



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

RUBÉM SAMUEL FREITAS DE PAULA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BODIESEIS DE ALGODÃO,
MAMONA E BABAÇU VIA RANCIMAT E DSC**

FORTALEZA

2017

RUBÉM SAMUEL FREITAS DE PAULA

ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIODIESEIS DE ALGODÃO, MAMONA
E BABAÇU VIA RANCIMAT E DSC

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios.

FORTALEZA

2017

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)

- P349a Paula, Rubém Samuel Freitas de.
Análise da estabilidade térmica dos biodieseis de algodão, mamona e babaçu via Rancimat e DSC /
Rubém Samuel Freitas de Paula. – 2017.
59 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios.
1. Biodiesel. 2. Calorimetria exploratória diferencial. 3. Estabilidade térmica e oxidativa. I. Título.
CDD 665.5092
-

RUBÉM SAMUEL FREITAS DE PAULA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIODIESEIS DE ALGODÃO,
MAMONA E BABAÇU VIA RANCIMAT E DSC**

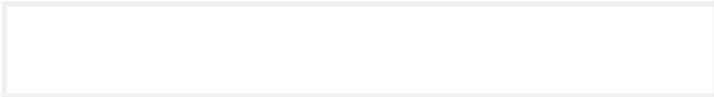
Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia do Petróleo.

Aprovada em 06/01/2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof.^a Dra. Rosana Maria Alves Saboya
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Dr. Ricardo José Pontes Lima
Ecole Polytechnique de Montreal

A Deus.

À família e aos amigos.

AGRADECIMENTOS

À ASTEF, pelo financiamento da pesquisa e pela manutenção da bolsa de auxílio.

A Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios, pela sublime orientação.

Aos doutores participantes da Banca examinadora, Rosana Saboya e Ricardo Lima, pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus colegas do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes, por todos os ensinamentos e colaborações.

RESUMO

Vários fatores levaram a busca por fontes alternativas de energia aos combustíveis fósseis. Dentre estes se destacam a preocupação ambiental e a necessidade de diversificação da matriz energética. Neste contexto, o Brasil se mostra como um dos grandes produtores mesmo com o baixo aproveitamento do seu grande potencial de produção, dado que possui uma das maiores extensões territoriais aliada a uma diversidade climática que permite a produção de diversas oleaginosas durante todo o ano, e simultaneamente, uma infraestrutura de produção subutilizada. Entretanto, faz-se necessário um rígido controle para que os biocombustíveis (por exemplo: biodiesel) garantam um bom desempenho, a integridade do motor e a segurança no seu transporte e manuseio. Assim, é essencial o monitoramento de possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem, pois a reação oxidativa afeta sua qualidade. Este trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade térmica e oxidativa dos biodieseis, obtidos por rota metílica, derivado de três diferentes oleaginosas com grande potencial de produção no nordeste brasileiro – algodão, mamona e babaçu. As amostras de biodiesel foram analisadas via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) antes e após o teste de oxidação acelerada via Rancimat. Os resultados mostraram que apesar da grande diferença dos métodos utilizados, a análise em DSC é capaz de captar a diferença de comportamento térmico da amostra antes e após o teste de oxidação acelerada. De acordo com os resultados, ambos os estudos mostraram, por meio do Período de Indução e Energia de ativação (cinética da reação via DSC) que o biodiesel de algodão (PI: 3,48 h – Ea: 137,05 kJ/mol) é mais propenso à oxidação, seguido pelo biodiesel de babaçu (PI: 5,43 h – Ea: 182,52 kJ/mol), e por último o de mamona (PI: 14,74 h – Ea: 258,78 kJ/mol).

Palavras-chave: Biodiesel. Calorimetria exploratória diferencial. Estabilidade térmica e oxidativa.

ABSTRACT

Several factors led to the search for alternative sources of energy to fossil fuels. Among these are the environmental concern and the need to diversify the energy matrix. In this context, Brazil is one of the greatest producers with low utilization of its great potential of production. In this context, this country has one of the greatest territorial extension and a climatic diversity that allows a production of several oilseeds throughout the year, and simultaneously, an underutilized production infrastructure. However, there is a need for strict control for biofuels (e.g. biodiesel) to guarantee good performance, engine integrity and safety in transport and handling. Oxidation affects biodiesel's quality, then, it is essential keeping control on the possible degradation during the storage process. This study aims main to evaluate the thermal and oxidative stability of biodiesel, obtained through the methylal route, derived from three different oilseeds with great production potential in the Brazilian northeast - cotton, castor and babassu. The biodiesel samples were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) before and after the accelerated oxidation test via Rancimat. The results showed, despite the great difference of the methods used, the DSC analysis is able to realize the difference in thermal behavior between the samples before and after the accelerated oxidation test. According to the results, both studies showed, through the Induction Period and Activation Energy, that cotton biodiesel (PI: 3,48 h – Ea: 137,05 kJ/mol) appears to be more prone to oxidation, followed by babassu biodiesel (PI: 5,43 h – Ea: 182,52 kJ/mol), and finally castor biodiesel (PI: 14,74 h – Ea: 258,78 kJ/mol).

Keywords: Biodiesel. Differential scanning calorimetry. Thermal and oxidative stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ocorrência do babaçu no Brasil	15
Figura 2 – Estrutura do ácido láurico	17
Figura 3 – Mamona	18
Figura 4 – Estrutura do ácido ricinoléico.....	20
Figura 5 – Algodão.....	20
Figura 6 – Estrutura do ácido linoléico	22
Figura 7 – Reação de transesterificação de triglicerídeos	24
Figura 8 – Reação de auto-oxidação	28
Figura 9 – Esquema básico de funcionamento do Rancimat.....	30
Figura 10 – DSC por compensação de potência.....	31
Figura 11 – DSC por fluxo de calor.....	31
Figura 12 – Cadinho de alumínio 40 μL.....	33
Figura 13 – Eventos típicos de experimento DSC.....	34
Figura 14 – Obtenção de parâmetros de estabilidade via DSC.....	35
Figura 15 – Obtenção de parâmetros cinéticos.....	36
Figura 16 – Representação do sistema reacional da reação de transesterificação	37
Figura 17 – Viscodensímetro digital Antor Paar SVM 3000-Stabinger.....	39
Figura 18 – Equipamento Rancimat 843.....	41
Figura 19 – Equipamento DSC 1	42
Figura 20 – Curva de Rancimat do biodiesel de algodão.....	46
Figura 21 – Curva de Rancimat do biodiesel de mamona	47
Figura 22 – Curva de Rancimat do biodiesel de babaçu.....	47
Figura 23 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de algodão antes e pós Rancimat.....	49
Figura 24 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de mamona antes e pós Rancimat.....	49
Figura 25 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de babaçu antes e pós Rancimat.....	50
Figura 26 – Gráfico de $\ln k \times 1/T$ referente ao primeiro evento exotérmico dos biodieseis estudados	52

LISTA DE TABELAS

Table 1 - Composição química típica do óleo de babaçu.....	17
Table 2 - Composição química típica do óleo de mamona	19
Table 3 - Composição química típica do óleo de algodão.....	22
Table 4 - Especificações ANP para biodiesel	25
Table 5 - Padrões utilizados para calibragem do DSC.....	33
Table 6 - Características físico-químicas dos óleos.....	43
Table 7 - Características físico-químicas dos biodiesel	44
Table 8 - Valores de Período de Indução obtidos à partir das quadruplicadas analisadas no Rancimat	48
Table 9 - Transições entálpicas obtidas da curva DSC para os biodieseis de algodão, mamona e babaçu	50
Table 10 - Comparação do primeiro pico exotérmico nas amostras antes e pós-Rancimat	51
Table 11 - Parâmetros cinéticos de oxidação segundo modelo de Borchardt and Daniels otimizando a ordem da reação pelo coeficiente de correlação (R^2).....	52
Table 12 - Taxas constantes de oxidação a diversas temperaturas ambientes otimizando a ordem da reação.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ASTEF	Associação Técnico-Científica Eng. Paulo de Frontin
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEN	Comite Europeen de Normalisation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EN	European Committee for Standardization
Empam	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte
IA	Índice de Acidez
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica
ISO	International Organization for Standardization
NBR	Normas Brasileiras Registradas
PI	Período de Indução
SNA	Sociedade Nacional de Agricultura
UFC	Universidade Federal do Ceará
UDOP	União dos Produtores de Bioenergia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivos gerais	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 Babaçu	15
2.1.1 Características composicionais.....	16
2.1 Mamona	17
2.2.1 Características composicionais.....	19
2.3 Algodão	20
2.3.1 Características composicionais.....	21
2.2 Biodiesel	22
2.3.1 Transesterificação	23
2.3.2 Especificações.....	24
2.4 Estabilidade Oxidativa	26
2.5 Reação de Oxidação	27
2.6 Análise Térmica	28
2.6.1 Histórico	29
2.6.2 Estabilidade Oxidativa Acelerada.....	29
2.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
2.6.3.1 Aplicações da DSC	32
2.6.3.2 Cadinhos.....	32
2.6.3.3 Calibração	33
2.6.3.4 Obtenção e manipulação dos dados obtidos.....	33
2.6.3.5 Estabilidade via DSC.....	34
2.6.3.6 Parâmetros Cinéticos	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Produção de biodiesel	37
3.2 Análise físico-química	38
3.2.1 Massa específica e viscosidade cinemática	38
3.2.2 Índice de Acidez	39
3.2.3 Teor de água	40
3.2.4 Conversão por Cromatografia Gasosa	40
3.3 Estabilidade Oxidativa a 110 °C	41
3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização dos óleos	43
4.2 Caracterização físico-química do biodiesel	44
4.3 Análise da estabilidade térmica e oxidativa	46
4.3.1 Rancimat	46
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	48
4.3.2.1 Curva DSC do biodiesel antes e após Rancimat	48
4.3.2.2 Cinética	51
5 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Vários fatores levaram a busca por fontes alternativas de energia aos combustíveis fósseis convencionais. Dentre eles podem ser citados o aumento de seu custo, o crescimento das emissões de poluentes na atmosfera, além da limitação de suas reservas a regiões específicas do globo. Esse conjunto de características têm tornado as energias de fontes renováveis cada vez mais atrativas (DERMIBAS, 2009; SHEEHAN et al., 1998).

De fato, os óleos vegetais, como alternativa de combustível, são estudados desde o final do século XIX, tendo Rudolf Diesel como pioneiro, todavia eram usados in natura, ou seja, na forma de óleo. Seu uso direto nos motores apresentou diversos problemas, como acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, queima incompleta, formação de depósitos na câmara de combustão, baixo rendimento, e como resultado da queima, a liberação de acroleína, substância altamente tóxica (GARDNER et al., 2004).

Contudo, as pesquisas desenvolvidas na área ao longo dos anos trouxeram à tona alternativas que melhorassem o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como diluição, microemulsificação com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia curta. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido possui propriedades muito similares às do petrodiesel (LIMA et al, 2007).

Por definição, o biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de uma matéria-prima lipídica renovável, tal como óleo vegetal ou gordura animal. Tipicamente, compreende cadeias de C14 a C22 e se apresenta como os melhores candidatos a combustíveis em motores a diesel (DERMIBAS, 2009). Assim, por ser oriundo da matéria orgânica e possuir em sua estrutura química ésteres poli-insaturados, apresenta susceptibilidade à oxidação a qual contribui para não especificação de qualidade, no que tange o parâmetro estabilidade à oxidação a 110 °C (LÔBO et al, 2009).

No Brasil, apesar da queda na produção (-2,4% com relação ao mesmo período de 2015), foram produzidos 1,6 bilhão de litros de biodiesel só no primeiro semestre de 2016. O óleo de soja respondeu por 78% de todo o biodiesel fabricado em território nacional, seguido das gorduras animais (18%), óleo de algodão (1%) e óleo de fritura usado (1%). A região Centro-Oeste foi responsável pela produção de 44% de todo o biodiesel, seguida das regiões Sul (38%) e Nordeste (8%) (UDOP, 2016). Esses dados mostram a necessidade de se diversificar a matéria-prima, de formar a homogeneizar a produção em todo território incentivando assim as pequenas indústrias e a agricultura familiar. O Brasil, se mostra

candidato a essa mudança pois sua diversidade climática e extensão territorial permitem a produção de oleaginosas de diferentes espécies durante todo o ano (OLIVEIRA, 2012).

É nítido o grande potencial de produção e das grandes vantagens da utilização de combustíveis renováveis. Entretanto, a introdução de um novo combustível automotivo na matriz energética exige um padrão de qualidade que garanta a segurança do consumidor, o bom funcionamento do motor e qualidade das emissões. Estes parâmetros estão associados às características físico-químicas do combustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos de análise. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva, garantindo o sucesso do novo combustível (LOPES, 2010).

Em relação ao biodiesel, faz-se necessário o alcance de padrões de qualidade pré-estabelecidos como, por exemplo, a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Combustíveis (ANP) N° 45 DE 25/08/2014, com o objetivo de fixar teores limites de contaminantes não prejudicando a qualidade das emissões provindas da queima, bem como o desempenho e a integridade do motor e a segurança no seu transporte e manuseio. Devem ser monitoradas, também, possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem, pois a reação oxidativa afeta a qualidade dos óleos e seus derivados em suas diversas aplicações industriais.

A estabilidade oxidativa se mostra como um ponto crítico, dado que fatores como contato com ar, luz e altas temperaturas durante sua armazenagem são agentes aceleradores da oxidação (Gondim, 2009).

O método já consagrado nos estudos de estabilidade oxidativa de biodiesel é via Rancimat, todavia, tem-se procurado técnicas que agilizem esse processo e o torne mais eficiente. Nesse sentido, a utilização de análises termoanalíticas, dentre elas a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica explorada no presente estudo, vêm ganhando bastante espaço nessa linha de pesquisa, pois elas permitem a análise concomitante de diversas propriedades. A determinação de calor específico, grau de pureza, cinética de reações, e identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura são algumas das propriedades que podem ser estudadas por DSC. Alia-se a todas essas qualidades a necessidade de quantidade reduzida de amostra e rapidez na obtenção dos resultados.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

Produzir biodiesel de três diferentes óleos vegetais (algodão, mamona e babaçu), avaliar suas propriedades físico-químicas e sua estabilidade termo-oxidativa baseado nas normas prevista pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e Combustíveis (ANP).

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar o Período de Indução (PI) dos biodieseis produzidos através do Rancimat seguindo a Norma Europeia EN 14112.
- ✓ Caracterizar as amostras de biodiesel a partir dos eventos térmicos captados pela análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- ✓ Avaliar a capacidade de determinação da estabilidade térmica do biodiesel comparando as curvas resultantes das análises das amostras em DSC antes e após o teste de oxidação acelerada (Rancimat).
- ✓ Determinar a cinética da reação de oxidação (Energia de ativação, taxa constante de reação e ordem da reação) dos biodieseis produzidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Babaçu

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae*, presente em diversos países da América Latina. No Brasil, ver Figura 1, seu uso é bastante difundido na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga cobrindo uma região de cerca de 196 mil km² com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí (CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012).

Figura 1 – Ocorrência do babaçu no Brasil



Fonte: Lorenzi (2010).

Suas amêndoas correspondem de 6 a 8 % do coco integral, pesando, em média, de 3 a 4 g, e composta, em média, por 65% de óleo. As amêndoas secas ao ar apresentam baixa umidade, não interferindo na qualidade do óleo, que têm sido o componente do fruto mais intensivamente utilizado (SOLER; VITALI; MUTO, 2007)

O censo agropecuário, disponibilizado pelo IBGE, cita uma produção de 97.820 toneladas de amêndoas de babaçu no ano de 2011, resultado decadente em face de 117.150 toneladas de 2006. A produção nacional é concentrada majoritariamente no estado do

Maranhão, com 93.9 %, e ela vem sendo realocada gradativamente a outras atividades em detrimento da produção do óleo (IBGE, 2006; IBGE, 2013). O extrativismo do coco tem diminuído nos últimos anos, coincidindo com a implementação de programas sociais do Governo Federal (SILVA et al., 2014).

Uma característica marcante do babaçu é seu alto grau de aproveitamento. Isso ocorre sobretudo em regiões carentes, onde se faz necessário o máximo aproveitamento dos recursos ofertados.

Do ponto de vista doméstico, pode-se citar o seu estipe, usado como adubo, a seiva de plantas jovens, que fermentada dá origem ao vinho, o carvão produzido a partir do coco, o líquido das amêndoas, que podem gerar um leite nutritivo semelhante a leite humano segundo o Instituto de Recursos Naturais do Maranhão, características estas que ajudam no combate à pobreza local (CARVALHO, 2007).

O babaçu apresenta grande potencial também no setor industrial. Dele se deriva produtos como etanol, metanol, coque, carvão reativado, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão (CARVALHO, 2007). Ainda, para fins de produção de biodiesel, o óleo de babaçu extraído das amêndoas, por ter composição predominante de triglicerídeos de ácidos láuricos, possui excelentes qualidades para a transesterificação devido à sua cadeia curta que interage mais efetivamente com o agente transesterificante, obtendo-se um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA; SILVA, R.; SILVA, C., 2007)

Todavia, por sua fraca exploração do ponto de vista econômico e agrícola, o babaçu continua a ser tratado apenas como um recurso marginal, continuando como integrante somente dos sistemas tradicionais de subsistência.

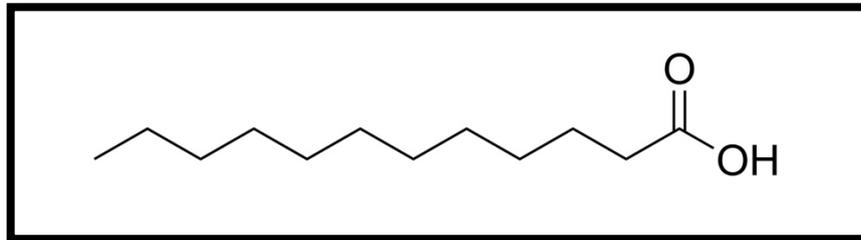
2.1.1 Características composicionais

A composição do biodiesel está diretamente ligada a composição do óleo que o originou. Suas propriedades físico-químicas também estão associadas às propriedades do óleo, como viscosidade, densidade e estabilidade oxidativa que podem ser explicadas e estimadas.

O óleo de babaçu tem como componente majoritário o ácido láurico (C12:0), ver Figura 2, éster saturado de cadeia carbônica média. Como o biodiesel de babaçu é composto predominantemente de ésteres saturados, tendem a uma maior estabilidade oxidativa, devido a não presença das duplas ligações, mais sensíveis a este efeito (SANTOS et al., 2009). É tido como uma matéria-prima que oferece produto com especificações mais adequadas que a soja,

majoritária na produção de biodiesel nacional, visto que apresenta menor viscosidade e densidade, ao mesmo tempo em que fornece maior número de cetano (SILVA et al., 2014).

Figura 2 – Estrutura do ácido láurico



Fonte: Autor.

Apesar de apresentar ácidos graxos saturados e insaturados, o óleo do babaçu é classificado como óleo saturado, dado que apresenta um percentual de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados em sua composição, como mostrado na Tabela 1. (MOUZINHO, 2007).

Table 1 - Composição química típica do óleo de babaçu

Ácido Graxo	Percentual
Ácido caprílico (C8:0)	5,0%
Ácido cáprico (C10:0)	6,0%
Ácido láurico (C12:0)	44,0%
Ácido mirístico (C14:0)	17,0%
Ácido palmítico (C16:0)	8,0%
Ácido esteárico (C18:0)	4,0%
Ácido oleico (C18:1)	14,0%
Ácido linoleico (C18:2)	2,0%

Fonte: LIMA; SILVA, R.; SILVA, C. (2007).

2.1 Mamona

A mamoneira, *Ricinus communis L.*, é uma oleaginosa e possui sementes de elevado valor industrial, já que o óleo extraído de suas sementes é matéria-prima para a fabricação de produtos elaborados como plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas e lubrificantes (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2010).

O óleo extraído da baga da mamona é também uma alternativa ecologicamente correta para a produção de biodiesel, sendo capaz de aumentar a geração de emprego e renda no campo, especialmente nas áreas mais pobres, ao mesmo tempo que reduz a dependência dos derivados de petróleo (ALVES et al., 2006). Todavia, seu custo elevado ainda é uma das causas do seu baixo aproveitamento no setor de produção de biodiesel no Brasil (NDIAYE et al., 2006).

As características da cultura da mamona permitem seu cultivo mesmo em regiões de clima seco, como semiárido nordestino (OLIVEIRA et al., 2011). Inicialmente, esse potencial brasileiro vislumbrou grandes conquistas, dado que o Brasil despontou como segundo maior produtor mundial de mamona na década de 70, responsável por um pouco mais de um quarto da produção mundial. Entretanto, foi perdendo espaço para outros mercados devido à falta de investimentos e emprego de tecnologia no segmento. Atualmente, China e Índia acumulam aproximadamente 90% da produção mundial. No território nacional, a Bahia concentra 85% de toda produção (ADITAL, 2009). Na Figura 3 está ilustrado o fruto da mamoneira.

Figura 3 – Mamona



Fonte: Eco4u (2012).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, articulado pelo Governo Federal desde 2003, cuja prioridade é fomentar a ampliação da produção e do consumo em escala comercial do biodiesel como aditivo ao diesel petrolífero, vem enfrentando dificuldades devido à concorrência da indústria ricinoquímica, que têm estimulado agricultores familiares produtores de mamona do Nordeste a abandonar os contratos com as

empresas produtoras de biodiesel. (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2010).

Frente às outras fontes oleaginosas para a produção de biodiesel, a mamona apresenta uma qualidade que fortalece o seu uso para esse fim, ela não está inserida na cadeia alimentícia, sendo assim considerada por alguns como petróleo “verde”. A ausência de fins alimentícios facilita o seu incentivo para este fim, dado que não enfrenta empecilhos éticos, ao contrário de outras matérias-primas naturais, que geram tal conflito.

2.2.1 Características composicionais

O óleo de mamona é um produto de especificidade rara na natureza, não havendo substituto derivado de óleo mineral. A principal característica que lhe confere tal qualidade é o seu alto teor de ácido ricinoléico, por volta de 90 % de sua composição, ver Tabela 2. Pode-se citar ainda outras características como a solubilidade em álcool, baixo ponto de congelamento, permanecendo líquido até temperaturas próximas de -30 °C e principalmente sua viscosidade, cerca de 18 vezes superior à viscosidade de outros óleos vegetais (NOBREGA, 2006).

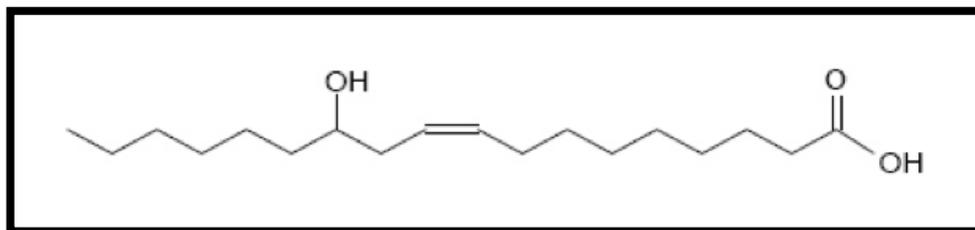
Table 2 - Composição química típica do óleo de mamona

Ácido Graxo	Percentual
Ácido Ricinoléico (C18:1)	84,0 - 91,0%
Ácido Linoleico (C18:2)	2,9 - 6,5%
Ácido Oléico (C18:1)	3,1 - 5,9%
Ácido Esteárico (C18:0)	1,4 - 2,1%
Ácido palmítico (C16:0)	0,9 - 1,5%

Fonte: Adaptado de Camengi (2009).

O triglicerídeo do ácido ricinoléico possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, a insaturação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono. Seus inúmeros derivados são fruto das propriedades físicas e químicas do ácido ricinoléico (Figura 4) ocasionados pela mescla dos grupos funcionais citados (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2010).

Figura 4 – Estrutura do ácido ricinoléico



Fonte: Autor.

2.3 Algodão

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta de grande complexidade morfológica (Figura 5). Possui estrutura com dois tipos de ramificações, com ramos frutíferos ou vegetativos, dois tipos de macrofilo, flores completas possuindo um terceiro verticilo floral, que lhe dá proteção extra e pode possuir glândulas de secreção, além de apresentar prófilos, folhas sem bainhas e pelo menos duas gemas na base de cada folha. Da semente se extrai o óleo que corresponde em média de 14 a 25% da massa desta (BELTRÃO; AZEVEDO, 2008).

Figura 5 – Algodão



Fonte: Circuito Mato Grosso (2014).

O algodoeiro é uma planta de clima quente, com período vegetativo dependente da quantidade de calor recebida (geralmente de 5 a 7 meses). Sua cultura exige verões longos, quentes e úmidos, com renovação do solo através de fertilizantes, e/ou rotação de culturas.

A colheita de zonas algodoeiras acontece em sua maioria de forma manual, mesmo existindo processos mecanizados, pois as cápsulas da planta podem ter períodos diferentes para sua abertura. Essa especificidade gera uma problemática, a necessidade de mão-de-obra numerosa, mesmo sendo atenuado pela mecanização em outras fases da cultura como preparo da terra e plantio (GONDIM, 2009). O rendimento em óleo de algodão varia de 0,1-0,2 toneladas por hectare, com três meses de colheita e com ciclo máximo de eficiência anual (BOCCARDO, 2004).

O Brasil é o terceiro maior exportador de algodão do mundo. Somente nos primeiros oito meses de 2015, o País exportou mais de 313.000 toneladas do produto, representando novas divisas no valor aproximado de US\$ 480 milhões. No mesmo período do anterior, foram exportadas cerca de 242.000 toneladas, gerando US\$ 463 milhões. No comparativo, um aumento de 29 %. Os principais países importadores foram a Indonésia, o Vietnã e a Coréia do Sul. A produção no Brasil se concentra nos estados de Mato Grosso, Bahia, Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Maranhão. Como 5º produtor, atrás de China, Índia, Estados Unidos e Paquistão, o País produziu 1.467 milhão de toneladas na safra 2014/2015 (SNA, 2015).

Pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (Empam) sugerem que a produção de biodiesel a partir do óleo de algodão é o caminho para retomada da cultura na região, pois acreditam que isto pode valorizar o produto e aumentar os ganhos da agricultura familiar (BIODIESELBR, 2008).

2.3.1 Características composicionais

Para o produtor de biodiesel, o óleo de algodão tem a vantagem de ser mais barato que o de soja e possuir quase a mesma disponibilidade. É por isso que esse óleo acabou conquistando espaço e ocupa atualmente o terceiro lugar entre as matérias-primas mais usadas para produção de biodiesel no Brasil, atrás apenas da soja e do sebo.

Mas, por outro lado, ele é um óleo mais impuro, que exige um pré-tratamento específico, o que significa mais custos. O algodão também tem a desvantagem de ter baixo teor de óleo por caroço. Muito abaixo do rendimento do pinhão-manso, por exemplo.

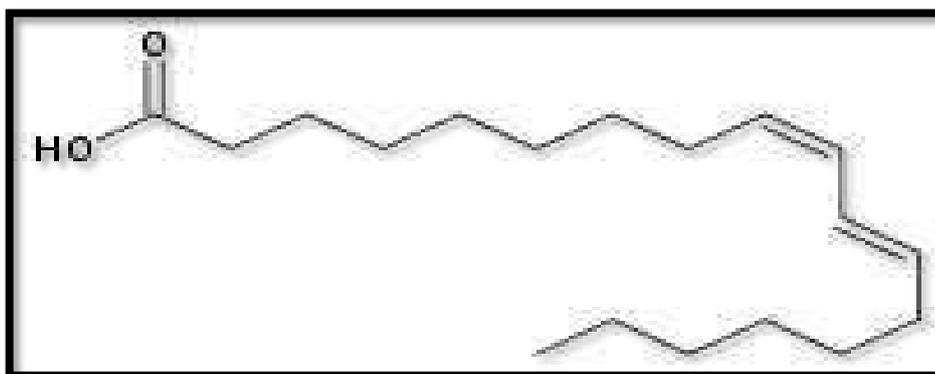
Entre os desafios dessa cultura está o desenvolvimento de cultivares com maior teor de óleo, mas que mantenham a qualidade da fibra. O processo de extração de óleo também pode ser melhorado (BIODIESELBR, 2016). A Tabela 3 mostra os intervalos de composição esperado para o óleo de algodão.

Table 3 - Composição química típica do óleo de algodão

Ácido Graxo	Percentual
Ácido mirístico (C14:0)	0,4 – 2,0%
Ácido palmítico (C16:0)	17,0 – 31,0%
Ácido palmitoleico (C16:1)	0,5 – 2,0%
Ácido esteárico (C18:0)	1,0 – 4,0%
Ácido oleico (C18:1)	13,0 – 44,0%
Ácido linoleico (C18:2)	33,0 – 59,0%
Ácido linolênico (C18:3)	0,1 – 2,1%
Outros	<2%

Fonte: Adaptado de Campestre (2016).

Em resumo, o plantio de algodão não traz grandes vantagens, já que seu teor de óleo é baixo, entretanto, é de grande importância comercial para as regiões que o produz, como a maioria dos estados do Nordeste. A estrutura do ácido linoléico, principal componente do óleo de algodão, pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura do ácido linoléico

Fonte: Autor.

2.2 Biodiesel

O biodiesel é por definição, sancionada na lei 11.097/2005, um combustível biodegradável proveniente de fontes renováveis para uso em motores de ignição interna por compressão. Pode ser obtido por vários processos, sendo a transesterificação o mais difundido.

Segundo a ANP 2016, “O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão manso. No Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada. A gordura animal é a origem de cerca de 20% do biodiesel produzido no país. Algodão e óleo de fritura também são fontes significativas para produção desse biocombustível”.

O uso de biocombustível tem sido recorrente na temática sobre recursos energéticos. A sua grande aceitação vem do fato de que os biocombustíveis oferecem uma oportunidade de gradual substituição da atual matriz energética fóssil a qual é finita. Entretanto, a vantagem de sua produção não se resume a complementação energética atual e a possibilidade de substituição futura. Contribui também o apelo ambiental tal qual o apelo político-econômico. Ambientalmente suas vantagens são dadas principalmente pela diminuição da emissão de particulados, de aromáticos, de enxofre e de hidrocarbonetos não reagidos. No geral, ainda representa uma diminuição do avanço do efeito estufa, dado que a quantidade de carbono emitido na queima desse combustível é equivalente ao absorvido pelo vegetal que o dá origem (BRASIL, 1985). No, cita-se a geração de empregos, devido a implantação de uma agroindústria, contribuindo com a fixação de famílias no campo, além de incentivo ao uso de terras inadequadas para produção de alimentos (SANTOS, J., 2008).

Apesar das contribuições positivas da produção de aspecto político-econômico biodiesel, no contexto global, existe a preocupação do conflito entre a produção de alimento e de biocombustíveis, pois o preço e a disponibilidade do primeiro podem ser afetados em países com pequena extensão territorial com clima e solo em condições adversas. O Brasil é privilegiado nesses quesitos, pois, além da grande extensão territorial, a qual inibe a competição desses dois setores citados, ainda apresenta uma enorme diversidade de plantas oleaginosas, de solos e de condições climáticas (SANTOS, J., 2008).

2.3.1 Transesterificação

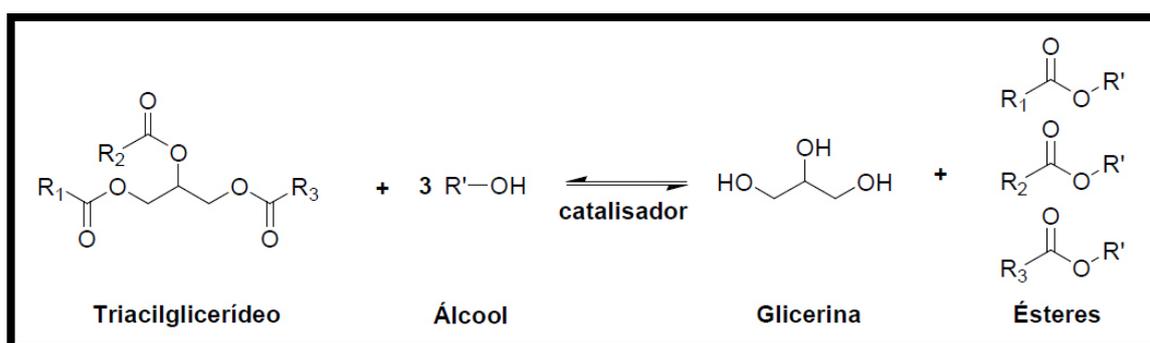
A transesterificação é a reação sofrida por óleo vegetal e gorduras para obtenção de biodiesel. O principal objetivo dessa transformação é obter um combustível com especificações aceitáveis, normatizadas pela ANP, para substituir o diesel, dado que os óleos não podem ser utilizados diretamente no motor dos veículos, devido à alta viscosidade e densidade (SILVA et al., 2014)

A transesterificação corresponde a três etapas consecutivas na presença de um catalisador, produzindo em cada etapa um éster alquílico a partir da reação do triglicerídeo

com o álcool (Figura 7). Os intermediários formados são o diglicerídeo e o monoglicerídeo, que se não reagidos podem permanecer como subprodutos (SANTOS, J., 2008).

O tipo de óleo, o álcool utilizado e seu excesso na reação, a quantidade de catalisador, tempo da reação e a temperatura em que esta ocorre influenciam fortemente no sucesso da reação de transesterificação (DERMIBAS, 2009; OLIVEIRA, 2016).

Figura 7 – Reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: Oliveira (2012).

Os álcoois mais utilizados são o metanol e etanol, pois a reação apresenta baixíssima conversão para álcoois de maior cadeia. A reação com metanol é mais efetiva, exigindo menores quantidades quando comparado ao etanol, entretanto apresenta o inconveniente de ser um produto em sua maioria de origem mineral. Em contrapartida ao seu caráter renovável, o etanol apresenta uma reação mais complexa com o triglicerídeo, devido ao efeito estérico, e os produtos formados na reação, éster etílico e glicerina, necessitam de métodos mais apurados para a separação (SOUSA, 2008).

Os catalisadores alcalinos homogêneos representam a rota predominante nas reações de transesterificação, pois apresentam resultados mais efetivos com menor quantidade de álcool, além de menores temperaturas e tempos reacionais (COSTA NETO et al., 2000).

O caráter reversível da reação torna o fator tempo reacional igualmente importante, já que assim, haverá um ponto ótimo para a reação, que deverá ser observado e levado em consideração na reação (BRANDÃO, 2007)

2.3.2 Especificações

A regulamentação imposta nacionalmente pela ANP visa garantir a qualidade, funcionalidade e padronização do biodiesel. A determinação das características físico-

químicas é feita conforme as normas nacionais da Normas Brasileiras Registradas (NBR) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e das normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO), e do Comitê Europeu de Normalização (CEN). A Tabela 4 apresenta a especificação do biodiesel, segundo Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014 - Federal, que é exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites de contaminantes e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade.

Table 4 - Especificações ANP para biodiesel

Propriedade	Unidade	Limite
Aspecto	-	LII
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0*
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25

Propriedade	Unidade	Limite
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8

Fonte: Adaptado de ANP (2014)

*Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

2.4 Estabilidade Oxidativa

O estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade, sobretudo no que concerne a seu armazenamento. A estabilidade oxidativa é a resistência de dada amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação (TAN et al., 2002). Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na Norma Europeia EN 14112.

A qualidade do biodiesel pode ser comprometida devido a processos de oxidação quando exposto ao ar, assim como por degradação hidrolítica, na presença de água. A presença de intermediários da reação de transesterificação, como monoglicerídeos e diglicerídeos, e produtos como glicerol também podem influenciar negativamente na qualidade do biodiesel, devido suas propriedades emulsificantes. Toda essa problemática eleva a estabilidade oxidativa a um patamar elevado no número de pesquisas (GALVÃO, 2006).

Define-se degradação como toda alteração sofridas por um composto em suas propriedades físico-químicas ocorridas por ação de agentes ambientais. Substâncias como óleos e gorduras são vulneráveis ao processo de oxidação. O biodiesel, como combustível derivado destes óleos, também está sujeito a oxidação. Fatores externos como longos tempos

de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos em conjunto com características moleculares, tais como insaturações, favorecem os processos oxidativos, afetando assim a qualidade do biodiesel (RODRIGUES, 2006).

Mccormick et al. (2007) em estudo sobre a estabilidade térmica e formação de insolúveis com 27 amostras de biodiesel de soja, óleo usado e sebo, mostraram através de caracterizações de seus ácidos (CG-MS), metais e glicerina livre e total, que o maior número de poli-insaturados implica maior formação de insolúveis e menor período de indução.

O conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto, dado que o biodiesel pode ser oriundo de diversas matrizes oleaginosas.

A resolução da Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 estabelece a estabilidade oxidativa para o B100 como 8h a 110 °C. Segundo a norma supracitada EN 14112.

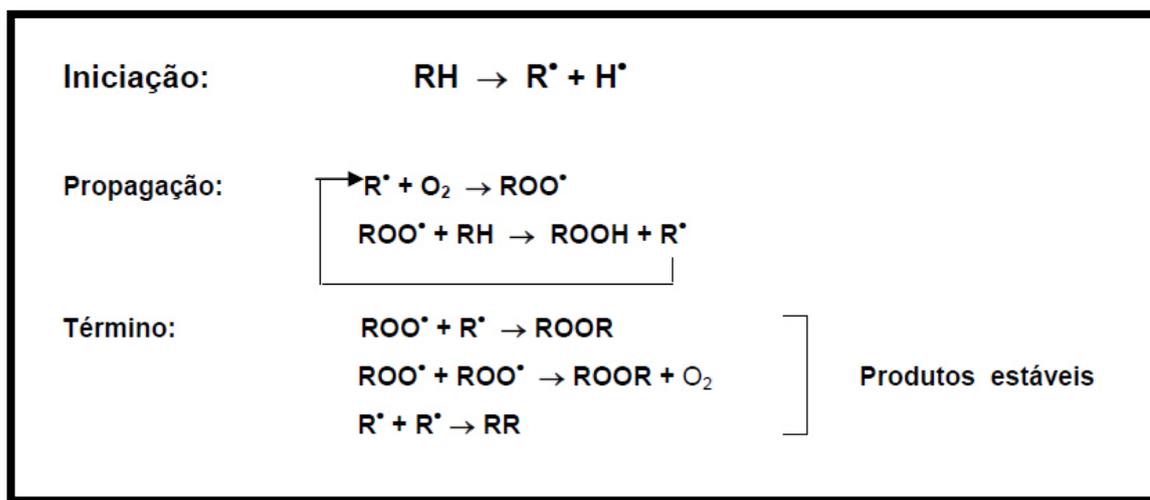
O método de determinação da estabilidade oxidativa utiliza equipamentos como Rancimat, entretanto o tempo de análise aparece como um inconveniente, pois a norma para o biodiesel exige um mínimo de 8 h para o PI, e o tempo de setup (montagem das amostras e lavagem do material) supera facilmente 2h. Visando sobrepujar esse problema, a análise DSC tem sido utilizada, pois além do menor intervalo de tempo para a análise essa técnica é capaz de fornecer outras propriedades da amostra, como entalpia de reação, capacidade térmica e pureza.. Uma faixa de 500 °C a uma taxa de 10 °C/min tem seu tempo de análise, incluindo tempo de resfriamento e montagem da amostra, de menos de 1,5 h (TAN et al., 2002; VELASCO; ANDERSEN; SKIBSTED, 2004).

2.5 Reação de Oxidação

Dentre os processos oxidativos, a auto-oxidação é o mais comum em óleos e gorduras, e corresponde a uma reação em cadeia com as etapas de iniciação, propagação e terminação. Na iniciação ocorre à formação do radical livre do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico, estimulada pela presença de substâncias ou espécies iniciadoras tais como, luz, calor ou traços de metais. Na propagação, o radical livre carbônico reage com o oxigênio do ar desencadeando efetivamente o processo oxidativo. Nesta etapa ocorre a formação dos produtos primários, os peróxidos e os hidroperóxidos. Na última etapa, a terminação, os radicais livres originam os produtos secundários de oxidação, tais como, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis os quais são obtidos por cisão e rearranjo dos hidroperóxidos (OLIVEIRA, 2012).

De forma a evitar a auto-oxidação (Figura 8) dos óleos e seus derivados, medidas como a diminuição dos precursores devem ser tomadas, ou seja, diminuição da incidência luminosa e da temperatura. A eliminação da presença de metais e o uso de antioxidantes também contribuem contra a iniciação desse processo degradativo (MUKAI et al., 1993).

Figura 8 – Reação de auto-oxidação



Fonte: Gondim (2009).

2.6 Análise Térmica

Análise térmica é por definição da Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância sujeita a uma programação controlada de temperatura bem definida, é monitorada em função do tempo ou temperatura sob uma dada atmosfera. Assim é imperativo que haja uma propriedade físico-química sendo quantificada em função da temperatura, e que esta esteja sob total controle do operador para que então uma técnica térmica seja considerada termoanalítica. Variação de massa, estabilidade térmica, grau de pureza, transições de estado físico, entalpia, capacidade calorífica, resistência térmica total ao fluxo calorífico, transições vítreas, assim como a curva de decomposição térmica ou termo-oxidativa de uma substância são propriedades que podem ser definidas a partir de análise térmica (IONASHIRO, 2004; LOPES, 2010). Dentre estas técnicas enfatiza-se a Calorimetria Exploratória Diferencial cuja aplicação tem se mostrado eficaz na caracterização, desenvolvimento e controle de qualidade de novos produtos.

2.6.1 Histórico

Há registros de que no século XIV estudos termogravimétricos já eram utilizados no processo de refinamento do ouro. Em 1963, a termogravimetria alcançou o seu apogeu com Duval, que estudou a estabilidade térmica de vários precipitados e desenvolveu a automatização da técnica. Sabe-se ainda que termobalanças foram construídas ainda no início XIX por Nerst e Riesenfeld (1903), Brill (1905), Truchot (1907), Urbain e Boulanger (1912). Outras técnicas tais como a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) também já eram utilizadas no século XIX. Em 1887 essas técnicas analíticas, foram empregadas na mineralogia para a identificação de argilas, por Lê Chatelier.

Em tempos mais recentes com o desenvolvimento tecnológico, foi possível a criação de instrumentos automatizados controlados por microprocessadores, esses novos equipamentos ainda podem ser acoplados a outros tais como espectrômetro de massa, cromatografia e infravermelho, isto permite realizar análises rápidas e precisas. Esses equipamentos são capazes de fornecer informações rápidas e precisas sobre o comportamento térmico de substâncias orgânicas e inorgânicas tais como combustíveis, polímeros, argilas cerâmicas, fármacos e solo.

2.6.2 Estabilidade Oxidativa Acelerada

Testes de oxidação acelerada são utilizados na avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial, estabelecido pela Norma Europeia EN 14112, e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001).

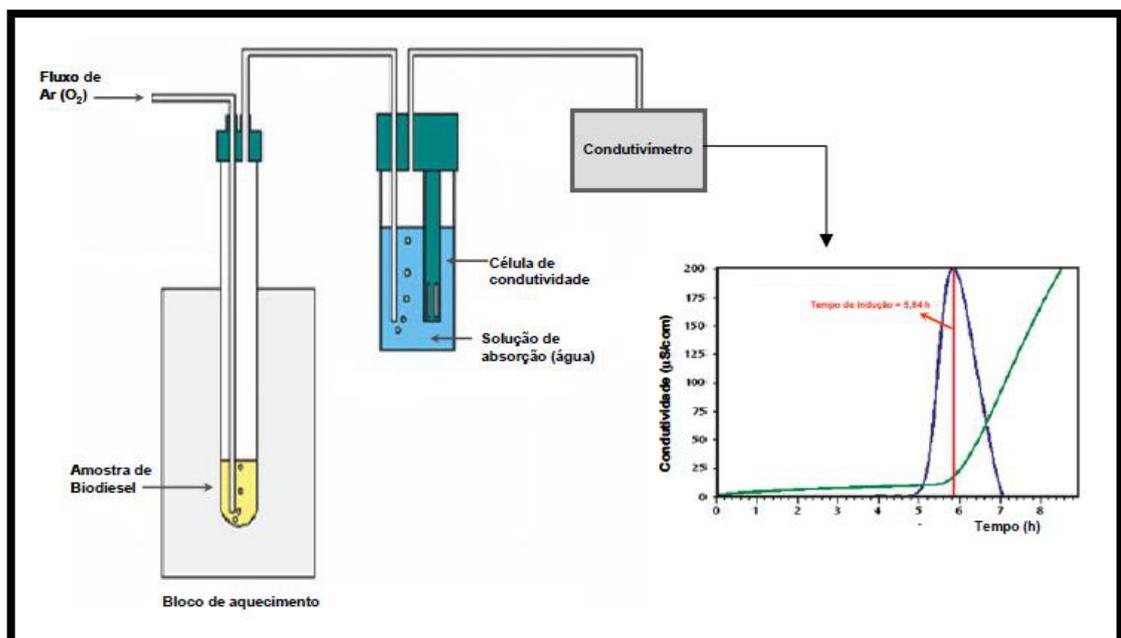
A estabilidade oxidativa do biodiesel depende notadamente das proporções dos diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados que compõem os óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados, são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem processos oxidativos (KNOTHE, 2005; EYCHENNE; MOULOUNGUI; A GASET, 1998).

O esquema de funcionamento do Rancimat, mostrado na Figura 3.8, consiste no borbulhamento de ar em uma amostra em aquecimento constante à 110 °C, para biodiesel.

Passado pela amostra, o ar é encaminhado e lavado em água deionizada, a qual é monitorada continuamente por um condutivímetro durante o teste. Os produtos da oxidação

são solubilizados influenciando, assim, da condutividade elétrica na água. A perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento abrupto dessa condutividade. Os compostos dissolvidos na água podem ser identificados por técnicas complementares como, por exemplo, cromatografia gasosa. O teste do Rancimat é um dos métodos mais utilizados para estabelecer prognósticos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel, porém necessita de maiores quantidades de amostras, de ar e requer tempos maiores para a realização das análises que o DSC e o petroOXY, por exemplo (SANTOS, J., 2008). Na Figura 9, é possível visualizar o esquema de funcionamento do Rancimat.

Figura 9 – Esquema básico de funcionamento do Rancimat



Fonte: Santos, J. (2008).

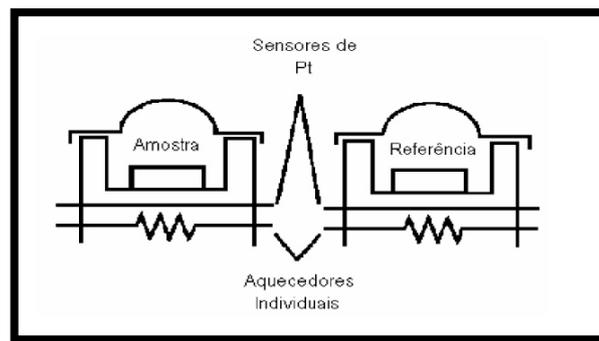
2.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica baseada na medição da diferença de energia liberada ou fornecida entre uma dada amostra e um material de referência inerte termicamente, à medida que, a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. Existem dois métodos de medição no âmbito desta técnica, são elas: a calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência e a calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor (SKOOG et al., 2006).

Na DSC por compensação de potência (Figura10), há uma medição contínua da

energia envolvida nos eventos térmicos, seja em um aquecimento ou um resfriamento. A amostra e a referência são mantidas separadas, porém em calorímetros idênticos, em condições isotérmicas. Os termopares detectam qualquer diferença de temperatura que ocorra entre amostra e referência devido a eventos entálpicos, endotérmicos ou exotérmicos, a partir desta informação o sistema modula a potência de um dos calorímetros de modo a manter as temperaturas idênticas (WENDHAUSEN et al., 2002).

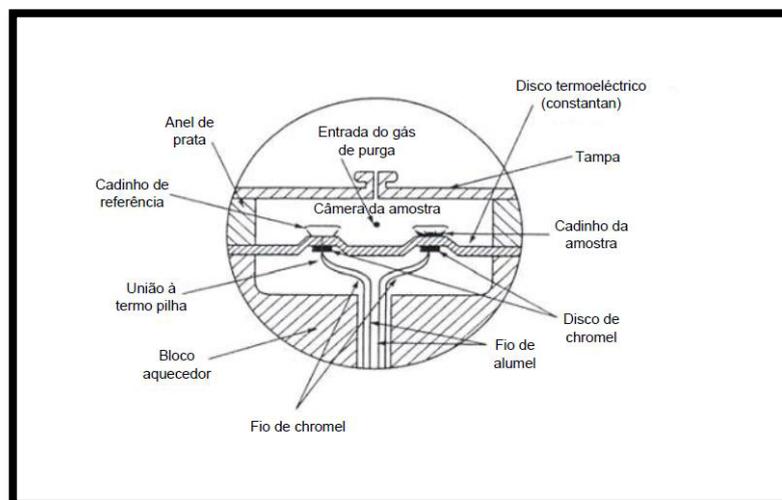
Figura 10 – DSC por compensação de potência



Fonte: Skoog (2002).

Já na DSC por fluxo de calor (Figura 11), tanto amostra como referência são aquecidas pela mesma fonte de calor. Os termopares conectados ao disco termoeletrico controlam a transferência de energia para as cápsulas que contém amostra e referência. A variação de temperatura que ocorre entre estas cápsulas é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo de energia (SKOOG et al., 2006).

Figura 11 – DSC por fluxo de calor



Fonte: Skoog (2002).

Em suma, a técnica empregada mede as variações de energia térmica para manter o equilíbrio térmico entre amostra e referência, durante o evento térmico. As transições entálpicas endotérmicas e exotérmicas ocorrem devido às mudanças de estados físicos – fusão, ebulição, sublimação e vaporização – ou às reações químicas – desidratação, dissociação, decomposição, oxidação e redução. Em geral, fusão, vaporização e redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

O DSC apresenta a vantagem do uso de quantidade reduzida da amostra e rapidez na obtenção de resultado.

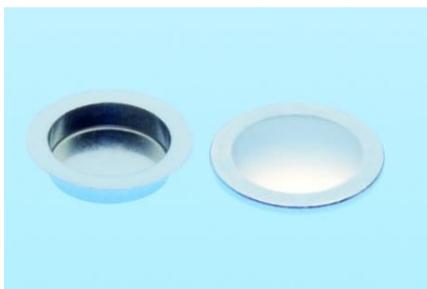
2.6.3.1 Aplicações da DSC

Segundo DANTAS (2006), como aplicações da DSC podem ser citadas:

- ✓ Estudo de eventos térmicos – calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;
- ✓ Identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;
- ✓ Identificação da composição quantitativa de materiais – sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica e alimentos;
- ✓ Determinação da estabilidade térmica – oxidação de óleos vegetais e seus derivados;
- ✓ Determinação de parâmetros cinéticos.

2.6.3.2 Cadinhos

Os cadinhos utilizados em DSC podem ser produzidos a partir de uma gama de materiais. Desde os mais nobres – platina – até mesmo alumínio (Figura 12). Dependendo do propósito, pode-se recorrer a materiais não inertes como o cobre – como para determinação de tempo de indução de oxidação acelerada. Uma qualidade que se faz necessária é a facilidade para condução de calor, permitindo, assim, o fluxo controlado de calor entre a amostra e a referência (WENDHAUSEN et al., 2002).

Figura 12 – Cadinho de alumínio 40 μ L

Fonte: Mettler Toledo (2007)

2.6.3 3 Calibração

É de extrema necessidade que o as temperaturas indicadas pelo equipamento, bem como o fluxo de calor indicado sejam precisos para garantir a validade dos dados obtidos e a reprodutibilidade do resultado. Dito isso, realiza-se a calibração do equipamento através de amostras padronizadas. Realiza-se uma análise com cadinho de referência vazio, e cadinho com a amostra padrão (LUCAS et al., 2001).

A amostra utilizada como padrão tem variação de entalpia de fusão, bem como a temperatura de início deste evento conhecidas (BERNAL et al., 2002). Os valores de temperatura e entalpia de fusão para índio e zinco são encontrados na Tabela 5.

Table 5 - Padrões utilizados para calibragem do DSC

Padrão	T_{fusão} (°C)	ΔH_{fusão} (J/g)
In	156,6	28,54
Zn	419,6	100,9

Fonte: Adaptado de Mettler Toledo (2007).

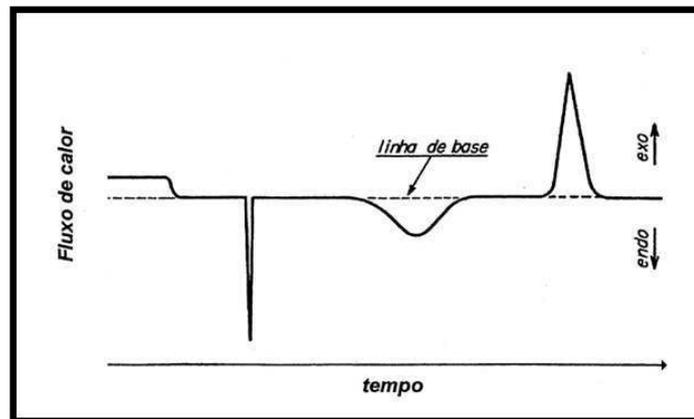
2.6.3.4 Obtenção e manipulação dos dados obtidos

A resposta de uma análise da técnica DSC é uma curva onde a abscissa é expressa em temperatura ou tempo, ao mesmo tempo a ordenada contém o fluxo de calor correspondente, podendo este ser padronizado ou não pela massa da amostra utilizada. Quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada/absorvida no processo, dessa forma a massa utilizada pode influenciar na “clareza” dos resultados, deixando os picos mais acentuados à medida que se utiliza uma maior quantidade de massa de

amostra (BERNAL et al., 2002).

Transições de primeira ordem – endotérmicas ou exotérmicas – são reveladas por meio de picos, podendo ocorrer sobreposição. A área do pico diretamente sob a curva é proporcional à entalpia (ΔH) envolvida no processo, expressa J, ou J/g caso seja utilizado o gráfico normalizado pela massa. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea, são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica (WENDHAUSEN et al., 2002).

Figura 13 – Eventos típicos de experimento DSC



Fonte: Adaptado de Bernal et al. (2006).

Segundo LUCAS et al. (2001) diversos fatores influenciam nos resultados de uma análise de DSC. Têm-se os fatores instrumentais, onde os mais significativos são a velocidade de variação de temperatura, o dispositivo que contém a amostra, o sensor de temperatura e a forma de registro e fatores associados à amostra, como tamanho, forma de empacotamento, distribuição das partículas que a constituem, pela atmosfera em que a analisada e também tratamento prévio ocorrido.

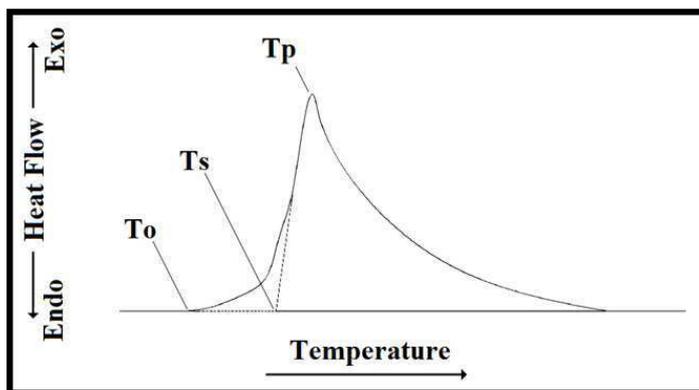
2.6.3.5 Estabilidade via DSC

A quantificação entálpica, a temperatura onset (T_o), a temperatura onset extrapolada (T_s) e a temperatura de pico (T_p) da reação de interesse são obtidas segundo a ASTM E537-12.

A T_o corresponde ao início do efeito entálpico, ou seja, é o ponto onde a curva deixa a linha de base, a T_s corresponde a uma forma alternativa de estabelecer esse início, e é

obtida pelo cruzamento entre a linha tangente à lateral do pico e a tangente à linha de base. A T_p indica o ponto da reação onde se registra a maior taxa energética. A visualização desses parâmetros é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Obtenção de parâmetros de estabilidade via DSC



Fonte: Autor.

Para a obtenção da entalpia da reação (ΔH), deve-se utilizar a curva DSC em função do tempo. Entretanto, alguns softwares de avaliação de curvas DSC fornecem a informação independente da grandeza escolhida para a abscissa, tempo ou temperatura. Ao integrar o intervalo correspondente ao pico, obtém-se a área (A) que é numericamente igual a ΔH , devendo se avaliar a unidade.

2.6.3.6 Parâmetros Cinéticos

A determinação da ordem da reação, da energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius neste primeiro método foi baseada na norma ASTM E2041-13.

Seguindo o modelo de *Borchardt & Daniels* que parte do pressuposto que a taxa de reação é dependente da quantidade de material presente na forma:

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

Onde $d\alpha/dt$ é a taxa de reação (s^{-1}), α é a fração reagida (adimensional), n é a ordem da reação e $k(T)$ é a taxa constante à temperatura T . A taxa de reação segue a equação de Arrhenius:

$$k(T) = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

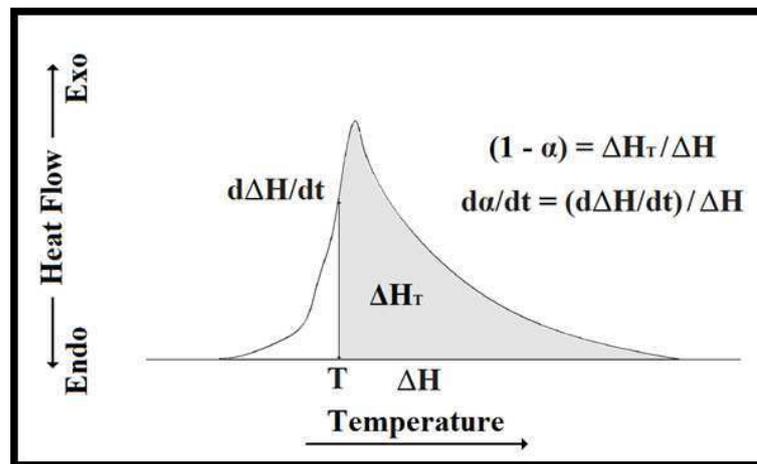
Dessa forma, plotando $\ln(k)$ versus $1/T$ e otimizando o fator de correlação através do método de tentativa e erro da ordem da reação, obtêm-se valores da energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius na forma:

$$E = -m.R \quad (3)$$

$$Z = e^b \quad (4)$$

Onde m é a inclinação da reta, b é a interseção e R a constante dos gases $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Figura 15 – Obtenção de parâmetros cinéticos



Fonte: Autor.

Os valores de fração não-reagida $(1 - \alpha)$ e taxa de reação $(d\alpha/dt)$ são adquiridos como exemplificado na figura acima, e são obtidos para ao menos 10 pontos. A partir de então é possível obter os valores de $k(T)$ às temperaturas correspondentes a partir da equação 1 na forma logarítmica e rearranjada:

$$\ln(k) = \ln(d\alpha/dt) - n.\ln(1 - \alpha) \quad (5)$$

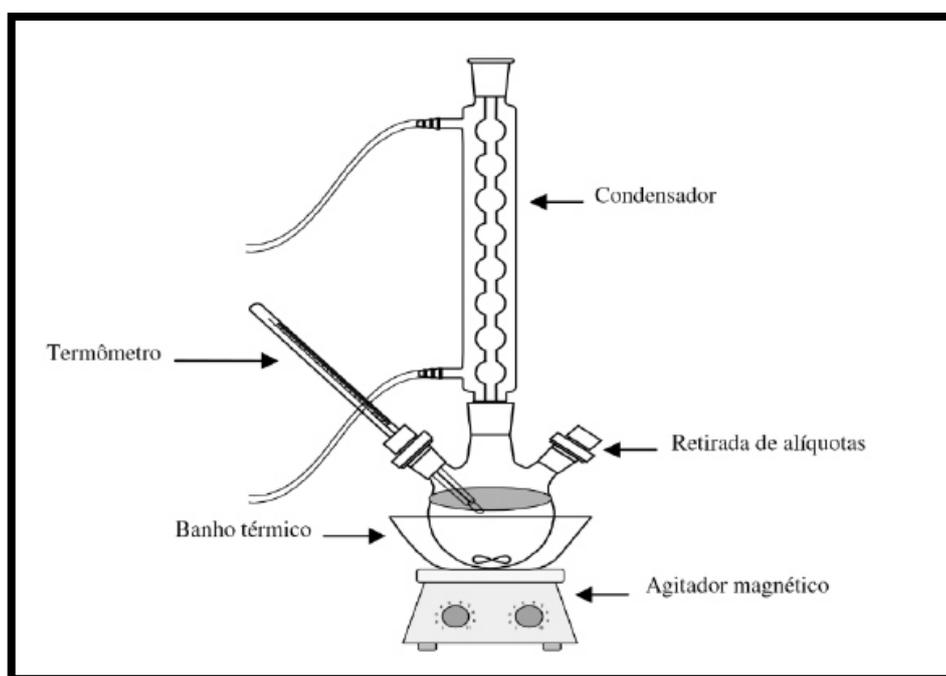
Os valores de inclinação da reta e interseção, bem como seus respectivos desvios padrões são obtidos através do tratamento dos dados de acordo com ASTM E1970-11. A ordem da reação é obtida pela otimização do fator de correlação (R^2).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção de biodiesel

As reações de transesterificação realizadas para a obtenção do biodiesel de algodão, mamona e babaçu se deram por processos semelhantes. Acoplou-se um termômetro e um condensador a um sistema reacional constituído por um balão de fundo redondo de 500 mL com três entradas o qual foi imerso num banho de glicerina. Com o uso de um agitador magnético com aquecimento, forneceu-se ao sistema vigorosa agitação e temperatura controlada (Figura 16).

Figura 16 – Representação do sistema reacional da reação de transesterificação



Fonte: Adaptado de Saboya (2012).

Antes do início de cada reação, foi preparada a solução catalisadora de concentração dissolvendo-se hidróxido de potássio em metanol. A quantidade de metanol foi calculada usando-se uma razão molar metanol:óleo de 6:1, para babaçu e algodão, e razão 1:9 para a mamona. A solução catalisadora foi preparada em uma concentração de 1,5% da massa de catalisador em relação a massa de óleo. Então, adicionou-se 100 g do óleo e a solução catalisadora no balão de fundo redondo. A transesterificação do óleo de babaçu ocorreu a uma temperatura de 60 °C, para os outros dois óleos, mamona e algodão, ocorreu

aproximadamente a temperatura de 30°C. O tempo de reação foi de uma hora para o óleo de babaçu e duas horas para os outros dois óleos (mamona e algodão). Essas mudanças de parâmetros para cada óleo visaram o aumento da conversão e foram baseadas em experimentos precedentes e no trabalho desenvolvido por Gondim (2009).

Terminada a reação, a mistura reacional foi submetida à decantação por gravidade, durante 12 horas, em um funil de separação, com o objetivo da retirada da glicerina formada. Com o intuito de purificar a fase éster, realizou-se cinco lavagens com água destilada, 10% m/m em relação à massa de biodiesel formado.

Em seguida, para a remoção do álcool que ainda pudesse existir no produto, o biodiesel foi submetido a um processo de evaporação em um destilador à pressão de vácuo durante 30 minutos a temperatura de 60 °C. Para a eliminação da água residual, revelada pela turbidez, o produto foi filtrado na presença de sulfato de sódio anidro.

3.2 Análise físico-química

Para caracterização da matéria-prima e do biodiesel produzido vários métodos analíticos foram utilizados, estando os principais descritos na normas ASTM, ABNT e NBR.

3.2.1 Massa específica e viscosidade cinemática

A massa específica e a viscosidade cinemática das amostras foram determinadas utilizando o viscodensímetro digital Antor Paar modelo SVM 3000-Stabinger (Figura 17). A determinação da massa específica das amostras a 20 °C seguiu a norma ASTM D445 e a determinação da viscosidade cinemática a 40 °C seguiu a norma ASTM D7042.

O procedimento consistiu na injeção de 5 mL de amostra na célula do equipamento. A leitura pôde ser realizada diretamente no seu leitor

Figura 17 – Viscodensímetro digital Anton Paar SVM 3000-Stabinger



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

3.2.2 Índice de Acidez

O índice de acidez corresponde à massa de KOH, em miligramas, necessária para que haja a neutralização da acidez de 1 grama de amostra, sendo, desse modo, expresso em termos do número de miligramas de hidróxido de potássio por grama (mg KOH/g) (SABOYA, 2012).

O procedimento constituiu-se na pesagem de 5 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, 50 mL de álcool etílico 96 % foram neutralizados com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, usando, como indicador, 2 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína a 1 %. O álcool neutralizado foi, então, adicionado à amostra, que foi agitada para que houvesse sua total dissolução. Posteriormente, foi realizada a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o surgimento de uma coloração levemente rosada (persistindo por, pelo menos, 15 segundos).

O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 6.

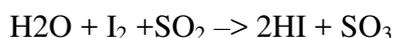
$$IA \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g} \right) = \frac{V \times f \times 56,11}{m} \quad (6)$$

Na equação 6, IA corresponde ao índice de acidez da amostra, expresso em mg KOH/g; V corresponde ao volume de hidróxido de sódio, em mL, utilizado na titulação da amostra; *f* é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio; 56,11 corresponde à massa molar do hidróxido de potássio e *m* corresponde à massa da amostra em gramas.

3.2.3 Teor de água

A quantidade de água presente nas amostras foi determinada pelo método de Karl Fischer de acordo com a norma ASTM D-1744. O equipamento utilizado para efetuar a determinação do teor de umidade nas amostras foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão na ordem de $\pm 0,03$ %.

A análise do teor de umidade pelo método de Karl Fischer consiste numa titulação potenciométrica baseada na oxidação do dióxido de enxofre contido no reagente Karl Fischer na presença de água existente na amostra conforme a reação abaixo:



O procedimento iniciou-se com a calibração da solução Karl Fischer com água destilada para a determinação do equivalente em água do reagente Karl Fischer (E). Adicionou-se 3 gotas de água destilada diretamente no vaso de titulação do equipamento com o auxílio de uma seringa (pesou-se a seringa com água e por diferença entre as massas antes e após a adição das 3 gotas de água no vaso de titulação soube-se a massa correspondente). Este procedimento foi realizado em triplicata. Para a determinação do teor de umidade da amostra injetou-se no vaso de titulação aproximadamente 1 grama de amostra também com o auxílio de uma seringa. Antes desse procedimento foi necessário determinar o branco. O valor do teor de umidade e a curva de titulação são fornecidas pelo equipamento que são tratados automaticamente pelo software Ti Amo que pode fornecer o teor de umidade em ppm ou %. A Equação 7 foi utilizada pelo software para determinação do teor de umidade.

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{100 \times E \times V}{M} \quad (7)$$

Onde E é o equivalente em água do reagente Karl Fischer (g/mL); V é o volume da solução Karl Fischer gasto na titulação da amostra (mL); M é a massa da amostra.

3.2.4 Conversão por Cromatografia Gasosa

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso, GC-FID, da marca VARIAN, modelo 450 GC para obtenção do rendimento das amostras de biodiesel produzidos. O cromatógrafo era

equipado com uma coluna CP-Wax 52 CB (30m x 0,32 mm x 0,25 μ m). A temperatura do injetor, operado na condição sem divisão de fluxo, foi de 250 °C. Iniciou-se o processo com temperatura de 60 °C mantendo-a por 2 minutos. Em seguida, aumentou-se a temperatura com taxa de 10 °C até atingir 200 °C, com aumento posterior de 5 °C/min até alcançar 240 °C, e mantendo-a por 7 minutos.

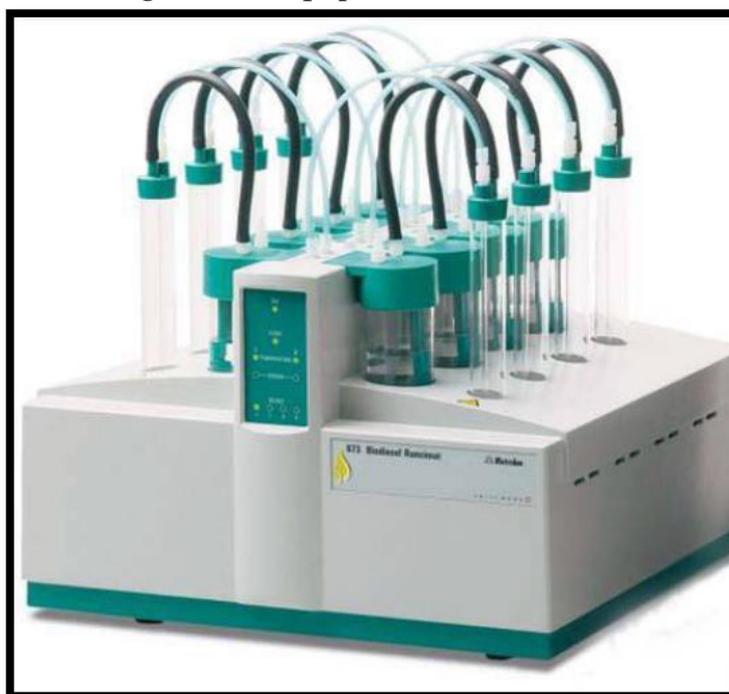
Preparou-se a solução do padrão interno, nonadecanoato de metila em um balão volumétrico de 10 mL. Logo após diluiu-se até a marcação correspondente com heptano. Pesou-se aproximadamente 51 mg da amostra em um frasco de vidro de 2 mL e adicionou-se 1 mL da solução padrão. Homogeneizou-se a mistura por 2 minutos

Injetou-se uma alíquota de 1 microlitro desta mistura no CG-FID. Todas as áreas dos picos cromatográficos foram considerados para o cálculo e o resultado expresso em percentual de ésteres totais.

3.3 Estabilidade Oxidativa a 110 °C

As amostras foram analisadas em quadruplicadas com o método Rancimat seguindo a Norma Europeia (EN 14112) utilizando o equipamento Rancimat 843 da Metrohm (Figura 18).

Figura 18 – Equipamento Rancimat 843



Fonte: Adaptado de Gondim (2009).

A análise foi realizada sob aquecimento à temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L/h. Utilizou-se um fator de correção de 0,9 °C e amostras de 3 g. O experimento prosseguiu até que fosse alcançado a condutividade de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Os produtos da decomposição foram carreados pela corrente de ar para uma célula abastecida com 50 mL de água destilada onde foram realizadas as medidas de condutividade. O tempo de indução foi determinado automaticamente através do método do pico da segunda derivada do gráfico de condutividade *versus* tempo. As amostras residuais dos vasos de reação foram coletadas para análise.

3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Para essa análise, utilizou-se dados obtidos em célula DSC 1 500 2624 da Mettler Toledo (Figura 19) em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min. Os cadinhos utilizados eram de alumínio com tampa perfurada. Utilizou-se amostras de $6,5 \pm 0,5$ mg e taxas de aquecimento de 10 °C/min, para um intervalo de temperatura de 30 °C a 500 °C. O equipamento foi previamente calibrado com índio e zinco.

Figura 19 – Equipamento DSC 1



Fonte: Mettler Toledo (2007)

A manipulação das curvas obtidas foi realizada no *STARe Evaluation Software 13.00* disponibilizado gratuitamente pela Mettler Toledo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os resultados das análises realizadas, no presente trabalho, para o biodiesel de babaçu, mamona e algodão obtidos via rota metílica por meio da reação de transesterificação. As respectivas estabilidades térmicas e oxidativas foram estudadas a partir das análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Rancimat.

4.1 Caracterização dos óleos

Com o objetivo de verificar se as condições dos óleos utilizados nesse trabalho estavam em boas condições para a realização da reação de transesterificação foi realizada a caracterização físico-química destes. As análises utilizadas foram: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática. Os resultados estão expressos na Tabela 6.

Table 6 - Características físico-químicas dos óleos

Características	Unidade	Algodão	Mamona	Babaçu
Índice de acidez	mg	0,18	1,82	0,78
	KOH/g			
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	920,9	960,0	924,1
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	34,51	248,00	29,64

Fonte: Autor.

A transesterificação é afetada diretamente pelas propriedades físico-químicas do óleo utilizado como matéria-prima. Há controvérsias sobre até que valor de índice de acidez é aconselhado para essa reação de transesterificação via catálise homogênea. Knothe et al. (2006) indica máximo de 1 mg KOH/g. É importante ressaltar que há tecnologias para produção de biodiesel via catálise heterogênea já disponíveis no mercado em que quanto maior a acidez, melhor.

Outro cuidado necessário para a reação de transesterificação é a umidade. Na presença de água uma reação paralela pode ocorrer, a hidrólise dos ésteres alquílicos, formando ácidos graxos livres com consequente diminuição da eficiência da reação (KNOTHE et al. 2006).

Conhecer as características dos óleos estudados é de suma importância dado que as condições reacionais da transesterificação podem ser adaptadas ao óleo. Natureza e quantidade do álcool e do catalisador, temperatura e tempo de reação são parâmetros que podem ser variados na busca por uma maior eficiência. O óleo também pode receber pré-tratamentos, como aquecimento para diminuir a umidade e lavagem básica para diminuir a acidez (GONDIM, 2009).

Com exceção do óleo de mamona, as amostras de óleo apresentaram boas condições para a transesterificação. Mesmo assim, não foi utilizada nenhuma lavagem básica para esse óleo, visto que de experimentos anteriores esse alto índice de acidez não comprometia a reação.

4.2 Caracterização físico-química do biodiesel

As propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de algodão, mamona e babaçu obtidos via transesterificação estão reunidas na Tabela 7. A escolha pela rota metílica se deu pela maior facilidade de determinação das condições reacionais necessárias a um maior rendimento. Tanto a reação é facilitada devido ao tamanho do agente catalisador formado (metóxido), como a separação entre ésteres metílicos e glicerina é mais eficiente devido a maior diferença de viscosidade desses produtos (GONDIM, 2009).

Essa caracterização é de extrema importância no que diz respeito a comercialização do biodiesel, pois seus aspectos físico-químicos serão responsáveis pela qualificação do produto como apto ou não para o mercado energético. No presente trabalho, os biodieseis foram caracterizados segundo o aspecto, índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de umidade e conversão. Todas as análises seguiram normas e resoluções da ANP.

Table 7 - Características físico-químicas dos biodiesel

Características	Método	Unidade	Algodão	Mamona	Babaçu	Especificações ANP
Aspecto	-	-	LII*	LII*	LII*	LII*
Índice de Acidez	ASTM D664	mg KOH/g	0,15	0,30	0,23	0,5
Massa específica a 20°C	ASTM D445	Kg/m ³	882,4	926,1	872,6	850-900

Características	Método	Unidade	Algodão	Mamona	Babaçu	Especificações ANP
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D7042	mm ² .s ⁻¹	4,2772	15,014	2,8163	3,0-6,0
Teor de água	ASTM D-1744	mg/kg	141,3	482	252	200
Teor de éster, mín	ABNT NBR 15764	% m/m	96	**	97	96%

Fonte: Autor

*LII = Límpido e Isento de Impureza.

**Não foi possível a realização do teste.

Após a transesterificação é nítida a redução dos valores de massa específica e viscosidade cinemática quando comparados ao óleo de origem. Esse resultado é importante, e corresponde ao elenco de causas que levam a necessidade da transesterificação em detrimento à utilização do óleo como combustível, pois segundo Gondim (2009) “[...] a viscosidade cinemática é um parâmetro que afeta a atomização do combustível no momento da injeção na câmara de combustão e, em última análise a formação de depósitos no motor.” Sendo assim, uma maior viscosidade está ligada a uma maior ocorrência dos problemas citados.

Essa diminuição significativa da viscosidade cinemática ocorre porque as cadeias dos ésteres são mais curtas do que a cadeia dos triglicerídeos. Esse resultado indica que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente, pois a mudança nessa propriedade foi significativa.

Os biodieseis obtidos, quando comparados entre si apresentam diferenças significativas que são frutos da grande diferença composicional de cada óleo (algodão, mamona e babaçu).

Evidencia-se os altos valores de massa específica e viscosidade cinemática obtidos para o biodiesel de mamona, que podem ser explicados pela predominância do éster derivado do ácido ricinoléico (aproximadamente 90 % da sua composição, este apresenta uma grande cadeia com presença de uma hidroxila no 12º carbono, resultando em uma maior força intermolecular gerando tais características. No sentido oposto, o biodiesel de babaçu é composto majoritariamente compostos médios de cadeia saturada, principalmente éster oriundo do ácido láurico, característica que lhe confere uma viscosidade baixíssima quando

comparada aos outros produtos. O biodiesel de algodão, apresenta características intermediárias, sendo o único a se adequar as normas propostas pela ANP. Essas características intermediárias vêm da não predominância de algum éster específico em sua cadeia, sendo encontrados compostos de cadeia média e longa.

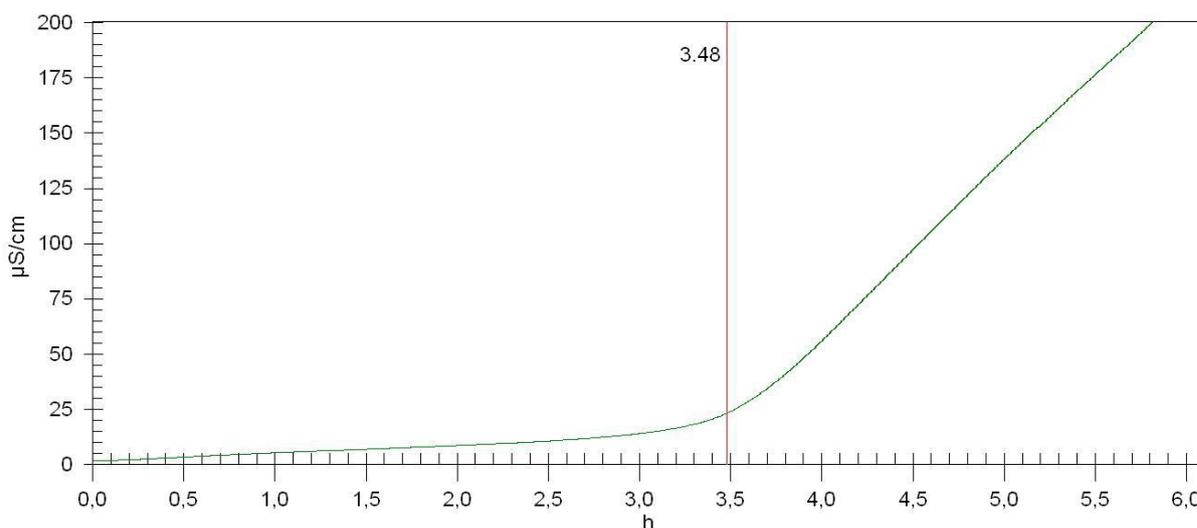
4.3 Análise da estabilidade térmica e oxidativa

4.3.1 Rancimat

O teste de Rancimat permite estudar a estabilidade oxidativa, através da determinação do Período de Indução (PI) do biodiesel em estudo.

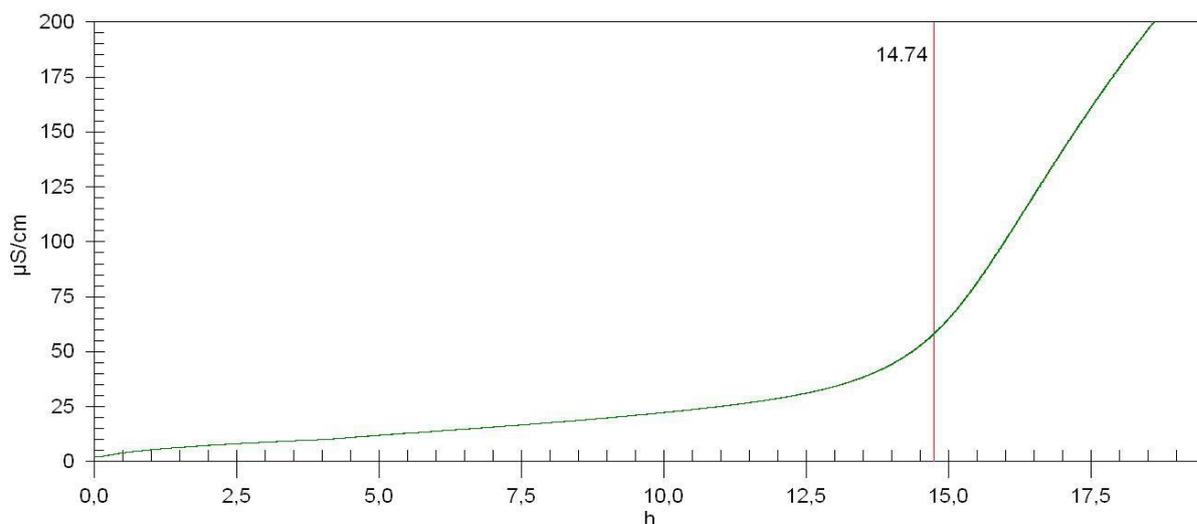
Nas Figuras 20, 21 e 22 observa-se um dos resultados obtidos a partir das quadruplicadas realizadas para cada amostra de biodiesel avaliado (algodão, mamona e babaçu).

Figura 20 – Curva de Rancimat do biodiesel de algodão



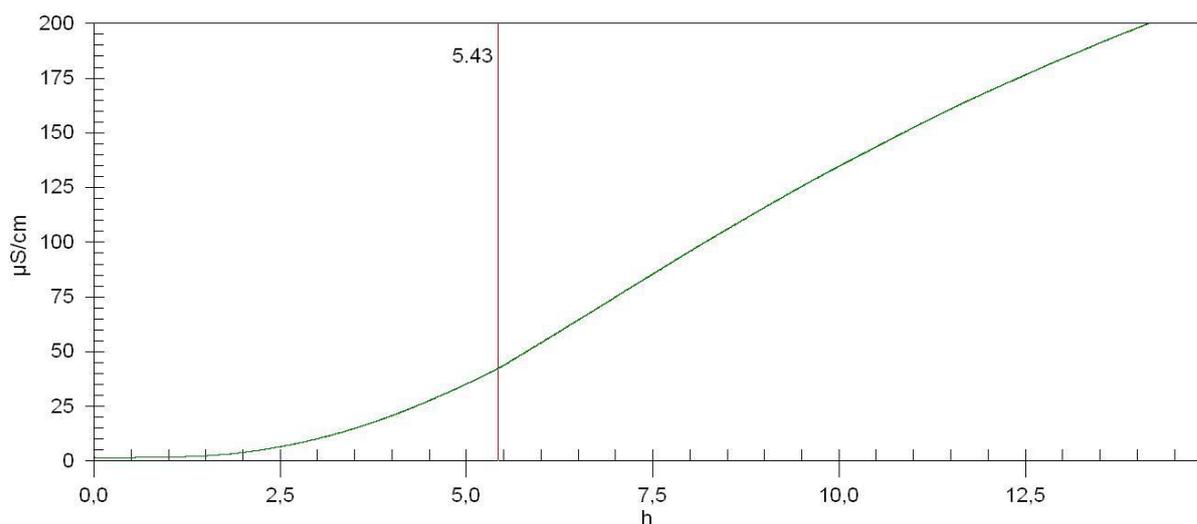
Fonte: Autor.

Figura 21 – Curva de Rancimat do biodiesel de mamona



Fonte: Autor.

Figura 22 – Curva de Rancimat do biodiesel de babaçu



Fonte: Autor

O comportamento das curvas resultantes é semelhante, apesar das grandes diferenças de PI alcançadas. Inicialmente há um aumento suave e uniforme da condutividade, ocasionado pela vaporização e carregamento dos compostos mais leves dos ésteres para a água. Posteriormente, há um súbito incremento nas curvas analisadas, em tempos diferentes para cada composto determinando-se então o PI, indicados na Tabela 8. Esse rápido aumento da degradação termo-oxidativa, expressa pelo aumento da condutividade, é resultado da formação de peróxidos e de voláteis.

Table 8 - Valores de Período de Indução obtidos à partir das quadruplicadas analisadas no Rancimat

Amostra	Tempo de Indução (h)
Biodiesel de Algodão	3,55 ± 0,12
Biodiesel de Mamona	14,62 ± 1,08
Biodiesel de Babaçu	5,43 ± 0,01

Fonte: Autor

Nota-se que apenas o biodiesel derivado do óleo mamona é capaz de ultrapassar o limite mínimo de 8 horas para o tempo de indução estabelecido pela Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014.

Isso ocorre provavelmente devido a ocorrência de dois efeitos: a prevalência de ésteres com grandes cadeias (ésteres derivados do ácido ricinoléico) e a grande tensão superficial apresentada por esse biodiesel, favorecendo uma blindagem à penetração do oxigênio, retardando o processo oxidativo (MELO, 2009). Essa capacidade de atender a norma ANP no quesito estabilidade termo-oxidativa, apesar de não atender em relação a requisitos de densidade e viscosidade, tem dado ao biodiesel de mamona um novo papel, o de aditivo para biodiesel de outras matérias-primas, e fica evidente em trabalhos como o de Silva et al. (2010).

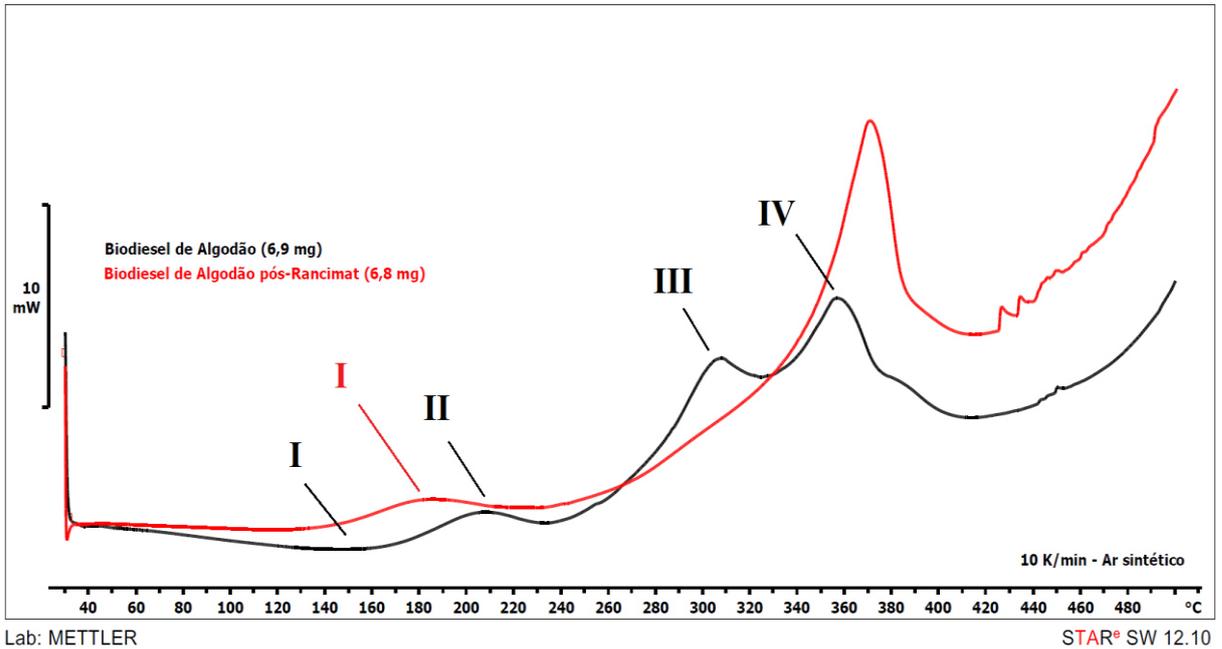
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial dos biodieseis e dos resíduos destes após o teste de oxidação acelerada em Rancimat teve por objetivo avaliar as variações físicas e químicas ocorridas nas amostras durante o processo de decomposição, bem como a determinação da cinética de decomposição.

4.3.2.1 Curva DSC do biodiesel antes e após Rancimat

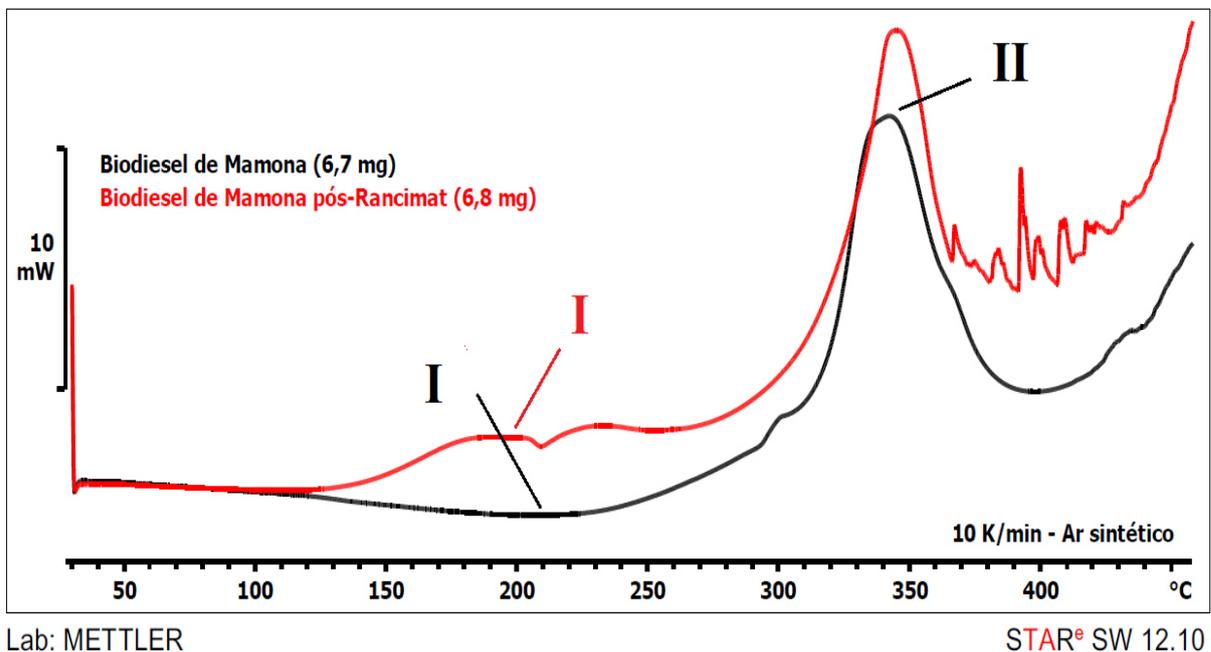
Nas Figuras 23, 24 e 25 estão ilustradas respectivamente as curvas DSC dos biodieseis e do resíduo pós-Rancimat de algodão, mamona e babaçu respectivamente. Nelas podem ser observadas as transições entálpicas ocorridas durante o aquecimento das amostras a taxa constante.

Figura 23 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de algodão antes e pós Rancimat



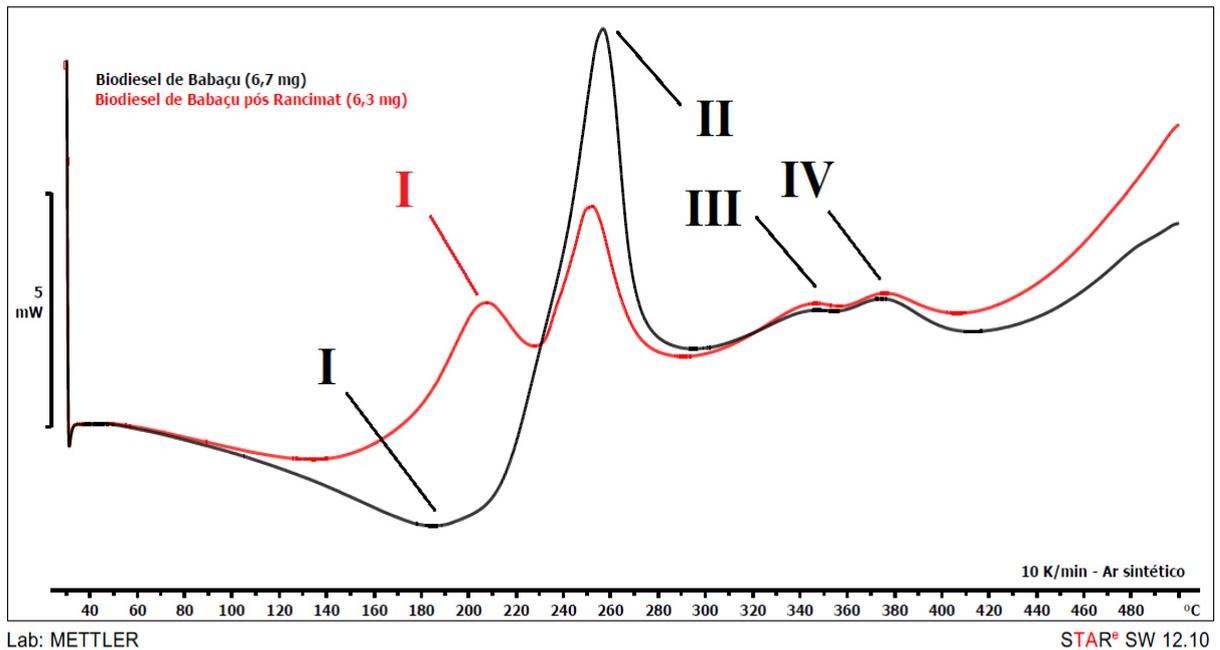
Fonte: Autor

Figura 24 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de mamona antes e pós Rancimat



Fonte: Autor.

Figura 25 – Curvas sobrepostas de DSC do biodiesel de babaçu antes e pós Rancimat



Fonte: Autor.

Inicialmente, observa-se nas análises das curvas do DSC a ocorrência, nos três casos, de uma transição endotérmica iniciando, provavelmente relacionada ao carreamento e evaporação dos compostos mais leves. Posteriormente, tem-se uma transição exotérmica referente à oxidação do composto. Ademais se apresentam diversas transições exotérmicas ligadas à combustão de produtos formados de maior estabilidade. A Tabela 9 apresenta os valores dos picos das principais transições observadas.

Table 9 - Transições entálpicas obtidas da curva DSC para os biodieseis de algodão, mamona e babaçu

Biodiesel	Etapa	ΔH (mJ)	Transição	T_{pico} (°C)
Algodão	1	-599,9	endo	147,5
	2	75,5	exo	206,5
	3	213,7	exo	305,6
	4	555,2	exo	356,6
Mamona	1	-949,8	endo	200,7
	2	2488,3	exo	341,9
Babaçu	1	-1169,7	endo	184,3
	2	915,71	exo	255,8
	3	32,3	exo	343,2
	4	60,2	exo	376,7

Fonte: Autor

Em acordo com os resultados apresentados pela oxidação acelerada via Rancimat, a temperatura de pico correspondente ao primeiro evento de oxidação mostra que temos o biodiesel de mamona apresentando a maior estabilidade, seguido pelo biodiesel babaçu, e então o biodiesel de algodão. Isso mostra que apesar da diferença dos métodos utilizados, isoterma a 110 °C no Rancimat e aquecimento a taxa constante de 10 K/min no DSC, os resultados correspondentes as estabilidades estão de acordo. Isso representa uma grande vantagem, pois as análises realizadas via DSC exigem < 10 mg de amostra e 1-4h (tipicamente) contra 3 g e tempo variável, normalmente superior a 12 horas de teste, pois a norma EN 14112 determina que a parada da análise ocorre apenas quando a condutividade alcança 200 μ S/cm. Acrescenta-se ainda o longo tempo de setup para montagem das amostras.

Esses resultados se mostram de acordo com a literatura consultado em estudos isolados para cada um dos três biodieseis produzidos: biodiesel de algodão (GONDIM, 2009), biodiesel de mamona (FARIAS, 2006; GALVÃO, 2007) e biodiesel de babaçu (SANTOS, N., 2008).

Table 10 - Comparação do primeiro pico exotérmico nas amostras antes e pós-Rancimat

Biodiesel	T_{pico} (°C) antes Rancimat	T_{pico} (°C) pós- Rancimat
Algodão	206,5	182,7
Mamona	341,9	192,3
Babaçu	255,8	206,4

Fonte: Autor.

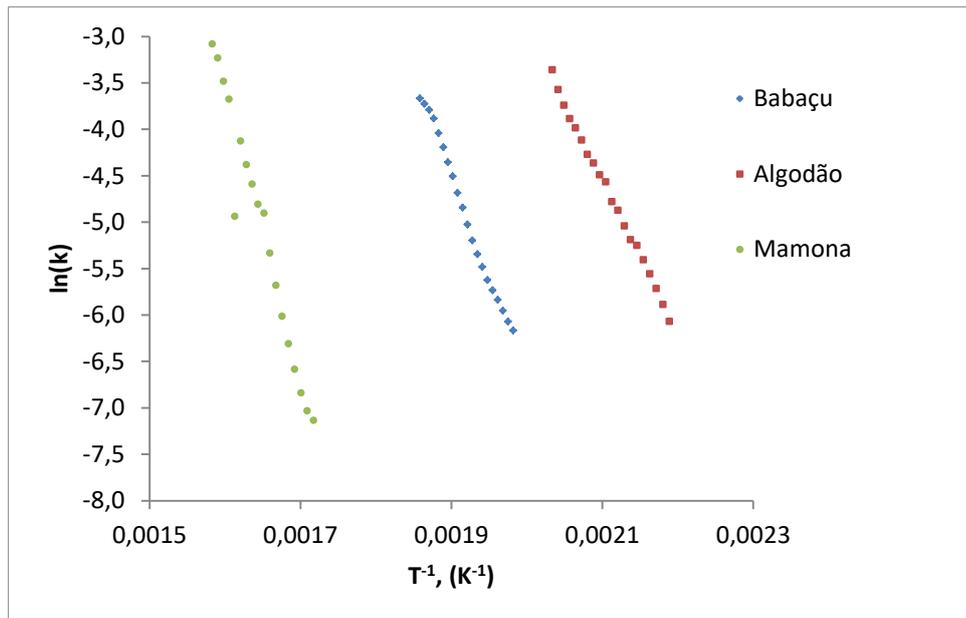
O aparecimento de um novo pico a temperaturas mais baixas em todas as amostras pós-Rancimat, como visualizado na Tabela 10, demonstra que o teste dinâmico realizado no DSC é capaz de captar a diferença de comportamento térmico da amostra antes e após o teste de oxidação acelerada, ou seja, é capaz de indicar grau de pureza.

4.3.2.2 Cinética

Três parâmetros são necessários para caracterizar a cinética de uma reação: a ordem, a energia de ativação e a constante de Arrhenius. O processo de obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius parte da regressão linear dos valores

obtidos para $\ln(k)$ e $1/T$ das curvas de DSC, segundo o modelo de *Borchardt & Daniels*, no interior dos picos estudados e podem ser visualizados na Figura 26. A otimização dos valores de R^2 ($R^2 \rightarrow 1$), através da ferramenta do EXCEL “Atingir Meta”, fornece o valor ótimo da ordem da reação, e define os outros parâmetros, os quais foram expressos na Tabela 11.

Figura 26 – Gráfico de $\ln k$ x $1/T$ referente ao primeiro evento exotérmico dos biodieséis estudados



Fonte: Autor.

Table 11 - Parâmetros cinéticos de oxidação segundo modelo de Borchardt and Daniels otimizando a ordem da reação pelo coeficiente de correlação (R^2)

Parâmetros	Algodão	Mamona	Babaçu
a ($\times 10^3$)	-16,48 ± 0,19	-31,13 ± 1,24	-21,96 ± 0,43
b	30,07 ± 0,41	46,20 ± 2,04	37,23 ± 0,82
R^2	0,9975	0,9721	0,9932
n	1,09	1,71	0,94
E_a (kJ/mol)	137,05 ± 1,61	258,78 ± 10,33	182,52 ± 3,57
Z (s⁻¹)	1,14 x 10¹³	1,16 x 10²⁰	1,48 x 10¹⁶

Fonte: Autor.

A obtenção de $R^2 > 0,97$ nos três casos mostra que foi obtida uma regressão

satisfatória. A grande diferença entre as energias de ativação permite concluir qual biodiesel é mais suscetível à oxidação, e ela corrobora com os resultados anteriores, ou seja, o biodiesel de algodão é o mais propenso à oxidação, enquanto o biodiesel de mamona é o menos propenso.

Todavia, a comparação através somente da energia de ativação pode se apresentar simplória em alguns casos, e o comportamento à temperatura ambiente é que se faz importante. Baseado no trabalho de Micić et al. (2015) realizou-se uma extrapolação para obtenção através da equação de Arrhenius da taxa de reação a diversas temperaturas por volta da temperatura ambiente, que predizem melhor as temperaturas de armazenamento desses combustíveis em escala industrial, e o resultado pode ser visto na Tabela 12.

Table 12 - Taxas constantes de oxidação a diversas temperaturas ambientes otimizando a ordem da reação

Constante de reação	Algodão	Mamona	Babaçu
$k_{15} (s^{-1})$	$2,18 \times 10^{-13}$	$3,15 \times 10^{-29}$	$8,04 \times 10^{-19}$
$k_{25} (s^{-1})$	$1,59 \times 10^{-12}$	$1,34 \times 10^{-27}$	$1,13 \times 10^{-17}$
$k_{35} (s^{-1})$	$1,01 \times 10^{-11}$	$4,47 \times 10^{-26}$	$1,35 \times 10^{-16}$

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

A caracterização físico-química dos biodieseis produzidos mostrou que tanto o óleo de babaçu como o de algodão apresentam grande potencial para a produção de combustíveis. Todavia, necessitam de aditivos antioxidantes para que cumpram o limite mínimo no teste de oxidação acelerada recomendado pela ANP.

O biodiesel de mamona, devido a sua alta viscosidade, se mostrou inviável para produção de combustível, entretanto ficou evidente seu potencial como aditivo a outros biodieseis, dado sua alta estabilidade oxidativa.

A análise térmica mediante DSC demonstrou ser uma ferramenta útil na determinação de eventos térmicos nos compostos estudados. Foi possível mostrar sua capacidade de captar a diferença de comportamento térmico da amostra antes e após o teste de oxidação acelerada. Essa técnica então se mostra como uma ferramenta útil na determinação do estado oxidativo de uma amostra por sua rapidez na obtenção de resultados e pela pequena quantidade de amostra necessária para a análise.

Foi mostrado ainda que as taxas constantes de oxidação, para temperatura próximas a ambiente, corrobora com os resultados obtidos pela análise das temperaturas de pico do primeiro evento oxidativo visualizados nas curvas DSC e com os períodos de induções obtidos via Rancimat. Por fim, todos resultados mostraram que o biodiesel de algodão é mais propenso a oxidação, seguido pelo biodiesel de babaçu, tendo o biodiesel de mamona como o mais estável.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Qualidade - Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 (DOU 26/08/2014)**, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade>>. Acessado em: 12/11/16.
- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Biodiesel**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos/blocos-exploratorios-sob-concessao/63-dados-estatisticos/789-producao-de-biodiesel>>. Acessado em: 02/01/17.
- ALCANTARA, R. et al. Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil tallow. **Biomass and Bioenergy**, v.18, p.515-527, 2000.
- American Society for Testing and Materials. **ASTM D1744 - Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent**, 1992.
- American Society for Testing and Materials. **ASTM E1970-11 - Standard Practice for Statistical Treatment of Thermoanalytical Data**, 2011.
- American Society for Testing and Materials. **ASTM E2041 - Standard Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels**, 2013.
- American Society for Testing and Materials. **ASTM E537 - Standard Test Method for the Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry**, 2012.
- ADITAL. **Brasil - Mamona, biocombustível e agricultura familiar no semiárido**. Disponível em: <<http://www.adital.org.br/site/noticia.asp?lang=PT&cod=31823>>. Acesso em 24 abril de 2016.
- ALVES, C. T., SANTOS, D. C., TORRES, E. A. Produção do biodiesel de mamona em escala semi-industrial na planta piloto da Universidade Federal da Bahia. CONGRESSO BRASILEIRO DA MAMOMA, 2. **Resumos...** Aracaju, 2006.
- ANTONIASSI, Rosemar. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [s.l.], v. 19, n. 2, p.353-380, 30 dez. 2001. Universidade Federal do Parana. <http://dx.doi.org/10.5380/cep.v19i2.1243>.
- BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; AZEVEDO, Demóstenes Marcos Pedrosa de. **O agronegócio do algodão no Brasil**. 2. ed. [s.i.]: Embrapa, 2008. 570 p. ISBN: 978-85-7383-424-6.
- BERNAL, Cláudia et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 5, p.849-855, set. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000500023>.

BOCCARDO, Renata Cristina. **Panorama Atual do Biodiesel**. 2004. 79 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialista em Motores e Combustíveis., Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, Puc-PR - Cefet-PR - UFPR - UFSC, Curitiba, 2004.

BRANDÃO, Kiany Sirley Ribeiro. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etílico do Óleo de Mamona (*Ricinus Communis L.*) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, Antonia Marli dos; CLARO NETO, Salvador. A revolução verde da mamona. **Química Nova na Escola**, [s.i], v. 32, n. 1, p.3-8, fev. 2010.

CIRCUITO MATO GROSSO - **Software será usado para manejo de pragas em plantação de algodão**. Disponível em: <<http://circuitomt.com.br/editorias/cidades/45456-software-para-manejo-de-pragas-em-plantacao-de-algodao.html>>. Acessado em: 06/11/16.

COSTA NETO, Pedro R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.531-537, ago. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000400017>.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Secretária de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília, DF: STI/CIT, 1985. 364 p. (Documentos, 16).

CARRAZZA, Luis Roberto; SILVA, Mariane Lima da; ÁVILA, João Carlos Cruz. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012. ISBN: 978-85-63288-06-6.

DANTAS, Hérmesson Jales. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 50, n. 1, p.14-34, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>.

EYCHENNE, V; MOULOUNGUI, Z; A GASET,. Thermal behavior of neopentylpolyol esters. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 320, n. 1-2, p.201-208, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6031\(98\)00466-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6031(98)00466-3).

FARIAS, M. F. **Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel de mamona**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termo analítica da estabilidade oxidativa de biodiesel de Mamona**. 2007, 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Química, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GARDNER, R., KAZI, S., ELLIS, E. M. Detoxication of the environmental pollutant acrolein by a rat liver aldo-keto reductase. **Toxicology Letters**, [s.l.], v. 148, n. 1-2, p.65-72, mar. 2004. Elsevier BV.

GIRON, D. Applications of Thermal Analysis and Coupled Techniques in Pharmaceutical Industry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 68, n. 2, p.335-357, 2002. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1016015113795>.

GONDIM, A. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa d biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. 2009. 247f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Química, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura**. 2006. Disponível em: < <http://biblioteca.ibge.gov.br/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=774>> Acesso em: 07/12/2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **PEVS 2012: silvicultura e extrativismo produzem R\$ 18,4 bilhões**. 2013. Disponível em: <www.saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2533> Acesso em: 07/12/2016.

IONASHIRO, M. G., **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz editorial, 2004, 96p.

KIRCHHOF, Edemar et al. ESTIMATE OF PBX (PLASTIC-BONDED EXPLOSIVE) SHELF LIFE WITH ACCELERATED AGING. **Química Nova**, [s.l.], p.661-668, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160072>.

KNOTHE, Gerhard. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 86, n. 10, p.1059-1070, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>. LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, 30: 600, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, I. P.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, M. S. **Caracterizações Especiais de Combustíveis Fóssil e Renovável**. 2010. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LORENZI, H. **Flora brasileira: Arecaceae (palmeiras)**. 1 edição. São Paulo: Nova Odessa., 2010. 367 p.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MCCORMICK, R.I. et al. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 88, n. 7, p.651-657, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.006>.

MELO, Marco Aurelio Rodrigues de. **Monotoring of the Oxidative Stability Toward the Storage in Glass Containers Soybean/Castor Oil Methanol Biodiesel and the Blends**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química analítica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

METTLER TOLEDO. **Thermal Analysis – Information for Users**. User Com 26, 2007.

MICIĆ, Darko M. et al. Kinetics of blackberry and raspberry seed oils oxidation by DSC. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 601, p.39-44, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.018>.

MOUZINHO, Angela Maria Correa. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo Vegetal de Babaçu (Orbignya martiniana) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais**. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007.

MUKAI, Kazuo et al. Kinetic study of free-radical-scavenging action of biological hydroquinones (reduced forms of ubiquinone, vitamin K and tocopherol quinone) in solution. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - General Subjects**, [s.l.], v. 1157, n. 2, p.313-317, jun. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-4165\(93\)90115-o](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4165(93)90115-o).

NDIAYE, P.m. et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.29-37, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2005.08.002>.

NOBREGA, Márcia Barreto de Medeiros. Melhoramento da mamoneira no Brasil. In: LGN 5799 – SEMINÁRIOS EM GENÉTICA E MELHORAMENTO DE PLANTAS, Piraciaba, **Resumos...** Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, Bruna Alvarenga, et al. Produção de biodiesel a partir do óleo da mamona. In: ENCONTRO DE TECNOLOGIA DA UNIUBE, 7., Uberaba, **Resumos...** Uberaba: Uniube, 2011.

OLIVEIRA, R. M. **Estudo Térmico e Oxidativo em Diferentes matrizes de Biodiesel com Adição de Antioxidantes**. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal Do Espírito Santo, Vitória, 2012.

OLIVEIRA, V. F. **Estudo da Obtenção de Bioquerosene a partir da Destilação Molecular de Biodiesel de Babaçu**. 47 f. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia de Petróleo, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

RODRIGUES, F. H. A. **Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) Sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1,4-Cis-Isopreno)**. 160 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química Inorgânica, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

SABOYA, Rosana Maria Alves. **Produção de Biodiesel Empregando Catalisadores Nanoestruturados do Tipo Sba-15 Modificada com Lantânio**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SANTOS, Nataly Albuquerque dos. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata)**. 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SANTOS, N. A. et al. Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 97, n. 2, p.611-614, 27 abr. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-008-9719-2>.

SANTOS, Joselene Ribeiro de Jesus. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SHEEHAN John. et al. **An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles**. Washington, DC: US Department of Agriculture and Energy, 1998. p. 1–35. Apostila.

SILVA, Hellyda Katharine Tomaz de Andrade. Influência do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., João Pessoa, **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 128-132.

SILVA, Mitchell González Soares da et al. ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU: UMA REVISÃO CRÍTICA. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, [s.l.], p.434-443, 2014. Universidade Vale do Rio Verde (UninCor). <http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v12i2.1514>.

SNA – SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. **Terceiro maior produtor de algodão, Brasil procura crescimento na produção**. Disponível em: <http://sna.agr.br/terceiro-maior-produtor-de-algodao-brasil-procura-crescimento-na-producao/>. Acessado em: 06/11/16.

SOLER, Marcia Paisano; VITALI, Alfredo de Almeida; MUTO, Eric Fumhio. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciênc. Tecnol. Aliment**, Campinas, v. 27, n. 4, p.717-722, dez. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/07.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2017.

TAN, C.p. et al. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 76, n. 3, p.385-389, mar. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146\(01\)00272-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146(01)00272-2).

VELASCO, Joaquín; ANDERSEN, Mogens L.; SKIBSTED, Leif H.. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 85, n. 4, p.623-632, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.020>.

UDOP - UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. **Brasil produz e consome menos biodiesel em 2016**. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1139137>>. Acessado em: 29/12/2016.

WENDHAUSEN, Paulo. A. P.; RODRIGUES, Guilherme. V.; MARCHETTO, Otávio. **Análises Térmicas**. Santa Catarina: UFSC/DEM, 2002. 47 p. Apostila.