxa de aquecimento (Eq. 3) empregada no experimento permite redefinir a equação 1 em termos de variação de massa em função da temperatura e não do tempo.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde A corresponde ao fator pré-exponencial, E é a energia de ativação envolvida no processo e T é a temperatura absoluta. Este conceito é válido para reações homogêneas e quando utilizado para reações heterogêneas, os parâmetros cinéticos são denominados *aparentes*. Pela combinação das equações 1, 2 e 3, com subsequente integração, é obtida a equação 4, onde $g(\alpha)$ é a função matemática que modela o mecanismo reacional:

$$g(\alpha) = \int \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (\text{Eq. 4})$$

O tratamento matemático para resolução da integral exponencial resultante constitui diferentes métodos para determinação de parâmetros cinéticos. Esta integral é conhecida como *integral de temperatura de Arrhenius* $p(x)$. Neste trabalho foram utilizados os métodos para resolução de $p(x)$ propostos por Coats-Redfern (Coats e Redfern, 1963), Madhusudanan (Krishnan *et al.*, 1998), Tang (Wanjun e Donghua, 2009) e Starink (Starink, 2003), equações 5, 6, 7 e 8, respectivamente:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1,921503}} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] + 3,772050 - 1,921503 \ln E - 1,000956 \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1,894661}} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] + 3,63504095 - 1,894661 \ln E - 1,00145033 \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1,92}} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] + 3,7545411 - 1,92 \ln E - 1,0008 \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq. 8})$$

Para a primeira etapa de degradação do óleo, com conversão entre 0,1 e 0,4, a pseudo-cinética sugerida foi do tipo D3 que corresponde à modelo baseado em mecanismo de difusão tridimensional. Os valores obtidos por cada método concordaram entre si. Foi observado ainda um aumento na energia de ativação com aumento da taxa de aquecimento.

Os métodos sugeriram para ambos biodieseis pseudo-cinética do tipo R2 que é baseado em modelo geométrico simétrico cilíndrico cuja reação ocorre em fase limítrofe com aumento nuclear bidimensional e ordem de reação igual a 0,5. Assim como observado para o óleo, os valores de energia de ativação obtidos por cada método concordaram bem entre si. Contudo, o aumento da taxa de aquecimento não afetou o valor da energia de ativação significativamente. Estes valores são aproximadamente iguais aos relatados para outras amostras de combustíveis comerciais (LEIVA, CRNKOVIC e DOS SANTOS, 2006; SANTOS *et al.*, 2010). Deste modo, o atraso de ignição do diesel mineral não seria afetado pela adição de biodiesel de gergelim. Os valores de energia de ativação foram compilados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados cinéticos obtidos pela utilização dos métodos Coats-Redfern (CR), Madhusudanan (MD), Tang (TG) e Starink (ST)

β (C.min ⁻¹)			CR	MD	TG	ST
SO	10	E_a /kJ mol ⁻¹	145,27	145,39	145,57	145,54
		A/s ⁻¹	1,65 x 10 ⁴	9,66 x 10 ⁶	1,18 x 10 ⁷	9,88 x 10 ⁶
		r ²	0,9978	0,9978	0,9978	0,9978
	20	E_a /kJ mol ⁻¹	166,00	166,39	160,80	162,53
		A/s ⁻¹	3,26 x 10 ⁵	2,48 x 10 ⁸	2,93 x 10 ⁸	1,13 x 10 ⁸
		r ²	0,9941	0,9941	0,9941	0,9952
	30	E_a /kJ mol ⁻¹	168,82	169,20	169,20	169,09
		A/s ⁻¹	4,54 x 10 ⁵	3,57 x 10 ⁸	4,35 x 10 ⁸	3,64 x 10 ⁸
		r ²	0,9911	0,9912	0,9912	0,9912
SMB	10	E_a /kJ mol ⁻¹	68,36	68,66	68,67	68,62
		A/s ⁻¹	18,23	2,48 x 10 ³	3,08 x 10 ³	2,53 x 10 ³
		r ²	0,9936	0,9937	0,9937	0,9937
	20	E_a /kJ mol ⁻¹	66,39	66,80	66,71	66,66
		A/s ⁻¹	10,22	1,32 x 10 ³	1,63 x 10 ³	1,34 x 10 ³
		r ²	0,9965	0,9965	0,9965	0,9965
	30	E_a /kJ mol ⁻¹	67,16	67,48	67,49	67,43
		A/s ⁻¹	7,59	1,00 x 10 ³	1,24 x 10 ³	1,02 x 10 ³
		r ²	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991
SEB	10	E_a /kJ mol ⁻¹	67,52	67,82	67,84	67,78
		A/s ⁻¹	16,75	2,21 x 10 ³	2,76 x 10 ³	2,27 x 10 ³
		r ²	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
	20	E_a /kJ mol ⁻¹	66,13	66,45	66,48	66,41
		A/s ⁻¹	3,50	4,49 x 10 ²	5,58 x 10 ²	4,58 x 10 ²
		r ²	0,9949	0,9950	0,9950	0,9950
	30	E_a /kJ mol ⁻¹	65,88	66,21	66,24	66,17
		A/s ⁻¹	2,44	3,11 x 10 ²	3,88 x 10 ²	3,18 x 10 ²
		r ²	0,9971	0,9971	0,9971	0,9971

Fonte: Autor

E_a – energia de ativação; A – fator pré-exponencial; r^2 - coeficiente de correlação linear

Conclusão

O óleo de gergelim mostrou-se como boa opção para produção de biodiesel, especialmente para o nordeste Brasileiro. O cultivo das sementes de gergelim foi satisfatório e o clima seco e rigoroso da região nordeste não afetou a qualidade do óleo e o rendimento de extração foi maior do que reportado para outras oleaginosas geralmente utilizadas no Brasil para produção de biodiesel. As propriedades físico-químicas avaliadas para as amostras de biodiesel estiveram em acordo com parâmetros nacionais. Pela análise cromatográfica do biodiesel metílico, foi possível encontrar o ácido linoleico como componente majoritário do óleo de gergelim, seguido do ácido oleico. Sinais em 3,67 ppm para SMB e 4,09 ppm para SEB nos espectros de RMN ^1H corroboram o sucesso da reação aliada a redução da viscosidade experimental observada. Os resultados de análise termogravimétrica mostraram valores de início de degradação para SMB e SEB menores do que 150 °C, uma vez que o método de extração do óleo não favoreceu a presença de substâncias antioxidantes naturais da espécie e que viriam a contribuir com a sua estabilidade térmica. As temperaturas encontradas foram de 219 °C para o óleo de gergelim enquanto que o biodiesel metílico de gergelim se mostrou estável em temperaturas menores que 112 °C e o biodiesel etílico em temperaturas menores que 121 °C. O pseudo modelo cinético sugerido para primeira etapa de degradação do óleo de gergelim foi o modelo D3, enquanto que para as amostras de biodiesel este pseudo modelo foi o R2. Os valores de energia de ativação obtidos pelos métodos utilizados concordaram entre si, sendo os valores médios da energia de ativação para SMB $67,4 \pm 0,84$ kJ.mol $^{-1}$, para SEB $66,74 \pm 0,75$ kJ.mol $^{-1}$.

REFERÊNCIAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 45 – 25.8.2014.
- BAÜMLER, E. R., CARRÍN, M. E., CARELLI, A. A. **Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent**. 2016. Journal of Food Engineering. 178: 190-197
- COATS, A.W., REDFERN N, J.P. **Thermogravimetric Analysis**. 1963. Analyst. 88:906–924
- DAGOSTIN, J. L. A., CARPINÉ, D., CORAZZA, M. L. **Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics**. 2015. Ind. Crops Prod. 74:69–75
- FARIA, G. M. P., OLIVEIRA, M. S., CARVALHO, L. P., CRUZ, C. D. **Gains from selection for oil content in cotton**. 2013. Industrial Crops and Products. 51:370-375.
- GO, A.W., SUTANTO, S., ONG, L.K., TRAN-NGUYEN, P.L., ISMADJI, S., JU, Y.-H. **Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review**. 2016. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 60:284–305
- KIVEVELE, T. T., MBARAWA, M. M., BERECZKY, A., LAZA, T., MADARASZ, J. **Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from *Croton megalocarpus* oil**. 2011. Fuel Processing Technology. 92:1244-1248
- KRISHNAN, K., NINAN, K.N., MADHUSUDANAN, P.M. **Equations for the rapid evaluation of general temperature integrals in non-isothermal kinetic analysis**. 1988. Thermochemica Acta 125:111–124
- LEIVA, C.R.M., CRNKOVIC, P.M., DOS SANTOS, A.M. **The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils**. 2006. Quimica Nova. 29:940-946.
- MILAZZO, M. F., SPINA, F., PRIMERANO, P., BART, J. C. J. **Soy biodiesel pathways: global prospects**. 2013. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 26:579-624
- ROSTAMI, M., FARZANEH, V., BOUJMEHRANI, A., MOHAMMADI, M., BAKHSHABADI, H. **Optimizing the extraction process of sesame seeds oil using response surface method on the industrial scale**. 2014. Industrial Crops and Products. 58:160–165
- SANTOS, A. G. D., ARAUJO, A. S., CALDEIRA, V. P. S., FERNANDES, V. J., SOUZA, L. D., BARROS, A. K. **Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel**. 2010. Thermochemica Acta 506:57–61
- SAYDUT, A., DUZ, M.Z., KAYA, C., KADAFAR, A. B., HAMMACI, C. **Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel**. 2008. Bioresource Technology. 99:6656–6660

SERRA, T., GIL, J. M. **Biodiesel as motor fuel price stabilization mechanism.** 2012. Energy Policy. 50:689-698

SILVA, L. N., CARDOSO, C. C., PASA, V. M. D. **Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel.** 2016. Fuel. 166:453-460

STARINK, M. J. **The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods.** 2003. Thermochimica Acta. 404:163-176

WANJUN, T., DONGHUA, C. **New approximate formula for the generalized temperature integral.** 2009. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 98:437-440

WERE, B. A., ONKWARE, A. O., GUDU, S., WELANDER, M., CARLSSON, A. S. **Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L .) accessions evaluated over 3 years.** 2006. Field Crops Research. 97:254-260

4 BLENDS DE DIESEL E BIODIESEL DE RESÍDUO DO ÓLEO DE FRITURA E DE MORINGA (*Moringa oleífera* LAM): ANÁLISES CINÉTICA E TÉRMICA E MONITORAMENTO DURANTE ESTOCAGEM

RESUMO

Este trabalho descreve a utilização dos biodieseis de resíduo de óleo de fritura e da moringa como blendas ao diesel mineral e influência das condições de estocagem na sua qualidade. O comportamento das blendas entre biodiesel de óleo de fritura e biodiesel de moringa foram avaliados através de análise termogravimétrica e os dados obtidos foram utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial. Os valores encontrados foram similares aos encontrados na literatura para amostras de combustíveis minerais. A qualidade da mistura entre biodiesel e diesel vai avaliada através da determinação do índice de acidez das amostras. O índice de acidez das amostras de biodiesel não estiveram dentro das normas Brasileiras mas não afetaram os valores para as blendas com diesel mineral. A média dos valores de energia de ativação para o biodiesel do resíduo de óleo de fritura e da moringa foram respectivamente 70.04 ± 2.99 e 53.80 ± 6.83 kJ.mol⁻¹.

Palavras chaves: Biodiesel. Diesel. Parametros Cinéticos. Estocagem. Moringa.

ABSTRACT

This work reports the use of waste cooking oil and moringa biodiesel and their blends into mineral diesel and the influence of the storage conditions. The behavior of the blend between moringa and waste cooking oil biodiesel were evaluated through thermogravimetric analysis and the data were used in the determination of the kinetic parameters of the blends as activation energy and pre-exponential factor and the values found were similar to reported in literature for others samples of biodiesel. The quality of the blend between biodiesel and diesel and the influence of storage conditions were evaluated through the determination of the acid value of the samples. The acid value for the samples that contained mineral diesel was virtually constant. The acid values of the samples of biodiesel were not in accordance with Brazilian legislation, but did not affect the quality of the blend with mineral diesel. The

average values of activation energy for waste cooking oil and moringa biodiesel were 70.04 ± 2.99 and 53.80 ± 6.83 kJ.mol⁻¹.

Keywords: Biodiesel. Diesel. Kinetic Parameter. Storage. Moringa.

Introdução

A utilização de biodiesel como recurso energético se mostra como alternativa à utilização de fontes fósseis não renováveis como o petróleo, o gás natural e o carvão, dentre outros. Aliada à manutenção do ciclo de carbono, a utilização de biodiesel permite a redução da emissão de poluentes que causam chuvas ácidas e danos à camada de ozônio, provando seu benefício ao meio ambiente.

Exemplo de oleaginosa disponível à produção de biodiesel, a moringa (*Moringa oleífera* Lam) pertence à família Moringaceae e pode ser encontrada no nordeste da Índia, África, Arábia, Ásia, Ilhas do Pacífico e do Caribe, além da América do Sul (MORTON, 1991; RASHID *et al.* 2008). A extração em larga escala do óleo de moringa apresenta dificuldades e seu uso em escala industrial é desconhecido mas estudo utilizando planta piloto de extração de óleo de moringa tendo o dióxido de carbono como solvente supercrítico é discutido na literatura (RUTTARATTANAMONGKOL *et al.* 2014) tendo este recurso se mostrado eficiente na solução desta dificuldade de extração além de não terem sido encontradas alterações significativas entre este método e outros convencionais.

Pesquisas relatam a otimização da reação de transesterificação do óleo de moringa e o comportamento da mistura diesel-biodiesel em motores (KAFUKUR e MBARAWA, 2010; MOFIJUR *et al.*, 2014(1)). Uma vez que o óleo de moringa é térmica e quimicamente estável, a produção de biodiesel a partir desta oleaginosa é favorecida, fato que pode ser verificado pela presença na literatura de vários trabalhos relatando seu comportamento em motores quando misturado ao diesel (MOFIJUR *et al.*, 2014(1); MOFIJUR *et al.*, 2014(2); RASHED *et al.*, 2016; RAHMAN *et al.*, 2014).

Outra opção à produção de biodiesel, o óleo residual de fritura tem sido considerado opção viável e interessante uma vez que possui baixo custo além desta utilização se constituir como alternativa ao problema da disposição deste resíduo e redução de possível contaminação do meio ambiente (XUE *et al.*, 2016). Estudos descrevem dados sobre

emissão de dióxido de carbono por biodiesel de resíduo de fritura e o comportamento observado foi similar ao obtido utilizando outras oleaginosas (XUE, 2013). Em sua utilização para produção de biodiesel, pré-tratamentos são necessários ao óleo residual de fritura com o objetivo de remover sólidos e água. Diversas metodologias podem ser utilizadas na transesterificação do óleo residual de fritura como a transesterificação ácida, neutralização por álcali e posterior remoção de sólidos por decantação, extração de ácidos graxos livres por solventes polares ou ainda destilação prévia (YAAKOB *et al.*, 2013). Assim, a produção de biodiesel utilizando óleo residual de fritura representa um processo sustentável e ambientalmente correto uma vez que provê destino eficiente em detrimento à exposição à natureza.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo é avaliar o comportamento de blendas entre as amostras de biodiesel de moringa e de óleo de fritura ao diesel mineral, uma vez que os óleos de moringa e residual de fritura representam os extremos na produção de biodiesel uma vez que o óleo residual de fritura não é tão estável quanto o de moringa. As condições de estocagem foram analisadas e a influência na qualidade da mistura foi avaliada através de análise termogravimétrica e determinação do índice de acidez. Para determinação de parâmetros cinéticos foram utilizados os métodos propostos por Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1963) e Madhusudanan (KRISHNAN, NINAN e MADHUSUDANAN, 1988). Estes métodos oferecem resolução integral da equação de temperatura de Arrhenius sem suposição de modelos cinéticos – *model free method*. O uso de dados termogravimétricos para determinação de parâmetros cinéticos é largamente utilizado na determinação de qualidade de biocombustíveis (ARRUDA *et al.*, 2016; KOH, 2012; LI *et al.*, 2015; DALPASQUALE, LOPES e ANAISSI, 2013) e representam um avanço no estudo dos biocombustíveis: características de combustão podem ser determinadas utilizando protótipos de motores e este método requer o consumo de bastante combustível. A determinação dos parâmetros cinéticos utilizando dados termogravimétricos mostra baixo custo quando comparada a estes modelos de protótipos além de fornecerem as mesmas informações utilizando uma quantidade bem menor na análise.

Experimental

O óleo de fritura residual foi coletado no restaurante universitário do Instituto Federal da Paraíba – Campus Sousa, localizado na cidade de Sousa, Paraíba. Pré-tratamento

do óleo residual de fritura consistiu em aquecimento à 50 °C em chapa aquecedora seguida de filtração para remoção de impurezas sólidas. Os frutos da moringa (Figura 16) foram coletados na Universidade Federal de Campina Grande – Campus Cajazeiras, localizado na cidade de Cajazeiras, Paraíba. Os frutos foram processados (extração da amendoa), secos em estufa a 50 °C por 24 horas e então moídos. A extração do óleo de moringa foi realizada em sistema Soxhlet utilizando n-hexano como solvente.

Figura 16 – Frutos de moringa após beneficiamento.



Fonte: Autor

A obtenção do biodiesel etílico do óleo residual de fritura (BEF) e do biodiesel etílico de moringa (BEM) foi realizada através de transesterificação catalítica homogênea básica. Etóxido de potássio foi produzido pela mistura de 30 g de etanol ao hidróxido de potássio (foram utilizadas duas condições: 1 e 1.5 g de hidróxido de potássio). A mistura foi mantida sob agitação até completa dissolução do hidróxido de potássio no álcool etílico. Em seguida, foi adicionada à solução 100 g de óleo e o sistema reacional foi mantido sob agitação em temperatura ambiente (25-30 °C) por uma hora. Ao final do tempo de reação o biodiesel foi separado da glicerina em funil de separação e o biodiesel resultante lavado com água destilada até neutralização da água de lavagem. O biodiesel obtido foi então seco com sulfato de sódio anidro e mantido em estufa a 110 °C por uma hora para remoção de traços de água.

As blendas de biodiesel de fritura e moringa foram preparadas pela adição de 10 e 20% v/v de biodiesel etílico de moringa ao biodiesel etílico de fritura. Estas foram nomeadas

respectivamente BFM10 e BFM20. As blendas foram preparadas pela adição de 10 e 20 mL de BEM à balão volumétrico de 100mL sendo em seguida o volume completado com BEF. As blendas foram mantidas sob agitação para homogeneização por cinco minutos.

O processo de preparação das blendas com diesel mineral foi similar ao das blendas entre biodiesel. 7% v/v de BEM, BEF e BFM10 e BFM20 foram adicionadas ao diesel mineral. As blendas resultantes foram nomeadas DEM, DEF, DBFM10(7) e DBFM20(7) respectivamente.

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica utilizando equipamento da TGA Q50 modelo V20 com fluxo constante de ar sintético como atmosfera e taxa constante de aquecimento com temperatura máxima de análise de 600°C. foram utilizadas três taxas de aquecimento no experimento (10, 20 e 30°.min⁻¹). Os dados termogravimétricos foram utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos. Para esta pesquisa foram utilizados dois métodos: Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1963) e Madhusudanan (KRISHNAN, NINAN e MADHUSUDANAN, 1988).

Para um processo não isotérmico, a variação da massa na presença de uma variação de temperatura programada é utilizada nos cálculos cinéticos como mostrado na equação 1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad Eq. 1$$

Onde α está correlacionada à conversão mássica da reação e $k(T)$ à velocidade da reação. A velocidade de reação $k(T)$ pode ser substituída pela equação de Arrhenius (Eq. 2) e a taxa de aquecimento (Eq. 3) permite a redefinição da equação 1 como função da temperatura e não do tempo:

$$k(T) = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad Eq. 2$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad Eq. 3$$

Pela combinação das equações 1 e 2 e subsequente integração, a equação 4 é obtida, onde $g(\alpha)$ é a função que modela o mecanismo.

$$g(\alpha) = \int \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad Eq. 4$$

O tratamento matemático para resolução da integral exponencial constitui diferentes métodos para determinação de parâmetros cinéticos. Esta integral é conhecida como integral de temperatura de Arrhenius (como citado no capítulo anterior). A teoria foi desenvolvida para degradação de sólidos e vários autores a tem estendido com sucesso na análise de biocombustíveis de um modo geral (ARRUDA *et al.*, 2016; DANTAS *et al.*, 2007; LEIVA, CRNKOVIC e DOS SANTOS, 2006; MAURYA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2012, YAKOOB *et al.*, 2013). Neste caso, os parâmetros são chamados de *aparentes*.

Para realização dos testes de estocagem, as amostras foram submetidas à duas condições de temperatura: estufa a 60 °C por oito dias e temperatura ambiente (25-30 °C) por trinta dias. As amostras que foram submetidas à temperatura ambiente passaram por duas condições de estocagem: exposição e não exposição à luz visível. Para monitoramento da qualidade das amostras foi determinado o índice de acidez (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005) uma vez que a degradação do biodiesel pode ser acompanhada pela formação de ácidos graxos livres.

Resultados e discussão

O rendimento da extração do óleo de moringa foi de 33,8%. Este valor foi satisfatório quando comparada a outras oleaginosas que são comumente utilizadas no Brasil para produção de biodiesel, como a soja e o algodão, cujo rendimento de extração é em torno de 18-20% (MORETO e FETT, 1998).

O rendimento da reação de transesterificação foi melhorado com o aumento da quantidade de catalisador empregado na reação. Utilizando 1% de catalisador, ocorreu saponificação durante reação de transesterificação do óleo de moringa e com isto o rendimento foi prejudicado. Com 1,5% de catalisador o rendimento da reação de transesterificação foi de $79,03 \pm 0,6\%$. Para a transesterificação do óleo residual de fritura, o aumento da quantidade do catalisador de 1 para 1,5% aumentou o rendimento em aproximadamente 30%. Os valores de rendimento foram compilados na Tabela 5.

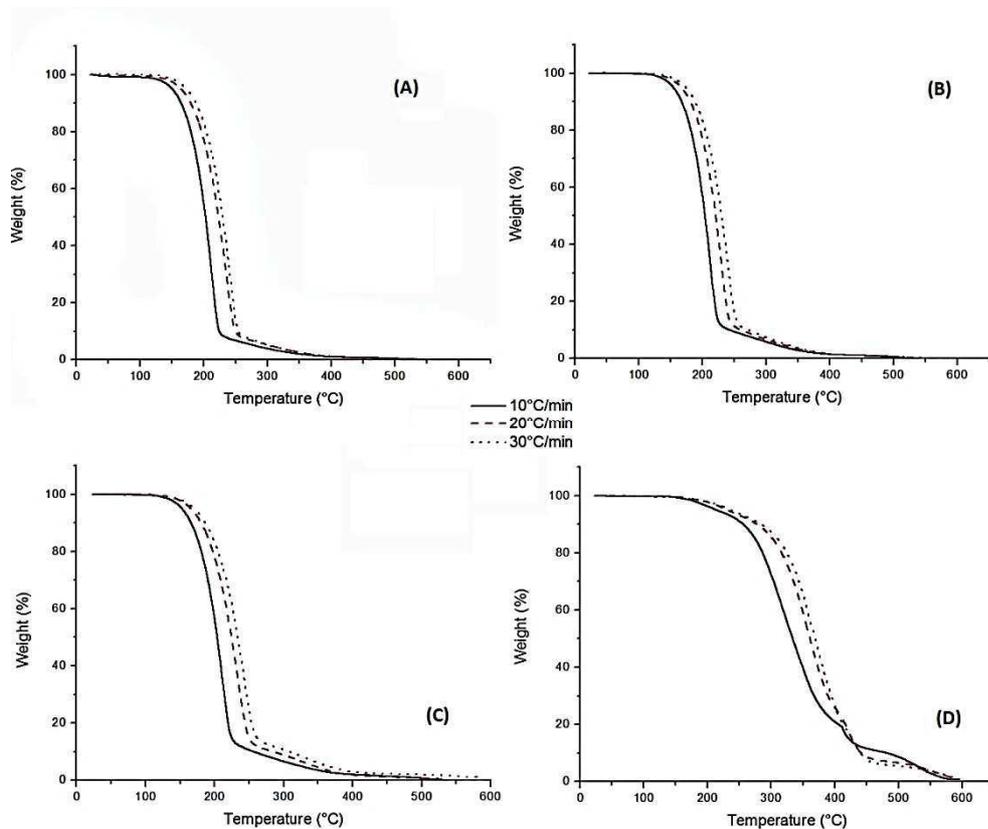
Tabela 5 – Conversão do biodiesel etílico de fritura (BEF) e do biodiesel etílico de moringa (BEM)

	Conversão (%)	
	1.0% de catalisador	1.5% de catalisador
BEF	63,44 ± 1,4	82,20 ± 1,1
BEM	Saponificação	79,30 ± 0,6

Fonte: Autor.

A Figura 17 corresponde às curvas termogravimétricas (TG) das amostras em atmosfera oxidativa. As curvas TG mostraram um único evento térmico correlacionado à combustão dos ésteres. A temperatura inicial deste único evento foi superior a 100°C em todas as amostras, o que exclui a hipótese de uma eventual presença de água/umidade nas amostras. O comportamento das curvas foi similar ao relatado na literatura para outras amostras de biodiesel com qualidade semelhante (ARRUDA *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015; DALPASQUALE, LOPES e ANAISSI, 2013; DANTAS *et al.*, 2007).

Figura 17 – Curvas termogravimétricas para (A) BEF, (B) BFM10, (C) BFM20 e (D) BEM



Fonte: Autor

Não há valores determinados por norma que determinem a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) do biodiesel, porém a literatura considera como termicamente estável os biodieseis que possuam esta temperatura acima de 150°C (KIVEVELE *et al.*, 2011). Neste estudo, a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) de BEM encontrada foi em torno de 100 °C maior que a observada para BEF, demonstrando a excelente estabilidade térmica do biodiesel de moringa. Por outro lado, o comportamento térmico do biodiesel de fritura pode ser explicado pelo estresse térmico a que o óleo é submetido antes da sua utilização como matéria prima para produção de biodiesel. A adição do biodiesel de moringa ao biodiesel de fritura proporcionou aumento de 10 a 20 °C na temperatura inicial de degradação quando comparado ao do biodiesel de fritura e de 20 a 30°C na temperatura de pico do evento térmico observado nas curvas termogravimétricas. Porém, o comportamento não mostrou sofrer influência da taxa de aquecimento empregada. Os intervalos de temperatura e temperatura de pico das curvas TG foram compilados na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperatura inicial (T_{onset}) e de pico (T_{pico}) das amostras de biodiesel e suas blends

	BEF		BEM		BFM10		BFM20	
	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)
10°C.min ⁻¹	115,00	213,35	236,60	326,35	127,76	236,69	134,10	240,69
20°C.min ⁻¹	117,00	213,25	246,97	356,20	121,40	230,33	129,88	240,94
30°C.min ⁻¹	117,00	210,99	257,69	366,57	123,32	232,05	129,26	240,50

Fonte: Autor.

Para a análise cinética, vários modelos foram testados e ao final escolhido para prosseguimento dos cálculos aquele que melhor ajustasse os resultados. O modelo cinético aparente encontrado para todas as amostras foi o mesmo, modelo R2, cuja cinética é baseada em modelo geométrico bidimensional e reação em fase limítrofe e simetria cilíndrica (semelhante ao observado para os biodieseis metílico e etílico de gergelim e que sugerem ser este um comportamento característico de biodieseis). Os parâmetros cinéticos do biodiesel de fritura não foram afetados pela adição de biodiesel de moringa (Tabela 7). Esta energia de ativação aparente está correlacionada ao atraso da combustão do biodiesel em motor diesel. Assim, uma energia de ativação para o biodiesel que seja maior ou menor que o diesel irá produzir uma combustão incompleta na câmara do motor. Uma vez que os valores médio de energia de ativação aparente das amostras analisadas ($70,04 \pm 2,99$ kJ.mol⁻¹ para BEF, $53,80 \pm$

6,83 kJ.mol⁻¹ para BEM, 73,84 ± 1,47 kJ.mol⁻¹ para BFM10 e 66,61 ± 5,17 kJ.mol⁻¹ para BFM20) foram similares a valores encontrados para combustíveis minerais (LEIVA, CRNKOVIC e DOS SANTOS, 2006), é esperada uma combustão completa destes quando misturados ao diesel mineral. Estes valores também foram similares aos encontrados para biodieseis originados de outras fontes (ARRUDA *et al.*, 2016; DANTAS *et al.*, 2007).

Tabela 7 – Energia de ativação e fator pré-exponencial das amostras de biodiesel utilizando os métodos propostos por Coats-Redfern e Madhusudanan

		Coats-Redfern			Madhusudanan		
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	r^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	r^2
BEF	10°C.min ⁻¹	71,98	5,68x10 ⁻²	0,9994	72,28	4,96x10 ⁶	0,9994
	20°C.min ⁻¹	66,03	6,49x10 ⁻³	0,9995	66,34	2,79x10 ⁶	0,9995
	30°C.min ⁻¹	71,64	1,88x10 ⁻²	0,9995	71,65	1,63x10 ⁶	0,9995
BEM	10°C.min ⁻¹	45,30	2,42x10 ⁻⁶	0,9618	45,70	2,37x10 ³	0,9626
	20°C.min ⁻¹	55,17	8,38x10 ⁻⁶	0,985	55,57	4,50x10 ²	0,9853
	30°C.min ⁻¹	60,32	1,80x10 ⁻⁵	0,9883	60,73	1,15x10 ³	0,9985
BFM10	10°C.min ⁻¹	75,08	0,11	0,9997	75,38	1,05x10 ⁷	0,9997
	20°C.min ⁻¹	74,09	4,5x10 ⁻²	0,9997	74,40	4,16x10 ⁶	0,9996
	30°C.min ⁻¹	71,88	1,9x10 ⁻²	0,9996	72,20	1,7x10 ⁶	0,9996
BFM20	10°C.min ⁻¹	74,42	4,4x10 ⁻²	0,9986	71,73	3,14x10 ⁵	0,9986
	20°C.min ⁻¹	64,30	4,09x10 ⁻³	0,998	64,61	2,88x10 ⁵	0,998
	30°C.min ⁻¹	62,13	1,94x10 ⁻³	0,9971	62,45	1,28x10 ⁵	0,9971

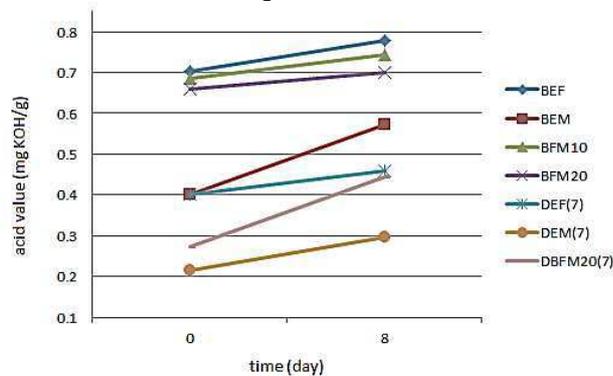
Fonte: Autor.

Onde: E_a – energia de ativação; A – fator pré-exponencial; r^2 - coeficiente de correlação linear

Os resultados do teste de estocagem mostraram que as condições e o tempo de estocagem influenciam diretamente nos valores do índice de acidez das amostras. Em outras palavras, a qualidade da mistura é diretamente afetada pelas condições de estocagem. As blendas com alto percentual de BEF foram as que se mostraram mais afetadas por estas condições. Este comportamento pode ser explicado pela baixa estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de resíduo de fritura. Por outro lado, as amostras que continham diesel mineral

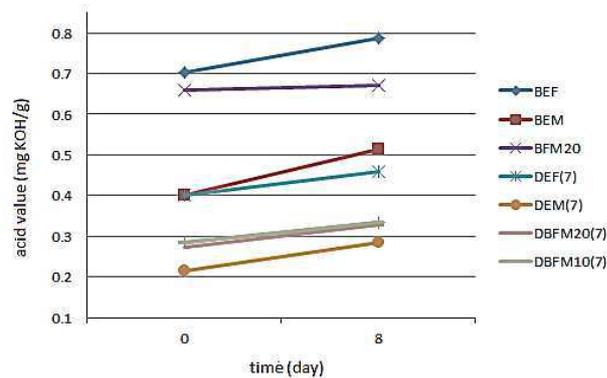
mostraram índice de acidez virtualmente constante, comportamento explicado pela alta estabilidade do diesel mineral. Assim, todas as blendas de diesel mineral estiveram em acordo com padrões estabelecidos pela legislação Brasileira, incluindo as amostras que continham BEF, o mais instável biodiesel do experimento (ANP, 2014). A amostra de BEM mostrou índice de acidez dentro de parâmetros nacionais para estocagem à temperatura ambiente e não exposta à luz visível, o que demonstra que o óleo de moringa possui boa estabilidade química. Demais amostras que não continham diesel mineral apresentaram índice de acidez fora do estabelecido. A relação entre tempo e tipo de exposição é mostrada nas Figuras 18, 19 e 20.

Figura 18 – Índice de acidez das amostras quando armazenadas em estufa a 60 °C



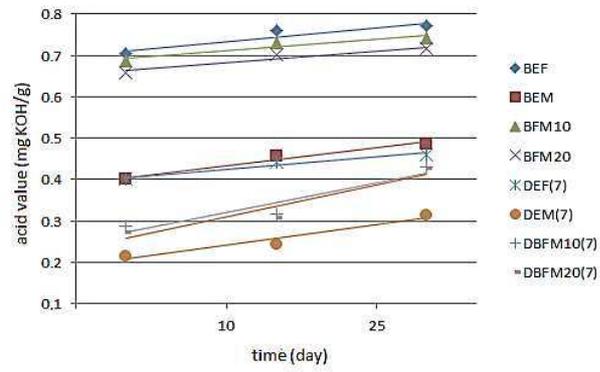
Fonte: Autor

Figura 19 – Índice de acidez das amostras quando armazenadas à temperatura ambiente e exposta à luz visível



Fonte: Autor

Figura 20 – Índice de acidez das amostras quando armazenadas à temperatura ambiente e não exposta à luz visível



Fonte: Autor

Conclusão

A análise termogravimétrica das blendas BFM10, BFM20 mostrou comportamento térmico semelhante ao observado em BEF e BEM mostrou melhor estabilidade térmica quando comparada à BEF uma vez que sua temperatura inicial de degradação foi em torno de 100 °C maior que BEF. A utilização dos dados termogravimétricos permitiu a determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição das amostras de biodiesel, como energia de ativação e fator pré-exponencial. Assim como observado nas curvas TG, os valores de energia de ativação das amostras BFM10 e BFM20 foram similares aos observados para BEF, uma vez que a quantidade deste é a maior na mistura. A pseudo-cinética sugerida para todas as amostras foi a mesma e corresponde à modelo R2. Os valores médios de energia de ativação das amostras de biodiesel e suas blendas foram próximos a valores reportados na literatura para combustíveis minerais e implicam em um baixo atraso de combustão quando misturada a combustível mineral. As condições e tempo de estocagem causaram significativa e crescente variação no índice de acidez das amostras que continham largo percentual de BEF uma vez que o biodiesel de óleo residual de fritura teve a menor estabilidade térmica entre os biodieseis avaliados. Quando apropriadamente acondicionado, ou seja, não exposto à luz visível e à temperatura ambiente, o biodiesel de moringa manteve seu valor de índice de acidez dentro do estabelecido para biodiesel. Por sua vez, as amostras que continham diesel mineral mantiveram seu índice de acidez virtualmente constante, uma vez que o diesel mineral possui alta estabilidade térmica e oxidativa. Assim, o índice de acidez do biodiesel não afetou a blenda entre diesel/biodiesel na proporção determinada pela legislação Brasileira e a avaliação das condições de estocagem se faz mais necessárias às amostras exclusivas de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45 – 25.8.2014
- ARRUDA, T. B. M.G., Rodrigues, F. E. A., ARRUDA, D. T. D., RICARDO, N. M. P. S., DANTAS, M. B., DE ARAÚJO, K. C. **Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*) – An alternative for the Brazilian Northeast**. 2016. *Industrial Crops and Products*. 91: 264-271
- CHEN, J., FAN, X., JIANG, B., MU, L. YAO, P., YIN, H., SONG, X. **Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics and products characterization**. 2015. *Bioresource Technology*. 192, 592-602
- COATS, A. W., REDFERN, N. J. P. **Thermogravimetric analysis – a review**. 1963. *Analyst*. 88:906-924
- DALPASQUALE, M., LOPES, M. C., ANAISSI, F.J. **Análise térmica aplicada na determinação da energia de ativação. Um experimento para o laboratório didático de físico-química**. 2013. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 5(4):271-278
- DANTAS, M. B., CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES JR, V. J., SANTOS, N. A., ROSENHAIM, R., MARQUES, A. L. B., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. **Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the metanol and etanol routes**. 2007. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 87:835-839
- GAO, W., CHEN, K., XIANG, Z., YANG, F., ZENG, J., LI, J., YANG, R., RAO, G., TAO, H. **Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry**. 2013. *Industrial Crops and Products*. 44, 152-157
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ: **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4º ed., Instituto Adolfo Lutz, Brasília (2005).
- KAFUKU, G., MBARAWA, M. **Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters**. 2010. *Applied Energy*. 87: 2561-2565
- KIVEVELE, T. T., MBARAWA, M. M., BERECZKY, A., LAZA, T., MADARASZ, J. **Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from *Croton megalocarpus* oil**. 2011. *Fuel Processing Technology*. 92:1244-1248
- KOK, M. V. **Thermal behavior and kinetics of crude oils at low heating rates by differential scanning calorimeter**. 2012. *Fuel Processing Technology*. 96:123-127
- KRISHNAN, K., NINAN, K. N., MADHUSUDANAN, P. M. **Equations for the rapid evaluation of general temperature integrals in non-isothermal kinetic analysis**. 1988. *Thermochimica Acta*. 125: 11-124
- LEIVA, C. R. M., CRNKOVIC, P. M., DOS SANTOS, A. M. **The employment of**

- thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils.** 2006. *Quimica Nova*. 29:940-946
- LI, H., NIU, S., LU, C., SHENG, S. **Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification.** 2015. *Energy Conversion and Management*. 98: 81-88
- MAURYA, R., GHOSH, T., SARAVAIA, H., PALIWAL, C., GHOSH, A. MISHRA, S. **Non-isothermal pyrolysis of de-oiled microalga biomass: kinetics and evolved gas analysis.** 2016. *Bioresource Technology*. 221, 251-261
- MOFIJUR, M., MASJUKI, H. H., ATABANI, A. E., ARBAB, M. I., CHENG, S. F., GOUK, S. W. **Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine.** 2014. *Energy Conversion and Management*. 82: 169-176
- MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, 1^o ed., Livraria Varela, São Paulo (1998).
- MORTON, J. F. **The horseradish tree, *moringa pterygosperma* (Moringaceae) – a boon to arid land?** 1991. *Economic Botany*. 45(3): 318-333
- RAHMAN, M. M., HASSAN, M. H., KALAM, M. A., ATABANI, A. E., MEMON, L. A., RAHMAN, S. M. A. **Performance and emission analysis of *Jatropha curcas* and *Moringa oleifera* methyl ester fuel blends in a multi cylinder diesel engine.** 2014. *Journal of Cleaner Production*. 65, 304-310
- RASHED, M. M., KALAM, M. A., MASJUSKI, H. H., MOFIJUR, M., RASUL, M. G., ZILKIFLI, N. W. M. **Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha and moringa oil methyl esters.** 2016. *Industrial Crops and Products*. 79, 70-76
- RASHID, U. F., ANWAR, F., MOSER, B. R., KNOTHE, G. ***Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel.** 2008. *Bioresource Technology*. 99: 8175-8179
- RUTTARATTANAMONGKOL, K., SIEBENHANDL-EHN, S., SCHREINER, M., PETRASCH, A. M. **Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction, physico-chemical properties and profile characterization of *Moringa oleifera* seed oil in comparison with traditional extraction methods.** 2014. *Industrial Crops and Products*. 58: 68-77
- XUE, J. **Combustion characteristics, engine performances and emissions of waste edible oil biodiesel in diesel engine.** 2013. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 23:350-365
- XUE, Y., ZHAO, W., MA, P., ZHAO, Z., XU, G., YANG, C., CHEN, H., LIN, H., HAN, S. **Ternary blends of biodiesel with petro-diesel and diesel from direct coal liquefaction for improving the cold flow points properties of waste cooking oil biodiesel.** *Fuel*. 177:46-52 (2016). doi:10.1016/j.fuel.2016.02.087
- YAAKOB, Z., MOHHAMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAM, Z., SOPHIAN, K. **Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil.** 2013. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 18:184-193

5 BIODIESEL DE GERGELIM E PEQUI COMO POSSÍVEIS ADITIVOS AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO TIPO JET A1: ESTUDO SOBRE COMPORTAMENTO TERMOGRAVIMÉTRICO E IMPACTO EM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

RESUMO

Atualmente, o transporte aéreo é um importante meio de locomoção e relevante parte do mundo moderno. O querosene de aviação do tipo Jet A1 possui propriedades específicas que devem ser cuidadosamente controladas. O objetivo desta pesquisa é avaliar o comportamento de propriedades físico-químicas bem como o comportamento termogravimétrico quando biodiesel de gergelim (*Sesamum indicum* L.) e pequi (*Caryocar brasiliensis* C.) é adicionado ao querosene de aviação do tipo Jet A1. A conversão do biodiesel foi determinada usando ressonância magnética nuclear de hidrogênio e o valor de conversão obtido foi superior à 99% para os dois biodieseis. A composição dos ácidos graxos foi determinada por análise cromatográfica. Foram avaliadas a massa específica, ponto de fulgor e viscosidade cinemática foram avaliadas e os valores estiveram dentro das normas para o Jet A1. Nas proporções avaliadas, as misturas entre Jet A1 e biodiesel de gergelim mostraram comportamento termogravimétrico similar ao observado para o Jet A1 puro. Assim, a utilização do biodiesel como aditivo ao querosene de aviação mostra-se como uma opção de mercado para o biodiesel aliado à redução da utilização de recurso mineral valioso.

Palavras chaves: Biodiesel. Jet A1. Pequi. Gergelim.

ABSTRACT

Nowadays, air transport is an important way of motion and relevant part of the modern world. Aviation kerosene Jet A1 has specific properties that must be carefully controlled. The aim of this research is to evaluate the behavior of physicochemical properties and the thermogravimetric behavior of JetA1 kerosene when biodiesel of sesame (*Sesamum indicum* L.) and pequi (*Caryocar brasiliensis* C.) is added. The conversion of biodiesel was determined by using the nuclear magnetic resonance technique and the value found was higher than 99% for the two samples. The fatty acid composition was determined by the chromatographic analysis. Physicochemical properties, such as specific mass, flash point, and kinematic viscosity were evaluated and the values were in accordance with the standards for

aviation kerosene. In the evaluated proportions, the blend of aviation kerosene with sesame biodiesel showed the thermogravimetric behavior similar to the pure aviation kerosene. Thus, the use of biodiesel blended to aviation kerosene showed itself as a market choice to biodiesel and a reduction of the use of the valuable mineral resource.

Keywords: Biodiesel. Jet A1. Pequi. Sesame.

Introdução

Em 2016 foram contabilizados 1.5 milhões de voos no Brasil, incluindo voos regulares e não regulares. Esta quantidade representa mais 104 milhões de pessoas utilizando meio de transporte aéreo para locomoção nacional e internacional (INFRAERO, 2016) o que implica em um alto consumo de combustível. A produção de querosene de aviação no Brasil não é suficiente para sua demanda doméstica: em 2015, 1.37 milhões de metros cúbicos de querosene de aviação foram importados de países do Oriente Médio pelo no Brasil. Ainda em 2015, 7.4 milhões de metros cúbicos de querosene de aviação foram comercializados no Brasil (ANP, 2016). O querosene de aviação é um combustível derivado da destilação do petróleo na faixa de 150 a 300 °C apresentando cadeia carbônica com número entre 9 e 15. Uma vez que o querosene de aviação é utilizado em condições bastante específicas, características especiais como permanecer líquido e homogêneo em baixas temperaturas até a sua combustão, alto poder calorífico e boa lubricidade.

O biodiesel por sua vez, como já citado, deriva da transesterificação de gordura animal e/ou vegetal (SILVA, 2014; SAYDUT *et al.*, 2008). Podem ser encontrados na literatura diversos trabalhos nos últimos anos que versam sobre a utilização do biodiesel como aditivo ao querosene de aviação. Como exemplo, Korres e colaboradores observaram a redução de emissão de partículas, mas aumento na emissão de NOx quando biodiesel derivado de gordura animal foi adicionado à combustível de aviação específico (KORRES, 2008); Chuck e Donnelly avaliaram vários biocombustíveis como potenciais combustíveis para aviação e concluíram que o querosene de aviação é mais compatível com ésteres do que com álcoois (CHUCK e DONNELLY, 2014); Uyumaz também confirmou em sua pesquisa a possibilidade da utilização de biodiesel misturado ao querosene de aviação e o desempenho de motores pode ser melhorado pelo uso de diferentes misturas entre querosene e biodiesel (UYUMAZ, 2014). O desenvolvimento de biocombustíveis que possam ser utilizados

alternativamente ao querosene de aviação também é relatado e este tipo de combustível se mostra como promissor substituto de querosene fóssil (HARI, 2015; SIVAKUMAR, 2016).

Exemplo de oleaginosa com potencial para produção de biodiesel, o pequi, pertencente à família Caryocaraceae, pode ser encontrado nas regiões Norte e Nordeste Brasileira. Este fruto é explorado por produtores locais e é fator importante para a economia e subsistência das famílias que o extraem. Nestas regiões, o fruto do pequi é utilizado na culinária local por possuir sabor e cheiro característicos (MACHADO, 2013). Silva e pesquisadores apontam o óleo de pequi como opção viável à produção de biodiesel (SILVA, 2014).

A seguir é discutida a utilização do biodiesel de gergelim (*Sesamum indicum*), já descrito anteriormente, e biodiesel de pequi (*Caryocar brasiliensis*) em adição ao querosene de aviação tipo Jet A1. O objetivo desta parte da pesquisa é avaliar os impactos nas propriedades físico-químicas do querosene de aviação após adição dos biodieseis em pequenas proporções. Uma vez que organismos como ASTM e a própria ANP não permitem ainda a presença de biodiesel em combustíveis do tipo Jet A1, estudos sobre o tema podem abrir futuras portas à utilização do biodiesel como aditivo ao querosene de aviação. Além da avaliação das propriedades físico-químicas do querosene de aviação do tipo Jet A1, o efeito da adição de biodiesel de gergelim e pequi ao querosene de aviação foi avaliado através da utilização de análise termogravimétrica. Técnicas espectroscópica e cromatográfica foram utilizadas na caracterização dos biodieseis. Como o menor impacto possível no querosene de aviação é o desejado, foram utilizadas blendas contendo 1, 3 e 5% em volume de biodiesel adicionado ao Jet A1.

Experimental

As sementes de gergelim e o óleo de pequi foram obtidos no mercado São Sebastião, tradicional mercado cearense. Para extração do óleo de gergelim foi utilizado filtro prensa. Querosene de aviação tipo Jet A1 foi gentilmente cedido pela Petrobras. O biodiesel foi produzido utilizando catálise homogênea básica para ambos os óleos. As condições reacionais foram: 20% de álcool metílico e 1% de hidróxido de potássio como catalisador, ambos em relação à massa de óleo utilizada para reação. O catalisador foi previamente solubilizado no álcool metílico e então adicionado ao óleo no reator. O sistema reacional foi

mantido sob agitação e temperatura ambiente (25-30 °C) por uma hora. O biodiesel foi lavado até neutralização da água de lavagem e posteriormente seco com sulfato de sódio anidro. Para remoção de traços de água, os biodieseis foram mantidos em estufa a 105 °C por uma hora.

As blendas foram preparadas utilizando balões volumétricos adequados e a mistura foi homogeneizada através de agitação contínua por cinco minutos em agitador magnético. As blendas de Jet A1 foram preparadas contendo 1, 3 e 5% em volume de biodiesel. A amostra pura foi nomeada AK. As blendas contendo biodiesel de gergelim foram nomeadas KSX onde x representa a porcentagem de biodiesel adicionado ao querosene. Para as amostras contendo pequi foi utilizada a sigla KPX.

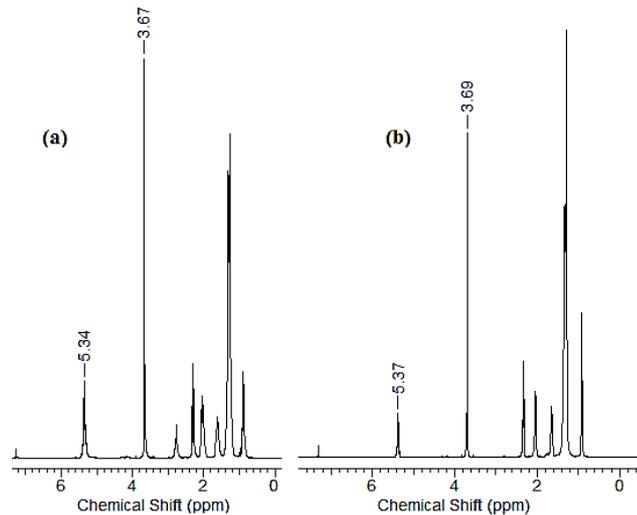
A reação de transesterificação foi avaliada utilizando ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). Para isto, foi utilizado aparelho Bruker[®] DRX-500 operando em 500MHz de frequência e utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Para análise cromatográfica foi utilizado cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa modelo SHIMADZU QP5050 utilizando coluna DB-1, pressão de injeção de 100 kPa, fluxo total de 50 mL.min⁻¹ e temperatura programada de 50 °C. A estabilidade oxidativa foi avaliada utilizando aparelho Rancimat da Metrohm[®] de acordo com norma EM 14112. Já os dados termogravimétricos foram obtidos utilizando aparelho TGA Q50, modelo V 20 utilizando ar sintético como atmosfera de análise, porta amostra de platina.

As propriedades físico-químicas das blendas foram avaliadas utilizando padrões internacionais: para a viscosidade cinemática foi utilizado método ASTM D445, para a densidade método ASTM D1298 e ASTM D56 para ponto de fulgor.

Resultados e discussão

O espectro de RMN ¹H foi similar para ambos os biodieseis: picos em 3,67 ppm para o biodiesel de gergelim (Figura 21(a)) e 3.69 (Figura 21(b)) estão correlacionados aos prótons do grupamento metóxido do éster metílico e confirmam a presença da função éster no composto. A ausência de sinais entre 4,0 e 4,5 ppm excluem a presença de glicerol ou óleo não reagido na amostra. Sinal próximo a 5,3 ppm nos espectros é atribuído a insaturações na cadeia de ácido graxo.

Figura 21 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o biodiesel de gergelim (a) e para o biodiesel de pequi (b)



Fonte: Autor

A composição dos ácidos graxos das espécies avaliadas foi obtida através de análise cromatográfica dos ésteres metílicos dos óleos e os compostos descritos na Tabela 8. A composição encontrada foi similar à relatada para outras amostras de óleo de gergelim (WERE *et al.*, 2006) e pequi (SILVA, 2014) e guardaram bastante semelhança entre si.

Tabela 8 – Ácidos graxos que compõem o óleo de gergelim e pequi

Ácido graxo	Nome comum	Composição relativa	
		Gergelim	Pequi
9,12-octadecadienóico(18:2)	Ác. Linoleico	43,0	43,2
9-octadecenóico (18:1)	Ác. Oleico	36,5	34,2
Hexadecanóico (16:0)	Ác. Palmítico	11,8	13,3
Octadecanóico (18:0)	Ác. Esteárico	-	3,9
Total		91,3	94,6

Fonte: Autor

Não foram observadas alterações visuais no querosene de aviação após adição do biodiesel nas quantidades avaliadas. A massa específica a 20°C para o querosene de aviação

esteve dentro da norma (ANP, 2009) para todas as blendas avaliadas. A alteração mais drástica foi observada para a amostra que continha 5% em volume de biodiesel de gergelim, identificada como KS5.

Assim como a massa específica, a viscosidade cinemática a -20°C das blendas também esteve em acordo com os parâmetros para este tipo de combustível (ANP, 2009). Novamente, a maior alteração foi observada para a amostra KS5.

O ponto de fulgor das blendas também se encontrou dentro das normas (ANP, 2009). Como preconizado pela Norma Regulamentadora 20 (NR-20), o querosene de aviação é considerado um líquido inflamável uma vez que seu ponto de fulgor é menor do que 60°C . Este fato implica em condições específicas de condicionamento e movimentação. A adição de 5% de biodiesel aumentou o ponto de fulgor do querosene de aviação em torno de 4°D . O maior valor foi observado para a amostra que continha 5% de biodiesel de pequi, KP5. Assim, um modo de melhorar a segurança no manuseio deste combustível, os resultados sugerem uma adição de quantidades iguais ou maiores que 5%, desde que não impactados outros parâmetros. Vale ressaltar que as normas regulamentadoras Brasileiras e padrões da ANP concordam com organismos internacionais.

O ponto de fluidez é a menor temperatura que um combustível flui e não tem valor estabelecido em norma, porém foi medido neste trabalho uma vez que boas propriedades lubrificantes são esperadas para um combustível de aviação. A amostra KS1 mostrou ponto de fluidez semelhante ao querosene de aviação puro. As variações neste parâmetro podem ser explicadas devido às interações intermoleculares das cadeias carbônicas de querosene e biodiesel, o primeiro possuindo cadeias apolares carbônicas com média de 9 a 15 carbonos e o segundo com cadeia apolar com média de 18 carbonos (como observado na análise dos dados de cromatografia gasosa) e centro polar. Os valores obtidos para as propriedades físico-químicas estão organizados na Tabela 9.

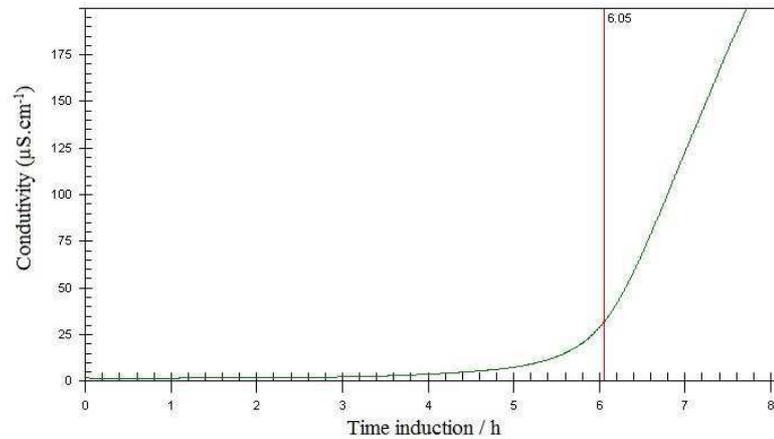
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas avaliadas para as blendas

	Viscosidade cinemática a -20 °C (mm.s ⁻²)	Massa específica 20 °C (Kg.m ⁻³)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de fluidez (°C)
AK	2,62	796,6	48,2	-57
KP1	2,68	797,8	45,2	-54
KP3	2,71	798,8	45,5	-51
KP5	2,60	800,9	53,1	-51
KS1	2,66	776,0	46,2	-57
KS3	2,79	799,6	51,1	-54
KS5	2,88	801,4	52,1	-51
ANP*	8.0 (max)	771,3 – 836,6	>40 or 38	-

Fonte: Autor

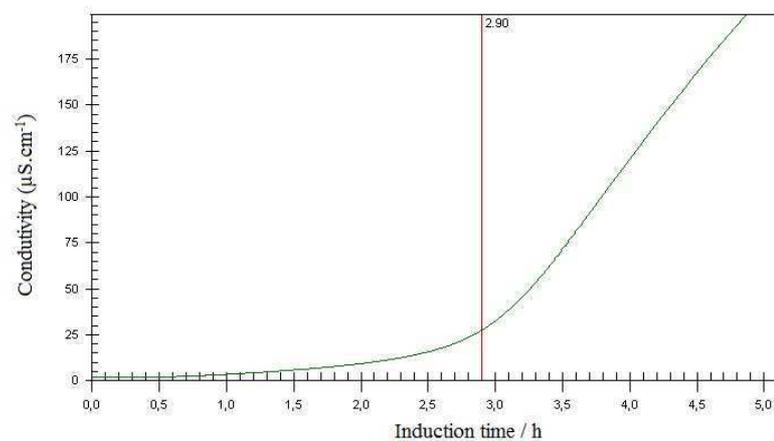
Os biodieseis mostraram tempo de indução pela análise de Rancimat de 6 horas para o biodiesel de gergelim e de 2,9 horas para o biodiesel de pequi (Figuras 22 e 23). Pelas análises espectroscópicas e cromatográficas pode-se inferir que ambas oleaginosas possuem o mesmo conteúdo de instauração. Porém, a literatura reporta a presença de substâncias antioxidantes naturais no óleo de gergelim como a sesamina, a sesamolina e o sesamol, que podem contribuir para a melhora desta estabilidade oxidativa (RAGKANDILOK, 2010) e que justificam a diferença no tempo de indução entre eles. Outro fator que não pode ser desconsiderado é como os óleos foram obtidos: enquanto o óleo de gergelim foi obtido por extração mecânica em filtro prensa em ambiente laboratorial controlado para depois ser submetido à reação, o óleo de pequi foi comprado já extraído e as condições de estocagem podem não ser as mais satisfatórias.

Figura 22 – Curva Rancimat para o biodiesel de gergelim



Fonte: Autor

Figura 23 – Curva Rancimat para o biodiesel de pequi

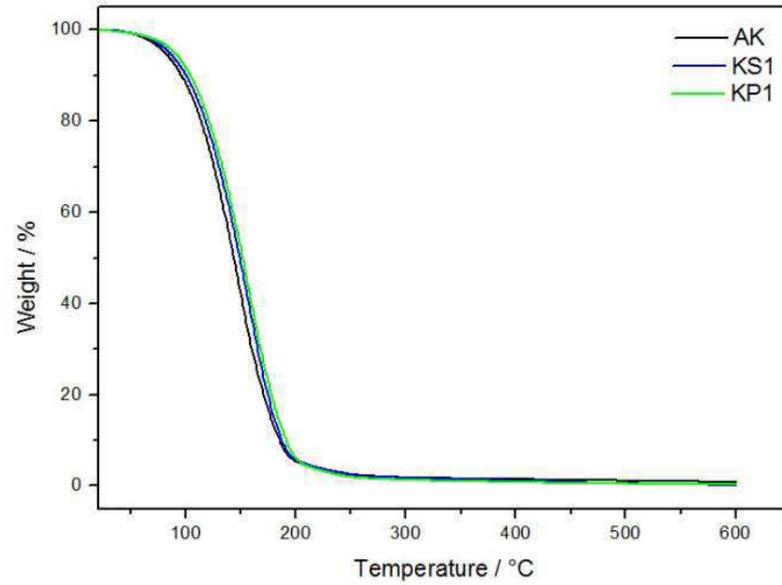


Fonte: Autor

Um único evento térmico foi observado em todas as curvas termogravimétricas (Figuras 24, 25 e 26). Visualmente, o comportamento térmico das curvas que contêm 1% de biodiesel adicionado ao querosene de aviação é similar à amostra pura o que sugere que a utilização do biodiesel nesta proporção não afete a combustão. Para as blendas contendo 3% de biodiesel é observado um decréscimo na faixa de temperatura de degradação para KP3, enquanto KS3 mostrou comportamento similar ao querosene puro. Este comportamento foi ainda mais drástico para a amostra KP5. Assim, nas proporções avaliadas, somente as

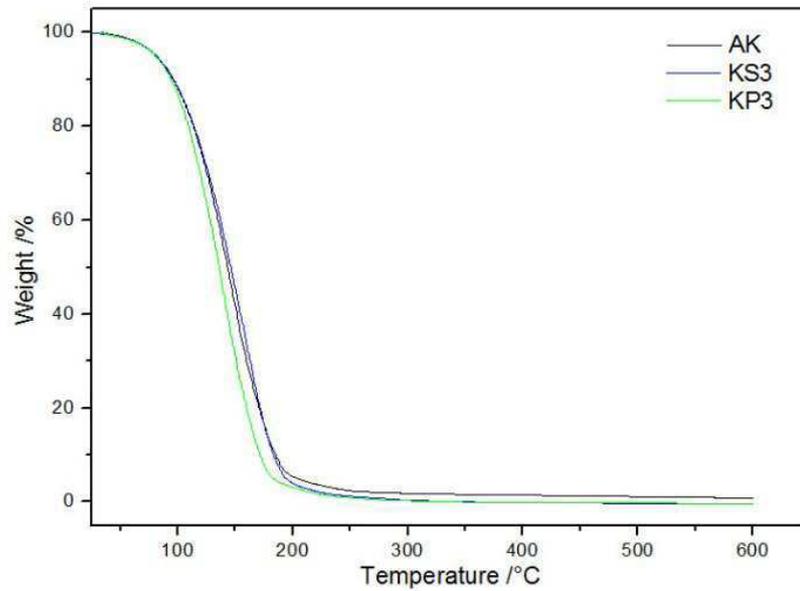
amostras que continham biodiesel de gergelim mantiveram comportamento termogravimétrico semelhante ao Jet A1.

Figura 24 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 1% de biodiesel



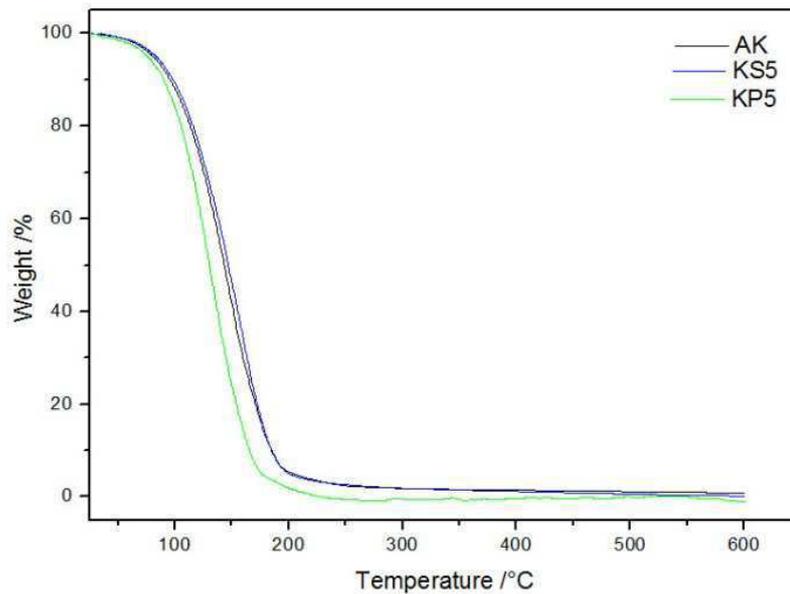
Fonte: Autor

Figura 25 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 3% de biodiesel



Fonte: Autor

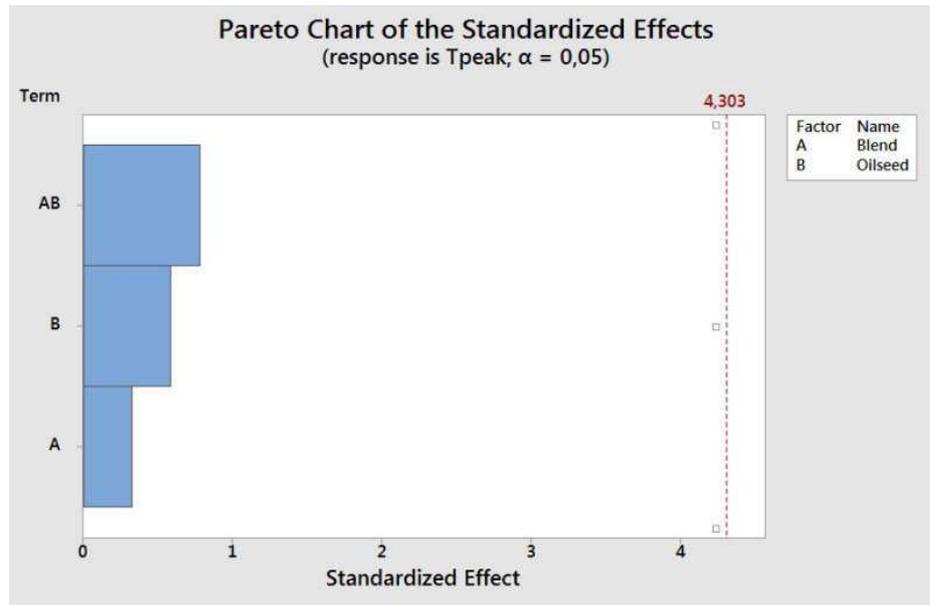
Figura 26 – Curva termogravimétrica para as amostras contendo 5% de biodiesel



Fonte: Autor

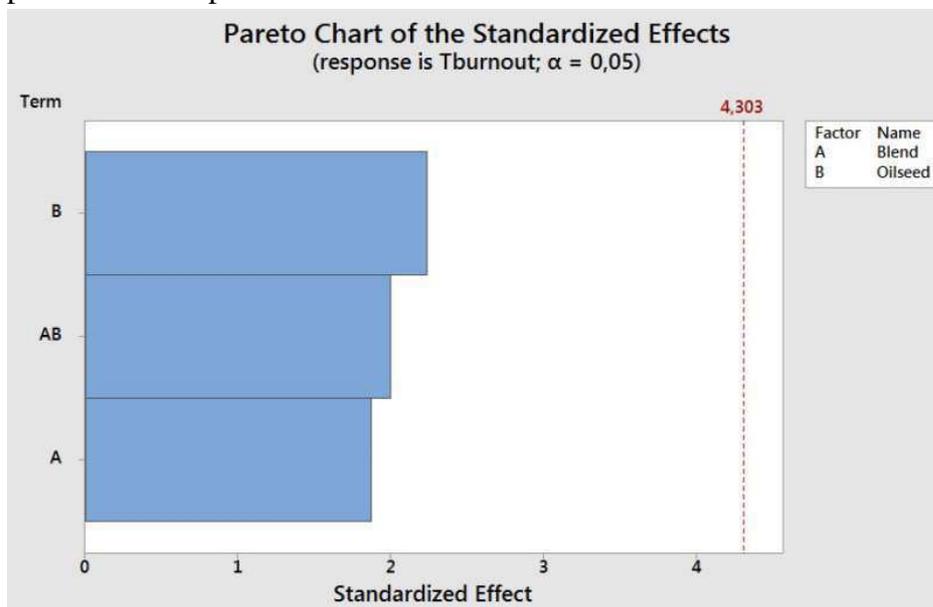
Como forma de avaliar qualitativamente os dados termogravimétricos, as diferenças de temperatura de pico do evento térmico observado para o Jet A1 e para as blendas, bem como a diferença observada para a temperatura de final de degradação deste mesmo evento térmico foi submetida à análise utilizando software estatístico Minitab 18[®]. Neste caso, foi avaliada a quantidade de biodiesel adicionada à blenda e a oleaginosa empregada na obtenção do biodiesel (neste caso, o gergelim e o pequi). O Gráfico de Pareto obtido para a temperatura de pico (Figura 27) mostra que a interação entre os dois fatores, oleaginosa e quantidade de biodiesel adicionada ao querosene, é fator importante e que impacta neste parâmetro, quando considerada como oleaginosas o gergelim e o pequi. Já para a temperatura de final de degradação, a escolha da matéria prima para a produção do biodiesel impacta fortemente este parâmetro (Figura 28). Estes resultados aliados às demais análises demonstram a importância na escolha da matéria prima para produção do biodiesel com finalidade de adição ao querosene de aviação: não somente o tipo de cadeia de ácido graxo deve ser levado em conta para escolha adequada do biodiesel, mas fatores como a qualidade do óleo (presença de antioxidantes naturais, condições de estocagem, dentre outros fatores) devem ser tomados em conta.

Figura 27 – Gráfico de Pareto para a diferença entre a temperatura de pico observada para o Jet A1 e para as blendas



Fonte: Autor

Figura 28 – Gráfico de Pareto para a diferença entre a temperatura de fim do evento térmico observada para o Jet A1 e para as blendas



Fonte: Autor

Conclusão

Os resultados obtidos sugerem que a utilização de biodiesel adicionado ao querosene de aviação é possível desde que seja cuidadosa a escolha da matéria prima a ser utilizada na produção do biodiesel. Análise de RMN ^1H confirmou o sucesso da reação de transesterificação do óleo de gergelim e de pequi. Já a análise cromatográfica mostrou que os óleos possuem composição semelhante, inclusive no grau de insaturação, sendo 79% do óleo de gergelim e 77% para o óleo de pequi constituído de ácidos graxos insaturados. As propriedades físico-químicas avaliadas neste estudo estiveram de acordo com parâmetros nacionais e internacionais para o querosene de aviação do tipo Jet A1. A maior variação na massa específica a 20 °C e na viscosidade cinemática a -20 °C foi observada para a amostra KS5, enquanto que a maior variação no ponto de fulgor ficou para a amostra KP5. Importante enfatizar que as normas Brasileiras se encontram de acordo com padrões internacionais para este tipo de combustível. As amostras que continham biodiesel de gergelim mostraram curva termogravimétrica semelhante ao querosene de aviação puro. Para as amostras contendo pequi, em quantidades maiores que 1% adicionada à blenda, foi observado um decréscimo na faixa de temperatura da curva termogravimétrica quando comparada a curva para o Jet A1. Deste modo, em baixas proporções, a escolha da matéria prima para produção do biodiesel não afetaria uma possível blenda com o querosene de aviação. Mas em maiores proporções, esta escolha ganha importância e óleos como o gergelim, que possuem boa estabilidade térmica e presença de antioxidantes naturais se mostram mais adequados a este fim.

REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível. 2009. Resolução N° 37 – 02.12.2009.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível. 2016. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e Biocombustíveis de 2016**. ISSN 1983-5884.
- CHUCK, C. J., DONELLY, J. **The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene**. 2014. Applied Energy. 118: 83-91
- HARI, T. K., YAAKOB, Z., BINITHA, N. N. **Aviation biofuel from renewable resources: routes, opportunities and challenges**. 2015. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 42: 1234-1244
- INFRAERO – Empresa Brasileira de Infraestrutura Aeroportuária. 2017. **Anuário Estatístico Operacional 2016**. Disponível em: http://www4.infraero.gov.br/media/552280/anuario_2016.pdf Acesso em 02/2018
- KORRES, D. M., KARONIS, D., LOIS, E., LINCK, M. B., GUPTA, A. K. **Aviation fuel JP-5 and biodiesel on a diesel engine**. 2008. Fuel. 87: 70-78
- MACHADO, M. T. C., MELLO, B. C. B. S., HUBINGER. M. D. **Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration**. 2012. Journal of Food Engineering. 117: 450-457
- Norma Regulamentadora NR-20. 2012. Disponível em <http://trabalho.gov.br/seguranca-e-saude-no-trabalho/normatizacao/normas-regulamentadoras/norma-regulamentadora-n-20-seguranca-e-saude-no-trabalho-com-inflamaveis-e-combustiveis> Acesso em 02/01/2018
- RANGKADILOK, N., PHOLPHANA, N., MAHIDOL, C., WONGYAI, W., SAENGSOOKSREE, K., NOOKABKAEW, S., SATAYAVIVAD, J. **Variation of sesamin, sesamol and tocopherol in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand**. 2010. Food Chemistry. 122: 724-730
- SAYDUT, A., DUZ, M.Z., KAYA, C., KADAFAR, A. B., HAMMACI, C. **Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel**. 2008. Bioresource Technology. 99:6656–6660
- SILVA, T. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., VIEIRA, A. T., OLIVEIRA, M. F., BATISTA, A. C. F. 2014. **Methylic and ethylic biodiesel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.): production and thermogravimetric studies**. 2014. Fuel. 136: 10-18
- SIVAKUMAR, D., VANKESWARAM, S. K., SAKTHIKUMAR, R., RAGHUNANDAN, B. N., HU, J. T. C., SINHA, A. K. **An experimental study on jatropha-derived alternative aviation fuel sprays from simplex swirl atomizer**. 2016. Fuel. 129: 36-44

UYUMAZ, A., SOLMAZ, H., YILMAZ, E., YAMIK, H., POLAT, S. Experimental examination of the effects of military aviation fuel JP-8 and biodiesel fuel blends on the engine performance, exhaust emissions and combustion in a direct injection engine. 2014. Fuel Processing and Technology. 128: 158-165

WERE, B. A., ONKWARE, A. O., GUDU, S., WELANDER, M., CARLSSON, A. S. Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L .) accessions evaluated over 3 years. 2006. Field Crops Research. 97:254–260

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Contando com dois trabalhos publicados a partir dos dados de pesquisa gerados nesta tese, tem-se que os óleos de gergelim (*Sesamum indicum*), moringa (*Moringa oleífera*), pequi (*Caryocar brasiliensis*) bem como óleo residual de frituras se apresentam como opção energética viável ao Nordeste Brasileiro e pouco aproveitada. Estes óleos foram submetidos com sucesso à reação de transesterificação catalítica homogênea básica, técnica comumente aplicada na produção de biodiesel. A caracterização destes biodieseis pode ser realizada através de análises espectroscópicas como ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono bem como análise termogravimétrica. De posse dos dados termogravimétricos, a determinação de parâmetros cinéticos de degradação como energia de ativação e fator pré-exponencial foram conduzidos utilizando métodos propostos por Coats-redfern, Madhusudanan, Tang e Starink. Determinação de parâmetros físico-químicos como índice de acidez, viscosidade a 40 °C e massa específica a 20 °C também foram conduzidos seguindo normas nacionais e internacionais.

A avaliação das blendas entre biodiesel de moringa e óleo residual de fritura mostraram que a adição de biodiesel de moringa melhorou a estabilidade térmica do biodiesel de fritura. Quando adicionados ao diesel, as amostras não afetaram o índice de acidez da mistura, sendo que o biodiesel de moringa permaneceu com índice de acidez dentro da norma quando submetido às condições de estocagem sem exposição à luz e em temperatura ambiente (25-30 °C).

Quando avaliada a adição de biodiesel de pequi e gergelim ao querosene de aviação Jet A1, observou-se que a qualidade do biodiesel a ser adicionado à mistura impacta nos parâmetros físico-químicos do querosene de aviação, diferentemente do comportamento observado para as misturas com diesel. Nesta parte do estudo, embora o gergelim e o pequi tenham mostrado através de dados de análise cromatográfica, composição química semelhante, o biodiesel de gergelim por possuir condições mais controladas de extração do óleo produziu biodiesel com comportamento termogravimétrico mais semelhante ao querosene de aviação nas proporções estudadas enquanto que o biodiesel de pequi provocou redução no range de temperatura de degradação do querosene de aviação nas três proporções avaliadas no estudo.

Assim temos que a diversidade de oleaginosas da região Nordeste Brasileira propicia vastas condições de aplicações destas na produção de biocombustíveis. O potencial para fins energéticos é desconhecido e pouco aproveitado. Embora o assunto biodiesel seja exaustivamente abordado na literatura, sua utilização efetiva como combustível no Brasil é restrita a sua adição ao diesel no teor de 10% em valores atuais e a produção atual se baseia na utilização de óleo de soja principalmente. Aplicações mais nobres como adição ao querosene de aviação, como foi abordado em parte deste trabalho, requer ainda mais estudos e testes e pesquisas neste sentido podem ser utilizadas como ferramentas de conhecimento do comportamento destas misturas e modificações futuras em padrões e normas, que atualmente não prevêm a presença de aditivos desta natureza ao querosene de aviação. Deste modo, conclui-se que a aplicação quanto recurso energético das oleaginosas abordadas nesta tese ainda é pequena, mas promissora pela qualidade dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

- ADEWALE, P., VITHANAGE, L. N., CHRISTOPHER, L. **Optimization of enzyme-catalyzed biodiesel production from crude tall oil using Taguchi method.** 2017. *Energy, Conversion and Management*. 154: 81-91.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível. 2009. Resolução N° 37 – 02.12.2009.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível. 2016. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e Biocombustíveis de 2016.** ISSN 1983-5884.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014. Resolução ANP N°45
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016. Resolução ANP N°30
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – 2018.** Disponível em: www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018
- ARRUDA, T. B. M.G., Rodrigues, F. E. A., ARRUDA, D. T. D., RICARDO, N. M. P. S., DANTAS, M. B., DE ARAÚJO, K. C. **Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*) – An alternative for the Brazilian Northeast.** 2016. *Industrial Crops and Products*. 91: 264-271
- AZAD, A. K., RASUL, M. G., KHAN, M. M. K., SHARMA, S. C., MOFIJUR, M., BHUIYA, M. M. K. **Prospects, feedstocks and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: a nonedible oil sources in Australia.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 61:302-318.
- BAÜMLER, E. R., CARRÍN, M. E., CARELLI, A. A. **Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent.** 2016. *Journal of Food Engineering*. 178: 190-197
- CHEN, H., XIE, B., MA, J., CHEN, Y. **NO_x emissions of biodiesel compared to diesel: higher or lower?** 2018. *Applied Thermal Engineering*. 137:584-593
- CHEN, J., FAN, X., JIANG, B., MU, L. YAO, P., YIN, H., SONG, X. **Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics and products characterization.** 2015. *Bioresource Technology*. 192, 592-602
- CHUCK, C. J., DONELLY, J. **The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene.** 2014. *Applied Energy*. 118: 83-91
- COATS, A. W., REDFERN, N. J. P. **Thermogravimetric analysis – a review.** 1963. *Analyst*. 88:906-924

DALPASQUALE, M., LOPES, M. C., ANAISSI, F.J. **Análise térmica aplicada na determinação da energia de ativação. Um experimento para o laboratório didático de físico-química.** 2013. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 5(4):271-278

DAGOSTIN, J. L. A., CARPINÉ, D., CORAZZA, M. L. **Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics.** 2015. *Ind. Crops Prod.* 74:69–75

DANTAS, M. B., CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES JR, V. J., SANTOS, N. A., ROSENHAIM, R., MARQUES, A. L. B., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. **Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the metanol and etanol routes.** 2007. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 87:835-839

DATTA, A., MANDAL, B. K. **A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 57:799-821

DHAWANE, S. H., KARMAKAR, B., GHOSH, S., HALDER, G. **Parametric optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach.** 2018. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6:3971-3980

FARIA, G. M. P., OLIVEIRA, M. S., CARVALHO, L. P., CRUZ, C. D. **Gains from selection for oil content in cotton.** 2013. *Industrial Crops and Products*. 51:370-375.

GAO, W., CHEN, K., XIANG, Z., YANG, F., ZENG, J., LI, J., YANG, R., RAO, G., TAO, H. **Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry.** 2013. *Industrial Crops and Products*. 44, 152-157

GEBREMARIAM, S. N., MARCHETTI, J. M. (1) **Economics of biodiesel production: review.** 2018. *Energy Conversion and Management*. 168:74-84

GEBREMARIAM, S. N., MARCHETTI, J. M. (2) **Techno-economic feasibility of producing biodiesel from acidic oil using sulfuric acid and calcium oxide as catalyst.** 2018. *Energy Conversion and Management*. 171:1712-1720

GEORGOGIANNI, K.G., KATSOULIDIS, A. K., POMONIS, P. J., MANOS, G., KONTOMINAS, M. G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis.** 2009. *Fuel Processing Technology*. 90:1016-1022

GO, A.W., SUTANTO, S., ONG, L.K., TRAN-NGUYEN, P.L., ISMADJI, S., JU, Y.-H. **Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 60:284–305

GOMES FILHO, J. C., PEITER, A. S., PIMENTEL, W. R. O., SOLETTI, J. I., CARVALHO, S. H. V, MEILI, L. **Biodiesel production from *Sterculia striata* oil by ethyl transesterification method.** 2015. *Industrial Crops and Products*. 74:767–772

GULDHE, A., SINGH, B., MUTANDA, T., PERMAUL, K., BUX, F. **Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: novel and sustainable energy approaches.** 2015.

Renewable and Sustainable Energy Reviews. 41:1447-1464

GULDHE, A., SINGH, P., ANSARI, F. A., SINGH, B., BUX, F. **Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalyst.** 2017. Fuel. 187:108-188

GUPTA, S. S., SHASTRI, Y. BHARTIYA, S. **Model-based optimisation of biodiesel production from microalgae.** 2016. Computers and Chemical Engineering. 89:222-249.

GURUNATHAN, B., RAVI, A. **Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst.** 2015. Bioresource Technology. 190:424-428

HAMA, S., NODA, H., KONDO, A. **How lipase technology contributes to evolution of biodiesel production using multiples feedstocks.** 2018. Current Opinion in Biotechnology. 50:57-64

HARI, T. K., YAAKOB, Z., BINITHA, N. N. **Aviation biofuel from renewable resources: routes, opportunities and challenges.** 2015. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 42: 1234-1244

INFRAERO – Empresa Brasileira de Infraestrutura Aeroportuária. 2017. **Anuário Estatístico Operacional 2016.** Disponível em: http://www4.infraero.gov.br/media/552280/anuario_2016.pdf Acesso em 02/2018

INSTITUTO ADOLFO LUTZ: **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4^o ed., Instituto Adolfo Lutz, Brasília (2005).

KAFUKU, G., MBARAWA, M. **Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters.** 2010. Applied Energy. 87: 2561-2565

KAKATI, J., GOGOI, T. K. **Biodiesel production from Kutkura (*Meyna spinosa* Roxb. Ex.) fruit seed oil: its characterization and engine performance evaluation with 10% and 20% blends.** 2016. Energy Conversion and Management. 121:152-161

KARMAKAR, B., DHAWANE, S. H., HALDER, G. **Optimization of biodiesel production from castor oil by Taguchi design.** 2018. Journal of Environmental Chemical Engineering. 6:2684-2695

KIVEVELE, T. T., MBARAWA, M. M., BEREZKY, A., LAZA, T., MADARASZ, J. **Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from *Croton megalocarpus* oil.** 2011. Fuel Processing Technology. 92:1244-1248

KOK, M. V. **Thermal behavior and kinetics of crude oils at low heating rates by differential scanning calorimeter.** 2012. Fuel Processing Technology. 96:123-127

KORRES, D. M., KARONIS, D., LOIS, E., LINCK, M. B., GUPTA, A. K. **Aviation fuel JP-5 and biodiesel on a diesel engine.** 2008. Fuel. 87: 70-78

KRISHNAN, K., NINAN, K. N., MADHUSUDANAN, P. M. **Equations or the rapid evaluation of general temperature integrals in non-isothermal kinetic analysis.** 1988. *Termochimica Acta.* 125: 11-124

KUO, T.C., SHAW, J.F., LEE, G.C. **Conversion of crude *Jatropha curcas* seed oil into biodiesel using liquid recombinant *Candida rugosa* lipase isozymes.** 2015. *Bioresource Technology.* 192:54-59

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acids oils (waste cooking oil) to biodiesel: a review.** 2010. *Biotechnology Advances.* 28: 500-518

LEIVA, C. R. M., CRNKOVIC, P. M., DOS SANTOS, A. M. **The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils.** 2006. *Quimica Nova.* 29:940-946

LI, H., NIU, S., LU, C., SHENG, S. **Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification.** 2015. *Energy Conversion and Management.* 98: 81-88

LI, H., YANG, W., ZHOU, D., YU, W. **Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine.** 2018. *Applied Thermal Engineering.* 137:310-318

MACHADO, M. T. C., MELLO, B. C. B. S., HUBINGER, M. D. **Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration.** 2012. *Journal of Food Engineering.* 117: 450-457

MAURYA, R., GHOSH, T., SARAVAIA, H., PALIWAL, C., GHOSH, A. MISHRA, S. **Non-isothermal pyrolysis of de-oiled microalga biomass: kinetics and evolved gas analysis.** 2016. *Bioresource Technology.* 221, 251-261

MILAZZO, M. F., SPINA, F., PRIMERANO, P., BART, J. C. J. **Soy biodiesel pathways: global prospects.** 2013. *Renewable & Sustainable Energy Reviews.* 26:579-624

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – **Biodiesel, the new fuel from Brazil.** 2003. National Biodiesel Production and Use Program. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html
Acesso em 30/11/2016

MOFIJUR, M., MASJUKI, H. H., ATABANI, A. E., ARBAB, M. I., CHENG, S. F., GOUK, S. W. **Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine.** 2014. *Energy Conversion and Management.* 82: 169-176

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos,** 1º ed., Livraria Varela, São Paulo (1998).

MORTON, J. F. **The horseradish tree, *moringa pterygosperma* (Moringaceae) – a boon to arid land?** 1991. *Economic Botany.* 45(3): 318-333

Norma Regulamentadora NR-20. 2012. Disponível em <http://trabalho.gov.br/seguranca-e-saude-no-trabalho/normatizacao/normas-regulamentadoras/norma-regulamentadora-n-20-seguranca-e-saude-no-trabalho-com-inflamaveis-e-combustiveis> Acesso em 02/01/2018

ONU – Organização das Nações Unidas – Rio +20 **The future we want**. 2012. Documento A/CONF.216/L.1

PANNEERSELVAM, N., MURUGESAN, A., VIJAKAYAKUMAR, C., KUMARAVEL, A., SUBRAMANIAM, D., AVINASH, A. **Effects of injection timing on bio-diesel fuelled engine characteristics - An overview**. 2015. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 50:17–31

RAHMAN, M. M., HASSAN, M. H., KALAM, M. A., ATABANI, A. E., MEMON, L. A., RAHMAN, S. M. A. **Performance and emission analysis of Jatropha curcas and Moringa oleifera methyl ester fuel blends in a multi cylinder diesel engine**. 2014. *Journal of Cleaner Production*. 65, 304-310

RANGKADILOK, N., PHOLPHANA, N., MAHIDOL, C., WONGYAI, W., SAENGSOOKSREE, K., NOOKABKAEW, S., SATAYAVIVAD, J. **Variation of sesamin, sesamol and tocopherol in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand**. 2010. *Food Chemistry*. 122: 724-730

RASHED, M. M., KALAM, M. A., MASJUSKI, H. H., MOFIJUR, M., RASUL, M. G., ZILKIFLI, N. W. M. **Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha and moringa oil methyl esters**. 2016. *Industrial Crops and Products*. 79, 70-76

RASHID, U. F., ANWAR, F., MOSER, B. R., KNOTHE, G. **Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel**. 2008. *Bioresource Technology*. 99: 8175-8179

ROSTAMI, M., FARZANEH, V., BOUJMEHRANI, A., MOHAMMADI, M., BAKHSHABADI, H. **Optimizing the extraction process of sesame seeds oil using response surface method on the industrial scale**. 2014. *Industrial Crops and Products*. 58:160–16

RUTTARATTANAMONGKOL, K., SIEBENHANDL-EHN, S., SCHREINER, M., PETRASCH, A. M. **Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction, physico-chemical properties and profile characterization of Moringa oleifera seed oil in comparison with traditional extraction methods**. 2014. *Industrial Crops and Products*. 58: 68-77

SANTOS, A. G. D., ARAUJO, A. S., CALDEIRA, V. P. S., FERNANDES, V. J., SOUZA, L. D., BARROS, A. K. **Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel**. 2010. *Thermochimica Acta* 506:57–61

SAYDUT, A., DUZ, M.Z., KAYA, C., KADAFAR, A. B., HAMMACI, C. **Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel**. 2008. *Bioresource Technology*. 99:6656–6660

SERRA, T., GIL, J. M. **Biodiesel as motor fuel price stabilization mechanism**. 2012. *Energy Policy*. 50:689-698

- SILITONGA, A.S., MASJUKI, H.H., MAHLIA, T.M.I., ONG, H.C., KUSUMO, F., ADITIYA, H.B., GHAZALI, N.N.N. **Schleichera oleosa L oil as feedstock for biodiesel production.** 2015. *Fuel* 156:63–70
- SILVA, L. N., CARDOSO, C. C., PASA, V. M. D. **Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel.** 2016. *Fuel*. 166:453–460
- SILVA, T. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., VIEIRA, A. T., OLIVEIRA, M. F., BATISTA, A. C. F. 2014. **Methylic and ethylic biodiesel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.): production and thermogravimetric studies.** 2014. *Fuel*. 136: 10-18
- SIVAKUMAR, D., VANKESWARAM, S. K., SAKTHIKUMAR, R., RAGHUNANDAN, B. N., HU, J. T. C., SINHA, A. K. **An experimental study on jatropha-derived alternative aviation fuel sprays from simplex swirl atomizer.** 2016. *Fuel*. 129: 36-44
- SONG, C., LIU, Q., JI, N., DENG, S., ZHAO, J., LI, S., KITAMURA, Y. **Evaluation of hydrolysis-esterification biodiesel production from wet microalgae.** 2016. *Bioresource Technology*. 214:747-754
- STARINK, M. J. **The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods.** 2003. *Thermochimica Acta*. 404:163–17
- SU, C. **Recoverable and reusable hydrochloric acid used as homogeneous catalyst for biodiesel production.** 2013. *Applied Energy*. 104:503-509
- TARIQ, M., ALI, SABIQ, KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogeneous catalyst, spectroscopy and chromatographic characterization of biodiesel: a review.** 2012. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16:6303-6316
- TIAN, X., DAI, L., LIU, D., DU, W. **Improved lipase-catalyzed methanolysis for biodiesel production by combining in-situ removal of by-product glycerol.** 2018. *Fuel*. 232:45-50
- UYUMAZ, A., SOLMAZ, H., YILMAZ, E., YAMIK, H., POLAT, S. **Experimental examination of the effects of military aviation fuel JP-8 and biodiesel fuel blends on the engine performance, exhaust emissions and combustion in a direct injection engine.** 2014. *Fuel Processing and Technology*. 128: 158-165
- VERMA, P. SHARMA, M. P.(1) **Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation.** 2016. *Fuel*. 180:164-174
- VERMA, P., SHARMA, M. P.(2) **Review of process parameters for biodiesel production from different feedstock.** 2016. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 62:1063-1071
- WANG, Y., FANG, Z., ZHANG, F., XUE, B. **One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg-Al hydroalcite nanoparticles.** 2015. *Bioresource Technology*. 193: 84-89

WANJUN, T., DONGHUA, C. **New approximate formula for the generalized temperature integral.** 2009. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 98:437–44

WERE, B. A., ONKWARE, A. O., GUDU, S., WELANDER, M., CARLSSON, A. S. **Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L .) accessions evaluated over 3 years.** 2006. *Field Crops Research*. 97:254–260

XUE, J. **Combustion characteristics, engine performances and emissions of waste edible oil biodiesel in diesel engine.** 2013. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 23:350-365

XUE, Y., ZHAO, W., MA, P., ZHAO, Z., XU, G., YANG, C., CHEN, H., LIN, H., HAN, S. **Ternary blends of biodiesel with petro-diesel and diesel from direct coal liquefaction for improving the cold flow points properties of waste cooking oil biodiesel.** *Fuel*. 177:46-52 (2016). doi:10.1016/j.fuel.2016.02.087

YAAKOB, Z., MOHHAMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAM, Z., SOPHIAN, K. **Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil.** 2013. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 18:184-193