



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ROGÉRIO PEREIRA LIMA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE OLEAGINOSAS
AMAZÔNICAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTUDOS
TÉRMICO E CINÉTICO**

**BELÉM ó PARÁ
2016**

 **PDF Complete**
Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ROGÉRIO PEREIRA LIMA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE OLEAGINOSAS
AMAZÔNICAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTUDOS
TÉRMICO E CINÉTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Federal do Pará. Orientador Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho. Área de concentração: Físico-Química.

**BELÉM 6 PARÁ
2016**



Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da UFPA

Lima, Rogério Pereira.

Produção de biodiesel metílico e etílico de oleaginosas amazônicas: caracterização físico-química e estudos térmico e cinético / Rogério Pereira Lima. - 2016.

Orientador: Geraldo Narciso da Rocha Filho

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Curso de Pós-Graduação em Química, Belém, 2016.

1. Óleos Vegetais. 2. Biodiesel. 3. Capacidade Calorífica. 4. Estabilidade Térmica. 5. Cinética de Decomposição Térmica.

CDD 22. ed. 541.28

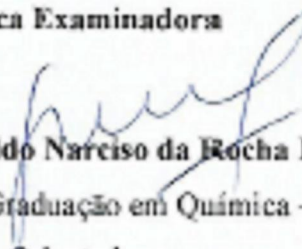
RIO PEREIRA LIMA


METÍLICO E ETÍLICO DE OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTUDOS TÉRMICO E CINÉTICO

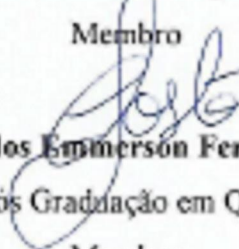
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Federal do Pará. Área de concentração: Físico-Química.

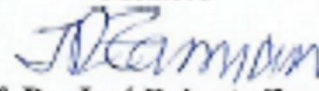
Local e data da aprovação: *Belém, 28/04/2016*

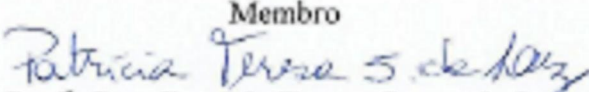
Banca Examinadora


Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
Programa de Pós Graduação em Química – UFPA
Orientador


Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento
Instituto de Ciências Biológicas – UFPA
Membro


Prof. Dr. Carlos Emmerçon Ferreira da Costa
Programa de Pós Graduação em Química – UFPA
Membro


Prof. Dr. José Roberto Zamian
Programa de Pós Graduação em Química - UFPA
Membro


Prof. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Membro



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Benedito e Angelita (*in memorian*), a minha amada esposa Tatiana e aos meus adoráveis filhos Vicente, Mateus e Vinicius.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

A Deus, pois sem a sua presença em minha vida, este trabalho não teria sido concluído.

Aos meus pais, que sempre foram meus exemplos de pessoas determinadas e corretas, pelos ensinamentos e conselhos dados durante toda a minha vida.

A minha esposa Tatiana e aos meus filhos Vicente, Mateus e Vinicius, pela compreensão e paciência durante os meus momentos ausentes. Sei que não foi fácil, mas tenho certeza que valerá a pena.

Ao Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho, pela orientação, apoio, amizade, respeito e confiança durante toda a minha vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa, pela amizade e pelas colaborações e sugestões na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Zamian pela amizade.

Ao Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento pela amizade e incentivos.

Aos meus amigos do LAPAC, Paulo Ronaldo, Abílio, Wallace, Malaquias e Brivaldo, pela compreensão e por darem andamento às atividades do laboratório durante o meu afastamento para execução deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Miguel Braga e Patrícia da Luz, pelos momentos e experiências vividas durante o curso.

Aos colegas do LCO: Bruno, Carla, Deborah, Érica Lourenço, Erika Tallyta, Everaldo, Fernando Souza, Fernando Trindade, Katiane, Lorena, Moisés, Rafael Oliveira, Rafael Vieira, Raiza, Samantha, Taiane, Waldemar e Willison pelo ótimo ambiente de trabalho e pelos momentos de descontração e à Camila Fernanda, Camila Marinho, Claudia, Daniele, Leandro, Ozéias, Sara, Sônia e Vanessa pela ajuda na elaboração de grande parte deste trabalho.

Ao Curso de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade dada.

À Coordenadoria para Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro através da concessão de bolsa de estudo.

Ao CNPq, FAPESPA e FINEP, pelo financiamento de projetos desenvolvidos no LCO.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar biodieseis metílicos e etílicos de seis espécies amazônicas de óleos e gordura vegetais usando a reação de transesterificação alcalina via catálise homogênea, determinar os valores de capacidade calorífica dos óleos e dos biodieseis metílico e etílico por calorimetria exploratória diferencial (DSC), no intervalo de temperatura de 55 a 195°C, e correlacionar com os dados estimados pelo método de contribuição de grupos, investigar a estabilidade térmica dos óleos e dos biodieseis produzidos através de análise termogravimétrica (TG/DTG) e realizar estudo cinético da decomposição térmica dos biodieseis utilizando o método de Ozawa. Foram utilizadas análises físico-químicas clássicas para a caracterização dos óleos e das amostras de biodieseis sintetizados. Os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel metílico apresentaram-se consistentes com os valores especificados pela Resolução n° 45 de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (RANP 45/14). Os resultados de capacidade calorífica determinados por DSC mostraram que o biodiesel metílico de pracaxi foi o que apresentou valores mais elevados, enquanto que para os etílicos, isto foi observado para os biodieseis de buriti, andiroba e pracaxi. A maioria dos dados de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos foram considerados satisfatórios, pois mostraram desvios relativos menores ou iguais a 15%, e apresentaram bons coeficientes de correlação que variaram de 0,8617 a 0,9947. Os estudos da estabilidade térmica por análise termogravimétrica mostraram que os óleos e gordura apresentaram-se estáveis na faixa de temperatura de 110 a 220°C, em atmosfera inerte e, em atmosfera oxidante, foram termicamente estáveis de 130 a 165°C. Todas as amostras de biodiesel sintetizadas degradaram-se em temperaturas inferiores a 150°C, o que representa elevada volatilidade, uma característica muito importante para a sua aplicação nos motores a diesel. O estudo cinético da decomposição térmica para os biodieseis metílico e etílico encontraram valores de energia de ativação que variaram de 46,23 a 124,93 kJ.mol⁻¹ e mostraram que os biodieseis etílicos foram mais estáveis que os biodieseis metílicos.

PALAVRAS-CHAVE: Óleos Vegetais. Biodiesel. Capacidade Calorífica. Estabilidade Térmica. Cinética de Decomposição Térmica.

This study aimed to synthesize methyl and ethyl biodiesel from six amazonian species of vegetable oils and fat through the transesterification reaction process using alkaline homogeneous catalysis, determine the heat capacity values of oils and methyl and ethyl biodiesel by differential scanning calorimetry (DSC) in the temperature range of 55 to 195°C, and correlate with information estimated by the group contribution method, to investigate the thermal stability of oils and biodiesel produced by thermogravimetric analysis (TG/DTG) and perform kinetic study of the decomposition thermal of biodiesels using the Ozawa method. Classic physicochemical analysis for the characterization the vegetable oils and the biodiesel synthesized samples were used. The results for the physicochemical properties of methyl biodiesel samples were consistent with the values specified by the Resolution N°. 45 of 2014 of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (RANP 45/14). The results of heat capacity determined by DSC showed that the methyl biodiesel pracaxi showed the highest values, while for ethyl, it was observed for the biodiesel buriti, andiroba and pracaxi. Most heat capacity data obtained for the methyl and ethyl biodiesel determined by DSC and by the group contribution method were satisfactory, as they showed smaller relative deviations or equal to 15% and showed good correlation coefficients ranged from 0, 8617 to 0.9947. The studies on the thermal stability by thermogravimetric analysis indicated that the oils and fat were stable in the temperature range of 110 to 220°C, in inert atmosphere and, in an oxidizing atmosphere, were thermally stable to 130 at 165°C. All the synthesized biodiesel samples is degraded at temperatures up to 150°C, which is highly volatile, a very important feature for the application in diesel engines. The kinetic study of the thermal decomposition of the methyl and ethyl biodiesel met activation energy values ranging from the 46.23 124.93 kJ.mol⁻¹ and showed that the ethyl biodiesel were more stable than the methyl biodiesel.

KEYWORDS: Vegetable Oils. Biodiesel. Heat Capacity. Thermal Stability. Thermal Decomposition Kinetics.

	p.
	reação de transesterificação..... 20
FIGURA 2:	matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel..... 20
FIGURA 3:	Frutos e sementes da andirobeira..... 22
FIGURA 4:	Habitat e frutos do buritizeiro..... 22
FIGURA 5:	Frutos e amêndoas da castanheira..... 23
FIGURA 6:	Estrutura de sustentação, fruto e sementes do maracujazeiro..... 23
FIGURA 7:	Caroços da palmeira murumuru..... 24
FIGURA 8:	Árvore, vagem e sementes do pracaxi..... 24
FIGURA 9:	Comparação entre o índice de peróxido dos óleos e gordura vegetais estudados e o valor máximo permitido para óleos e gorduras refinados. 34
FIGURA 10:	Índice de iodo em função do total de ácidos graxos insaturados presente nos óleos e gordura das espécies estudadas..... 36
FIGURA 11:	Índice de refração em função do total de ácidos graxos insaturados presente nos óleos e gordura das espécies estudadas..... 39
FIGURA 12:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de andiroba..... 55
FIGURA 13:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de buriti..... 56
FIGURA 14:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de castanha..... 57
FIGURA 15:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de maracujá..... 58
FIGURA 16:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico da manteiga de murumuru..... 59
FIGURA 17:	Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de pracaxi..... 60
FIGURA 18:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de andiroba

	ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	61
	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de andiroba sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	61
FIGURA 20:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de andiroba sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	62
FIGURA 21:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	64
FIGURA 22:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	64
FIGURA 23:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	65
FIGURA 24:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de castanha sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	66
FIGURA 25:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de castanha sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	67
FIGURA 26:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de castanha sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	68
FIGURA 27:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de maracujá sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	69
FIGURA 28:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de maracujá sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	70
FIGURA 29:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de maracujá sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	70

	tricas (TG/DTG) obtidas para a manteiga de fera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma de 10°C.min ⁻¹	72
FIGURA 31:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico da manteiga de murumuru sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	72
FIGURA 32:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico da manteiga de murumuru sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	73
FIGURA 33:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de pracaxi sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	75
FIGURA 34:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de pracaxi sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	75
FIGURA 35:	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de pracaxi sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	76
FIGURA 36:	Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de andiroba em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de andiroba em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.....	78
FIGURA 37:	Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de buriti em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de buriti em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.....	80
FIGURA 38:	Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de castanha em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de castanha em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.....	82
FIGURA 39:	Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de maracujá em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de maracujá em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.....	84
FIGURA 40:	Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico	

.....	86
FIGURA 41: Regressao linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de pracaxi em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de pracaxi em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.....	88

	as dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	32
TABELA 2:	Composição em ácidos graxos dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	37
TABELA 3:	Propriedades físicas dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	38
TABELA 4:	Capacidade calorífica dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	43
TABELA 5:	Principais compostos encontrados nos biodieseis metílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	45
TABELA 6:	Principais compostos encontrados nos biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	46
TABELA 7:	Propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos.....	47
TABELA 8:	Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos.....	47
TABELA 9:	Capacidade calorífica determinada por DSC para os biodieseis metílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	51
TABELA 10:	Capacidade calorífica determinada por DSC para os biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	51
TABELA 11:	Parâmetros de ajuste para cada grupo constituinte dos compostos graxos.....	52
TABELA 12:	Capacidade calorífica determinada pelo método de contribuição para os biodieseis metílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	53
TABELA 13:	Capacidade calorífica determinada pelo método de contribuição para os biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.....	53
TABELA 14:	Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição para os biodieseis metílico e etílico do óleo de andiroba.....	54
TABELA 15:	Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição para os biodieseis metílico e etílico do óleo de	

	ca determinada por DSC e pelo método de	55
	os biodieseis metílico e etílico do óleo de	
	castanha.....	56
TABELA 17:	Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição para os biodieseis metílico e etílico do óleo de maracujá.....	57
TABELA 18:	Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição para os biodieseis metílico e etílico da manteiga de murumuru.....	58
TABELA 19:	Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição para os biodieseis metílico e etílico do óleo de pracaxi.....	59
TABELA 20:	Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de andiroba e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	63
TABELA 21:	Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de buriti e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	65
TABELA 22:	Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de castanha e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	68
TABELA 23:	Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de maracujá e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	71
TABELA 24:	Dados representativos da análise termogravimétrica para a manteiga de murumuru e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	74
TABELA 25:	Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de pracaxi e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	76
TABELA 26:	Energia de ativação e coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para os biodieseis metílico e etílico do óleo de andiroba.....	79
TABELA 27:	Energia de ativação e coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para os biodieseis metílico e etílico do óleo de buriti.....	81
TABELA 28:	Energia de ativação e coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha.....	83
TABELA 29:	Energia de ativação e coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para os biodieseis metílico e etílico do óleo de maracujá.....	85
TABELA 30:	Energia de ativação e coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para os biodieseis metílico e etílico da manteiga de	



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

..... 87

e coeficiente de correlação obtidos pelo método

odieseis metílico e etílico do óleo de pracaxi..... 89

	de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	The American Oil Chemists Society
ASTM	American Society of Testing and Materials
B12	Diesel com 12% de biodiesel
BE-X	Biodiesel etílico de X
BM-X	Biodiesel metílico de X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
Ea	Energia de ativação
EN	European Norm
PDSC	Calorimetria exploratória diferencial pressurizada
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
S/A	Sociedade Anônima
TG	Termogravimetria

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
g	Gramma
h	Hora
I ₂	Iodo molecular
J	Joule
K	Kelvin
kg	Quilograma
KOH	Hidróxido de potássio
L	Litro
m	Metro
m ³	Metro cúbico
meq	Miliequivalente
mg	Miligramma
min	Minuto
mm ²	Milímetro quadrado
m.m ⁻¹	Massa/massa
NaOH	Hidróxido de sódio
s	Segundo
%	Porcentagem

	p.
1 - INTRODUÇÃO.....	19
1.1 ó ESPÉCIES OLEAGINOSAS.....	21
1.2 ó FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DO BIODIESEL E SEU USO COMO COMBUSTÍVEL.....	25
1.3 ó ANÁLISE TÉRMICA.....	25
2 - OBJETIVOS.....	28
2.1 ó OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 ó OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 ó MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 - ÓLEOS VEGETAIS.....	29
3.2 ó CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	29
3.3 ó SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BODIESEIS....	29
3.4 ó ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	30
3.5 ó CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	30
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 ó PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	32
4.1.1 ó Propriedades químicas.....	32
4.1.1.1 ó Índice de acidez.....	32
4.1.1.2 ó Índice de peróxido.....	33
4.1.1.3 ó Índice de saponificação.....	34
4.1.1.4 ó Índice de matéria insaponificável.....	35
4.1.1.5 ó Índice de iodo.....	35
4.1.1.6 ó Composição em ácidos graxos.....	37
4.1.2 ó Propriedades físicas.....	38
4.1.2.1 ó Índice de refração.....	38
4.1.2.2 ó Densidade.....	39
4.1.2.3 ó Viscosidade cinemática.....	40
4.1.2.4 ó Estabilidade oxidativa.....	41
4.1.2.5 ó Capacidade calorífica.....	42
4.2 ó PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS.....	44
4.2.1 ó Composição.....	44
4.2.2 ó Índice de acidez.....	47

4.2.6	ó Estabilidade oxidativa.....	48
4.2.7	ó Teor de éster.....	48
4.2.8	ó Capacidade calorífica.....	49
4.2.8.1	ó Comparação dos dados de capacidade calorífica obtidos por DSC (Método I) e pelo método de contribuição de grupos (Método II).....	49
4.3	ó ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	54
4.3.1	ó Degradação térmica do óleo de andiroba e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	60
4.3.2	ó Degradação térmica do óleo de buriti e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	60
4.3.3	ó Degradação térmica do óleo de castanha e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	63
4.3.4	ó Degradação térmica do óleo de maracujá e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	66
4.3.5	ó Degradação térmica da manteiga de murumuru e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	68
4.3.6	ó Degradação térmica do óleo de pracaxi e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico.....	71
4.4	ó ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	74
4.4.1	ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de andiroba.....	77
4.4.2	ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de buriti.....	77
4.4.3	ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de castanha.....	79
4.4.4	ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de maracujá.....	81
4.4.5	ó Biodiesel metílico e etílico da manteiga de murumuru.....	83
4.4.6	ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de pracaxi.....	85
5	ó CONCLUSÕES.....	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

Previsões atuais do declínio das reservas mundiais de petróleo têm conduzido a várias pesquisas por fontes alternativas de energia. De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (AIE, 2007), o mundo precisará de mais 50% de energia em 2030 do que hoje, dos quais 45% serão consumidos pela China e pela Índia. Nos últimos 30 anos, o setor de transporte tem experimentado um crescimento constante, especialmente devido ao aumento do número de carros em todo o mundo. Estima-se que a utilização de energia de transporte global deverá aumentar em uma média de 1,8% ao ano de 2005 a 2035 (SILVA *et al.*, 2014; ATABANI *et al.*, 2012).

Aliado a essas previsões, ainda existem os problemas ambientais relacionados com a queima de combustíveis fósseis, como o efeito estufa, chuva ácida e danos à camada de ozônio, o que também têm impulsionado a demanda por novas fontes de energia (SILVA *et al.*, 2014).

Alternativas interessantes têm sido apresentadas como possíveis substitutas dos combustíveis fósseis, tais como etanol combustível e biocombustíveis provenientes de óleos vegetais e gorduras animais (DE OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Entre estas alternativas, o biodiesel torna-se muito interessante por várias razões. Ele é altamente biodegradável e tem toxicidade mínima, pode substituir o diesel combustível em diversas aplicações, tais como em caldeiras e motores de combustão interna sem grandes modificações, onde pequena diminuição na performance é relatada. Ele emite quase zero de sulfatos, compostos aromáticos e de outras substâncias químicas que são nocivas ao meio ambiente, pequena contribuição líquida de emissão de dióxido de carbono (CO₂), quando todo o ciclo de vida é considerado (incluindo cultivo, produção de óleo e conversão em biodiesel) e melhora significativa do potencial econômico rural (ATABANI *et al.*, 2012).

As principais vias tecnológicas de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras animais são a transesterificação e esterificação. Entre estas a transesterificação é a mais empregada. A transesterificação é a reação do óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador. Industrialmente, a transesterificação catalítica de óleos vegetais com metanol é um método importante utilizado na síntese do biodiesel. Normalmente, indústrias utilizam metóxido de sódio ou de potássio como catalisador, uma vez que são relativamente baratos e muito ativos para esta reação (BATISTA, SILVA e VIEIRA, 2012). Um esquema geral da reação de transesterificação é mostrado na figura 1.

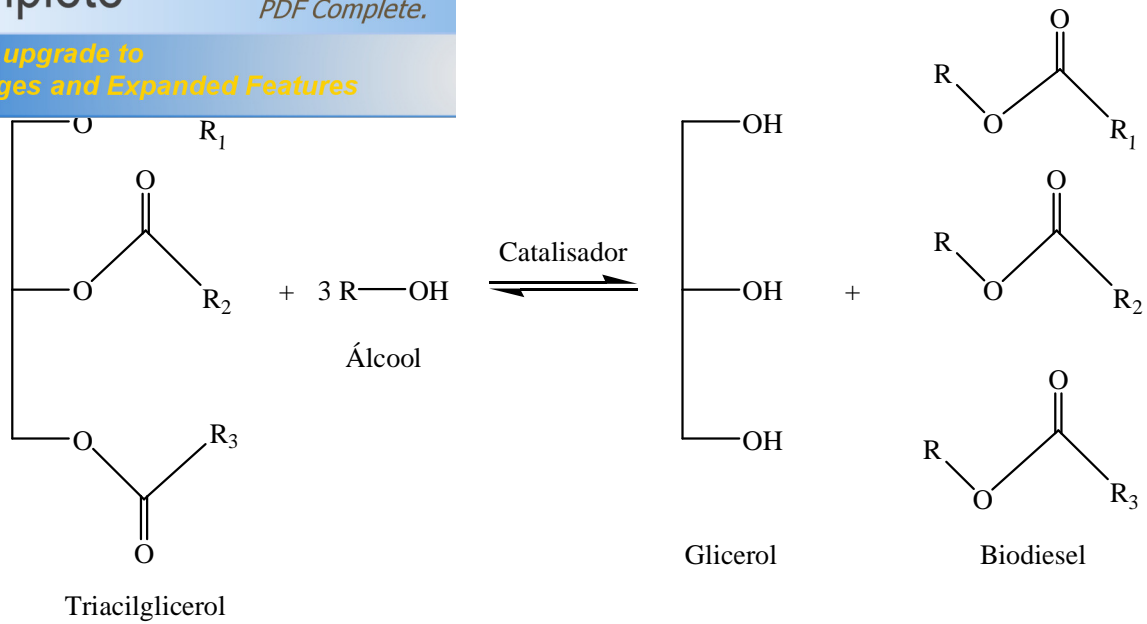


FIGURA 1: Esquema geral para a reação de transesterificação.

No Brasil, a produção de biodiesel é proveniente quase que exclusivamente de óleo de soja e de gordura animal. De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em conjunto, estas duas fontes de matérias-primas responderam por, aproximadamente, 97% da produção nacional de biodiesel no ano de 2014, conforme apresentado na figura 2.

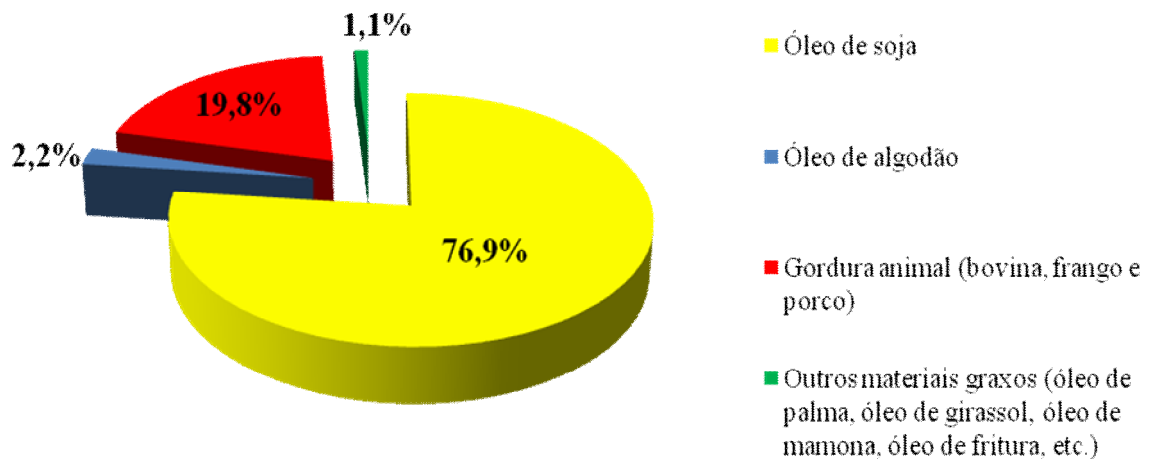


FIGURA 2: Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Fonte: ANP (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015).

de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no Brasil ter
partir de várias fontes, de modo a não afetar a produção de
alimentos, a produção de biodiesel brasileiro ainda depende de um número muito pequeno de
matérias-primas. Analisando-se o futuro do biodiesel, pode-se chegar à conclusão de que só a
diversificação de matérias-primas permitirá a produção de biodiesel na forma B12 (diesel com
12% de biodiesel) nos próximos cinco anos. Portanto, é essencial adotar iniciativas políticas e
econômicas mais eficazes que garantam investimentos na produção de biodiesel a partir de várias
fontes. Isso garantirá que as regiões produtoras irão se desenvolver a partir de um ponto de vista
social e econômico, evitando colocar em risco a produção de alimentos (SILVA *et al.*, 2014).

Dentro deste cenário, a Região Amazônica destaca-se devido sua riqueza de espécies
vegetais que são conhecidas por produzir óleos e gorduras vegetais com propriedades físicas e
químicas distintas. Estas propriedades têm sido intensamente pesquisadas, principalmente por
empresas do setor privado, devido às suas várias aplicações nas indústrias alimentícia,
farmacêutica, de cosméticos e biocombustíveis (PARDAUIL *et al.*, 2011).

1.1 Ó ESPÉCIES OLEAGINOSAS

As oleaginosas diferem muito entre si, seja em tamanho e forma seja na qualidade dos
óleos extraídos a partir de suas sementes. Dezenas de espécies cultivadas no Brasil podem ser
utilizadas na produção de biodiesel, incluindo mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim,
pinhão manso e soja (BORGES *et al.*, 2012). Além dessas, destacam-se também a andiroba,
buriti, castanha, maracujá, murumuru e pracaxi.

A andirobeira (*Carapa guianensis*) é uma árvore neotropical que ocorre no sul da
América Central, como também na Colômbia, Venezuela, Suriname, Guiana Francesa, Brasil,
Peru, Paraguai e nas ilhas do Caribe. No Brasil, é encontrado a partir do nível do mar até 350m
de altitude, em toda a bacia Amazônica, tanto nas florestas de terra firme como nas florestas
temporariamente alagadas, ao longo dos rios e riachos e próximo aos manguezais. As sementes
são flutuantes e podem ser dispersas através da correnteza dos cursos d'água. Porém, em floresta
de terra firme, a maioria dos frutos e sementes (figura 3) é encontrada embaixo da árvore-matriz.
A andirobeira pode atingir até 30m de altura, sendo que uma árvore adulta pode produzir até
120kg de sementes, com média de 50kg.pé⁻¹. As sementes contêm aproximadamente 43% de
gordura e o óleo obtido apresenta como principais constituintes os ácidos palmítico, esteárico,
oleico e linoleico (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 3: Frutos e sementes da andirobeira.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

O buritizeiro (*Mauritia flexuosa*) é uma planta de origem amazônica, com ampla distribuição na região, ocorrendo na Colômbia, Venezuela, Trinidad e Tobago, Guianas, Equador, Peru, Bolívia e no Brasil, nos Estados do Amazonas, Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Pará, Piauí, Roraima, São Paulo e Tocantins. Conforme mostrado na figura 4, habita os terrenos baixos alagáveis (igapós), às margens de rios e igarapés, formando os característicos miritizais ou buritizais. Uma árvore adulta pode alcançar até 35m de altura e pode apresentar de 5 a 7 cachos com frutos por ano, com cerca de 400 a 500 frutos por cacho. Seus frutos em forma elipsóide, castanho-avermelhado, possuem uma superfície revestida por escamas brilhantes. Sua polpa amarelada cobre uma amêndoa espessa e duríssima. Da polpa se extrai um óleo com características organolépticas de sabor e aroma agradáveis, qualificados por um potencial de pró-vitamina A e rico em ácido oleico, podendo ter inúmeras aplicações na indústria de produtos alimentícios (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 4: Habitat e frutos do buritizeiro.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

A castanheira (*Bertholletia excelsa*) é uma espécie nativa da Amazônia, ocorrendo em toda região, incluindo os estados de Rondônia, Acre, Amazonas, Pará, o norte de Goiás, Maranhão, Amapá, Roraima e Mato Grosso. É encontrada em florestas de terra firme, ocorrendo em alguns locais com grande frequência e formando os chamados castanhais. É de porte alto, podendo atingir alturas de 30 a 50m. O fruto da castanheira é chamado de ouriço que no seu

(castanhas), conforme apresentado na figura 5. O óleo é rico em ácidos graxos insaturados e em vitaminas lipossolúveis A e E (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 5: Frutos e amêndoas da castanheira.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

O maracujazeiro (*Passiflora edulis*) é originário da América Tropical, prefere climas quentes e úmidos, sendo cultivado em todos os países tropicais, onde o Brasil destaca-se como seu principal produtor mundial. O maracujazeiro precisa de uma estrutura que o sustente, porque seu caule é semi-lenhoso e não permite auto-sustentação. A casca do maracujá, que constitui de 40 a 50% de massa da fruta, é considerada resíduo industrial, assim como suas sementes, que representam cerca de 6 a 12% de massa total do fruto (figura 6). Das sementes pode ser extraído o óleo para o aproveitamento industrial, o qual é rico em ácido linoleico. O percentual de óleo na semente seca de maracujá alcança cerca de 25% de rendimento (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 6: Estrutura de sustentação, fruto e sementes do maracujazeiro.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

A palmeira murumuru (*Astrocaryum murumuru*) é abundante na região amazônica brasileira estendendo-se até a fronteira com a Bolívia e Peru. Ela cresce de preferência em áreas periodicamente alagadas, especialmente nas ilhas e terrenos baixos a beira dos rios, em todo o

entes, em formações florestais densas ou semi-abertas. O s são recobertos de espinhos de cor preta, são duros, resistentes e no tronco podem alcançar mais de 20 cm de comprimento. Quando o fruto está maduro, o cacho cai inteiro ao chão. O fruto é coberto por uma polpa amarela, que é bastante apreciada como alimento pelos animais roedores, que deixa o caroço limpo. O caroço contém uma casca lenhosa e somente em estado seco é possível separar a casca da amêndoa (figura 7). A amêndoa contém uma gordura branca, inodora e rica em ácidos graxos saturados de cadeia curta como os ácidos láurico e mirístico (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 7: Carochos da palmeira murumuru.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

O pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) é uma espécie vegetal que se encontra distribuída em todo o Brasil Setentrional, Guianas, Trinidad e Tobago e algumas regiões da América Central. A árvore de pracaxi é de tamanho médio (8 a 14m), comumente encontrada em áreas inundáveis, e possui um fruto em forma de vagem com 20 a 25cm de comprimento, encurvado e contém de 4 a 8 sementes (figura 8). As sementes contêm cerca de 30% de óleo, em base seca, e o óleo é rico em ácido oleico, apresentando também em sua composição uma quantidade considerável de ácidos graxos com mais de 20 átomos de carbono na cadeia (PESCE, 2009; AMAZON OIL INDUSTRY, 2015).



FIGURA 8: Árvore, vagem e sementes do pracaxi.

Fonte: Amazon Oil Industry (<http://www.amazonoil.com.br>).

Assim como a qualidade da matéria-prima, o processo de produção do biodiesel e o período de estocagem são fatores que afetam diretamente a sua qualidade. Dentro desse contexto, pode-se dizer que o biodiesel proveniente da reação de transesterificação de óleos e gorduras vegetais apresentará a mesma composição em ácidos graxos de seus óleos ou gorduras iniciais. Caso a matéria-prima apresente uma quantidade considerável de ácidos graxos insaturados, a estabilidade oxidativa do biodiesel será uma propriedade crucial, especialmente durante o armazenamento por um longo período de tempo. A irradiação ultravioleta, exposição à elevadas temperaturas e traços de metal (contaminantes) podem reduzir a estabilidade global do biocombustível, diminuindo significativamente a sua qualidade. A degradação oxidativa pode afetar algumas das propriedades do biodiesel, tais como a viscosidade cinemática e o índice de acidez (LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009; FREIRE *et al.*, 2009).

Para que o biodiesel possa ser utilizado como combustível sua combustibilidade e seu ganho de energia mecânica são fatores cruciais que devem ser avaliados. Nos motores diesel a combustibilidade está relacionada com propriedades como a viscosidade, que é uma propriedade intrínseca de óleos vegetais e biodiesel. Ela influencia diretamente a operação do sistema de injeção de combustível e o seu mecanismo de atomização. Isto irá impactar o processo de combustão que, por sua vez, influenciará o valor da potência máxima desenvolvida pelo motor sobre a sua operação (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

O ganho de energia mecânica está diretamente relacionado com o poder calorífico do combustível utilizado. A avaliação da qualidade carburante do biodiesel requer a determinação de algumas propriedades como poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa (PINTO, 2011).

1.3 6 ANÁLISE TÉRMICA

Segundo a Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas (ICTA), análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (PINTO, 2011).

são utilizadas na determinação de dados térmicos, como calorias e temperaturas de mudanças de estado, assim como também investigação da estabilidade térmica, caracterização de materiais, determinação da pureza de substâncias, transição vítrea, etc., em produtos com grande diversidade, indo de materiais biológicos a materiais de construção (PINTO, 2011).

Nas últimas décadas, técnicas de análise térmica como termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) e análise térmica diferencial (DTA), tornaram-se importantes na investigação de propriedades do biodiesel. Os dados obtidos a partir destas técnicas podem fornecer informações úteis em termos de mecanismo de reação, parâmetros cinéticos, estabilidade térmica, transformação de fase, calor de reação, entre outras (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

Diversos trabalhos já foram publicados na literatura onde foram avaliadas as potencialidades das matérias-primas para a produção de biodiesel quanto suas propriedades físico-químicas. Como exemplo, pode ser citado o estudo realizado por Silva e colaboradores (2014), que avaliaram a produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*). Nessa contribuição foi concluído que este óleo é uma matéria-prima viável para obtenção do biodiesel, uma vez que os biodieseis sintetizados apresentaram propriedades físico-químicas de acordo com as especificações regulamentadas (ANP, EN, ASTM), e os estudos cinéticos de decomposição térmica indicaram que tanto o biodiesel metílico quanto etílico constituem-se como substituintes potenciais do diesel mineral pois são termicamente mais estáveis que este último.

Outro estudo importante foi o realizado por Freire e colaboradores (2009), que verificaram a estabilidade oxidativa e decomposição térmica do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e seu respectivo biodiesel etílico, a partir de várias lavouras brasileiras, por meio das técnicas TG/DTG e PDSC. Eles concluíram que tanto o óleo quanto o biodiesel dessa espécie são termicamente estáveis e que a maior volatilidade do biodiesel, indicada pela sua menor temperatura de decomposição, certifica a qualidade do biodiesel etílico do óleo de pinhão-manso como biocombustível.

Em uma outra pesquisa, Dantas e colaboradores (2007), realizaram o estudo de estabilidade térmica e de cinética de decomposição do óleo de milho (*Zea mays*) e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico utilizando termogravimetria e análise térmica diferencial. Eles concluíram que tanto o óleo quanto os biodieseis metílico e etílico foram termicamente estáveis a 225, 139 e 159°C, respectivamente, sob atmosfera de ar. Em atmosfera de nitrogênio,

5 e 169°C, sendo que em ambas as atmosferas o biodiesel metílico.

Morad e colaboradores (2000), utilizaram a técnica DSC para determinar a capacidade calorífica do óleo de palma e da manteiga de cacau e de alguns triacilgliceróis. Além disso, estimaram o valor da capacidade calorífica destas amostras através do método de Rowlinson-Bondi e compararam os valores encontrados com os valores obtidos por DSC. Eles observaram que os valores estimados pelo método de Rowlinson-Bondi ficaram bem próximos dos valores experimentais e o erro encontrado ficou dentro de $\pm 5\%$.

Outro trabalho importante foi o realizado por Pinto (2011), que determinou a capacidade calorífica de ácidos graxos com comprimento de cadeia variando de 8 a 18 carbonos através da técnica de DSC e comparou com os dados obtidos pelo método matemático da contribuição de grupos proposto por Ceriani, Gani e Meirelles (2009), e observou que os desvios relativos chegaram a 15%.

Dentro desse contexto, pode-se dizer que através do conhecimento da composição química e das características físico-químicas de óleos e gorduras vegetais e de seus respectivos biodieseis, que devem estar em conformidade com parâmetros de controle de qualidade estabelecidos por órgãos regulamentadores, é possível avaliar as potencialidades dessas espécies oleaginosas como possíveis candidatas a compor o quadro da matriz energética nacional.

2.1 ó OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica e investigar a cinética de decomposição térmica de biodieseis de óleos e gorduras vegetais típicos da Amazônia.

2.2 ó OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar e determinar a qualidade dos óleos de andiroba, buriti, castanha, maracujá, pracaxi e da manteiga de murumuru;
- Sintetizar e caracterizar biodieseis metílicos e etílicos;
- Determinar a capacidade calorífica, por DSC, dos óleos e dos biodieseis sintetizados;
- Empregar o método de contribuição de grupos para estimar a capacidade calorífica dos biodieseis sintetizados e comparar com os resultados obtidos por DSC;
- Estudar a estabilidade térmica dos óleos e dos biodieseis obtidos utilizando dados de análise termogravimétrica (TG/DTG);
- Investigar a cinética de decomposição térmica dos biodieseis sintetizados utilizando o método de Ozawa.

3.1 ó ÓLEOS VEGETAIS

As amostras de óleos e gordura, na forma refinada, foram adquiridas da empresa Beraca Sabará Químicos e Ingredientes S/A, sem nenhuma adição de conservantes.

3.2 ó CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Todas as amostras foram submetidas à caracterização físico-química através da determinação dos seguintes parâmetros: índice de acidez (AOCS Ca 5a-40), índice de peróxido (AOCS Cd 8b-90), índice de saponificação (AOCS Cd 3-25), índice de matéria insaponificável (AOCS Ca 6a-40), índice de refração a 40°C (AOCS Cc 7-25), índice de iodo (AOCS Cd 1c-85), densidade a 20°C (AOCS Cc 10c-95), viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D 445), estabilidade oxidativa a 110°C (EN 14112), capacidade calorífica (ASTM E 1269) e composição em ácidos graxos (AOCS Ce 1a-13).

3.3 ó SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIODIESEIS

Por tratar-se de amostras de óleos e gordura refinadas, com índices de acidez menores do que 6 mgKOH.g^{-1} , os biodieseis metílico e etílico foram sintetizados via reação de transesterificação alcalina utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, sob refluxo. A massa de catalisador foi de 1% (m.m^{-1}) em relação à massa de óleo, utilizou-se razão molar álcool/óleo de 6:1 e um tempo reacional de 1 hora sob agitação constante. Após esse tempo, o produto foi transferido para um funil de decantação, onde ocorreu a separação das fases biodiesel e glicerol. Após esta separação, o biodiesel foi repetidamente lavado com água morna até a solução de lavagem não apresentar coloração rosa quando gotejado fenolftaleína. Em seguida, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e armazenado em frascos de polietileno de alta densidade sob atmosfera inerte em sala climatizada para posteriores caracterizações. As amostras de biodieseis metílico e etílico foram codificadas como BM-X e BE-X, onde X corresponde às espécies oleaginosas estudadas (andiroba, buriti, castanha, maracujá, murumuru e pracaxi).

cos, visando otimizar a separação das fases biodiesel e /metanol 80:20 (% m.m⁻¹). Isto se fez necessário uma vez que o etanol promove uma maior dispersão do glicerol no biodiesel, dificultando a sua separação.

Todas as amostras sintetizadas de biodiesel foram submetidas à caracterização físico-química através da determinação dos seguintes parâmetros: índice de acidez (AOCS Ca 5a-40), índice de refração a 40°C (AOCS Cc 7-25), densidade a 20°C (AOCS Cc 10c-95), viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D 445), estabilidade oxidativa a 110°C (EN 14112), capacidade calorífica (ASTM E 1269), teor de éster (EN 14103) e composição em ácidos graxos (AOCS Ce 1a-13).

3.4 ó ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As amostras de óleo e biodiesel (6 a 8 mg), pesadas em cadinho de platina, foram submetidas à análise termogravimétrica (TG/DTG) sob fluxo de nitrogênio e ar sintético, utilizando equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H. As curvas termogravimétricas foram obtidas em três diferentes razões de aquecimento (10, 20 e 40°C.min⁻¹) na faixa de temperatura de 27-600°C, com fluxo de nitrogênio ou de ar sintético de 30 mL.min⁻¹.

3.5 ó CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Para o estudo da cinética de decomposição térmica das amostras de biodieseis, foi adotada a equação cinética abaixo:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \rightarrow \beta \frac{dx}{dT} = A e^{-E_a/RT} f(x) \quad (1)$$

onde x é o grau de conversão, t é o tempo, k(T) é a constante de velocidade descrita pela equação de Arrhenius ($k(T) = A e^{-E_a/RT}$, onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases), f(x) é o modelo reacional, T é a temperatura e β é a razão de aquecimento.

Integrando a equação (1), tem-se:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (2)$$

) é de fácil resolução, enquanto que a integração do termo) exata. Várias aproximações para o cálculo desta integral têm sido propostas, originando diferentes métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Estas soluções são classificadas com base em métodos matemáticos. Entre os métodos matemáticos utilizados para calcular e estudar os parâmetros cinéticos, o método de Ozawa se destaca. Este método é baseado na aproximação de Doyle, que propõe um método que determina o valor da energia de ativação (E_a) a partir de várias curvas termogravimétricas dinâmicas obtidas com diferentes razões de aquecimento (β) independente do conhecimento do mecanismo da reação. Sendo assim, este método foi selecionado para o estudo da energia de ativação das amostras de biodiesel durante o processo de decomposição térmica.

Pelo método de Ozawa, utilizando a aproximação de Doyle, a equação (2) converte-se em:

$$g(x) = \frac{A}{\beta} \cdot 0,00484 \cdot e^{(-1,052 \cdot \frac{E_a}{RT})} \quad (3)$$

Aplicando-se logaritmo natural na equação (3), tem-se:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{Rg(x)}\right) - 5,331 - 1,052 \cdot \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

Assim, a energia de ativação pode ser facilmente calculada pela inclinação da reta de $\ln(\beta)$ vs $1/T$, construída a partir dos valores de temperatura para cada razão de aquecimento a diferentes graus de conversão. As energias de ativação foram calculadas para graus de conversão na faixa de 10 a 90%.

4.1 ó PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS

Algumas características são indicativas da qualidade de um produto. No que se refere aos óleos vegetais, parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para avaliar a qualidade dos mesmos.

4.1.1 ó Propriedades químicas

Algumas propriedades químicas das espécies oleaginosas estudadas são apresentadas na tabela 1.

TABELA 1: Propriedades químicas dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Propriedades	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	2,9	2,1	1,5	0,9	0,8	3,7
Índice de peróxido (meq.kg ⁻¹)	13,0	ND*	7,0	4,0	5,0	4,0
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	187,0	183,0	184,4	189,6	228,3	181,8
Índice de matéria insaponificável (%)	0,33	0,28	0,30	0,16	0,11	0,31
Índice de iodo (cgI ₂ .g ⁻¹)	60,8	70,4	92,6	134,8	11,0	83,7

* Não determinado.

4.1.1.1 ó Índice de acidez

O índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres presentes em uma amostra. É uma das principais características que confere qualidade aos óleos e gorduras vegetais. Vários fatores podem influenciar a acidez, mas o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos e gorduras vegetais (PEREIRA, 2007).

em conter pequenas quantidades de ácidos graxos livres. Em meio alcalino, o catalisador utilizado reagirá com os ácidos graxos livres para formar sabão. Esta reação é indesejável porque a formação de sabão diminui o rendimento para a produção do biodiesel e inibe a separação dos ésteres do glicerol. Além disso, uma parte do catalisador é neutralizada pelos ácidos graxos livres, significando que mais catalisador será necessário e, portanto, levará a um custo mais elevado do processo (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

Segundo Fernandes e colaboradores (2012), para que um óleo ou gordura vegetal possa ser utilizado para produção de biodiesel através da reação de transesterificação alcalina, deve apresentar valor de índice de acidez menor que 6 mg KOH.g^{-1} . Sendo assim, como todos os óleos e gordura utilizado nesse trabalho apresentaram valores de índice de acidez menores que este, todos foram considerados adequados para a produção de biodiesel via reação de transesterificação alcalina.

4.1.1.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido é uma característica importante da qualidade de óleos e gorduras e aparece como um indicador da oxidação dos lípidos e da degradação das propriedades dos óleos. A oxidação lipídica ocorre durante o armazenamento e contribui para o desenvolvimento de rancidez, levando indiretamente para a formação de numerosos compostos químicos como aldeídos alifáticos, cetonas e álcoois. É influenciada pela temperatura de armazenamento e composição em ácidos graxos dos óleos e gorduras. Portanto, a formação de produtos da oxidação lipídica é mais lenta em temperaturas menores e óleos com elevados teores de ácidos graxos insaturados, especialmente ácidos graxos poliinsaturados, são mais susceptíveis à oxidação (KUSELMAN, KARDASH-STROCHKOVA e TURØYAN, 2012; JÁUREGUI *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013).

De acordo com alguns relatos na literatura, o valor máximo que óleos e gorduras vegetais refinados podem apresentar para o índice de peróxido é de, aproximadamente, 10 meq.kg^{-1} (XU *et al.*, 2013; IJEOMA e PRISCA, 2015). Observando os resultados apresentados na tabela 1 e figura 9, com exceção do óleo de andiroba, que apresentou índice de peróxido de 13 meq.kg^{-1} , e o óleo de buriti, para o qual não foi possível a determinação deste parâmetro devido a forte coloração do óleo, todos os demais apresentaram índices de peróxido abaixo do limite máximo permitido, indicando que os mesmos apresentaram baixa taxa de oxidação.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

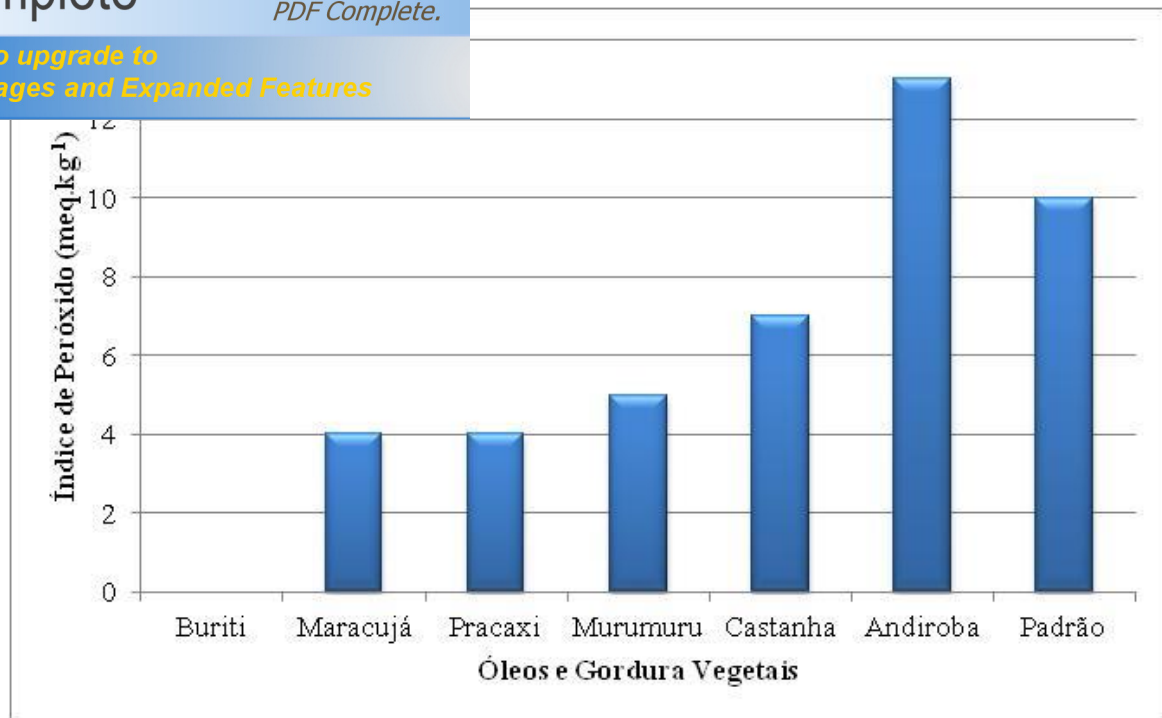


FIGURA 9: Comparação entre o índice de peróxido dos óleos e gordura vegetais estudados e o valor máximo permitido para óleos e gorduras refinados.

4.1.1.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é uma medida do peso molecular (ou comprimento de cadeia) médio de todos os ácidos graxos presentes no óleo. É definido como o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de 1g da amostra. Portanto, é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes (WALIA *et al.*, 2014).

Segundo Ijeoma e Prisca (2015), o índice de saponificação da maioria dos óleos vegetais está na faixa de 180-200 mg KOH.g⁻¹, o que é característico de óleos que possuem em sua composição ácidos graxos de elevado peso molecular. Por outro lado, índices de saponificação acima de 200 mg KOH.g⁻¹ são característicos de óleos que possuem em sua composição ácidos graxos de baixo peso molecular. Portanto, como a maioria dos óleos estudados nesse trabalho (andiroba, buriti, castanha, maracujá e pracaxi) apresentaram índices de saponificação na faixa de 180-200 mg KOH.g⁻¹, conclui-se que eles apresentam em sua composição ácidos graxos de elevado peso molecular. Para a manteiga de murumuru, que apresentou índice de saponificação

que apresenta em sua composição ácidos graxos de baixo

4.1.1.4 Índice de matéria insaponificável

O índice de matéria insaponificável é uma determinação de substâncias que são frequentemente encontradas dissolvidas em óleos e gorduras, que não podem ser saponificadas por tratamento cáustico normal, mas são solúveis em solventes comuns. Estão incluídos neste grupo de substâncias alcoóis alifáticos de cadeia longa, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos (AOCS, 2012).

Há diversos relatos na literatura da determinação de índice de matéria insaponificável para óleos e gorduras vegetais. Latif e Anwar (2009), encontraram valores para o óleo de girassol que variaram de 0,43 até 0,51% em peso. De Moura Bell e colaboradores (2013), reportaram valores para o óleo de soja que ficaram na faixa de 0,55 a 0,75%. Manzoor e colaboradores (2007), determinaram as propriedades físico-químicas do óleo da semente de moringa e obtiveram 0,78% de matéria insaponificável.

Neste trabalho, por tratar-se de amostras de óleos e manteiga refinados, os valores encontrados para o índice de matéria insaponificável ficaram bem abaixo dos reportados na literatura, variando de 0,11% para a manteiga de murumuru até 0,33% para o óleo de andiroba.

4.1.1.5 Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação de óleos e gorduras e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% de iodo absorvido). Está diretamente relacionado com o grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem os óleos e gorduras, ou seja, quanto maior for a quantidade de ácidos graxos insaturados maior será o seu índice de iodo (AOCS, 2012; LIMA, 2002).

Segundo Falade e colaboradores (2008), elevados valores para índice de iodo é uma desvantagem que alguns óleos apresentam, uma vez que serão mais susceptíveis à deterioração oxidativa, tornando difícil o seu armazenamento. Além disso, os óleos não serão adequados para o uso na produção de biocombustíveis pois um índice de iodo elevado é uma indicação de que os óleos serão viscosos e, conseqüentemente, irão ter um baixo grau de atomização.

Cadena e colaboradores (2012), avaliaram o índice de iodo do óleo de palma proveniente de três espécies (*E. guineensis*, *E. oleifera* e o híbrido *E. guineensis* x *E. oleifera*) e encontraram

respectivamente. Toscano e colaboradores (2012), proporam a metodologia de diversos óleos vegetais a partir de resultados de índice de iodo e índice de saponificação, e concluíram que ambos os parâmetros desempenham função importante na determinação da viscosidade, principalmente a baixas temperaturas.

Neste trabalho, os altos índices de iodo dos óleos de andiroba, buriti, castanha, maracujá e pracaxi comparados ao da manteiga de murumuru explica-se pelo elevado teor de ácidos graxos insaturados presentes nestes óleos (figura 10) e pelo fato da manteiga de murumuru apresentar em sua composição ácidos graxos de baixo peso molecular, de acordo com o resultado obtido para o seu índice de saponificação.

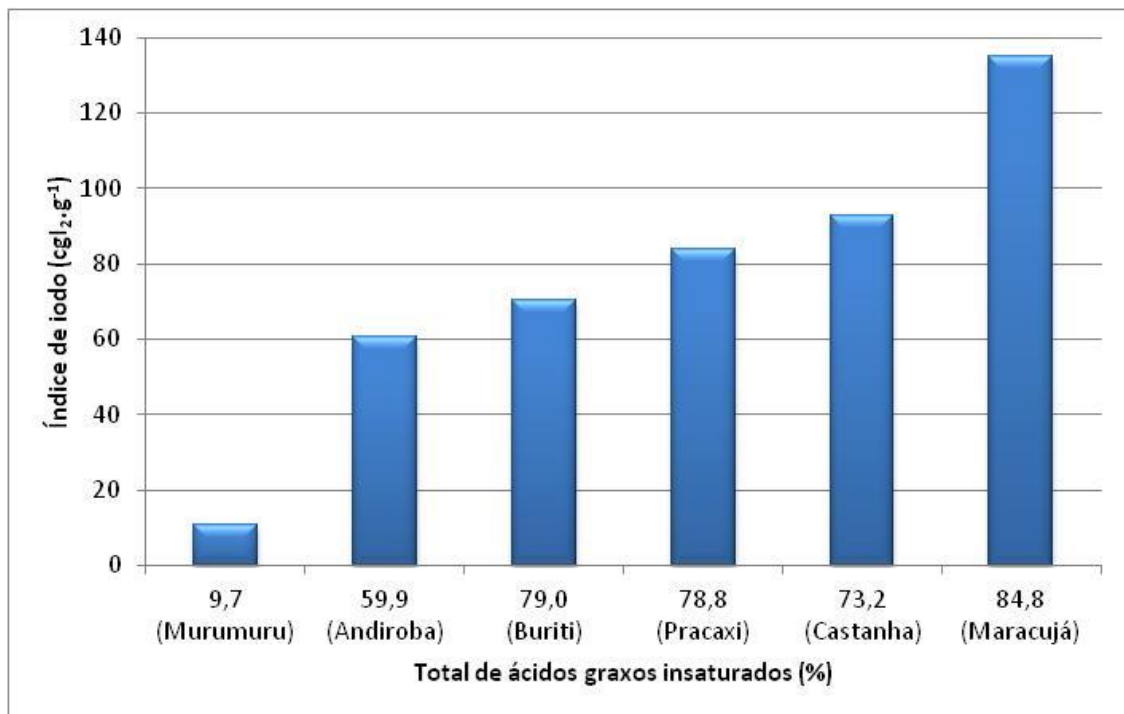


FIGURA 10: Índice de iodo em função do total de ácidos graxos insaturados presente nos óleos e gordura das espécies estudadas.

A tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos para as espécies oleaginosas estudadas.

TABELA 2: Composição em ácidos graxos dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Composição em ácidos graxos (%)	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
C08:0	-	-	-	-	1,0	-
C10:0	-	-	-	-	1,1	-
C12:0	0,2	-	0,1	-	48,6	0,4
C14:0	0,2	-	0,1	0,1	30,0	0,3
C16:0	29,1	18,7	15,6	12,1	6,8	2,9
C16:1	0,9	0,1	0,3	0,2	-	0,1
C17:0	0,1	-	-	-	-	-
C18:0	8,2	1,5	10,2	2,5	2,5	3,6
C18:1	48,5	76,7	39,0	14,4	6,7	61,4
C18:2	10,3	1,5	33,8	69,8	3,0	16,5
C18:3	0,2	0,7	0,1	0,4	-	0,8
C20:0	1,2	0,5	0,3	0,1	-	1,2
C22:0	0,3	0,1	-	-	-	8,4
C24:0	0,2	0,1	-	-	-	4,1
Total de saturados	39,5	20,9	26,3	14,8	90,0	20,9
Total de insaturados	59,9	79,0	73,2	84,8	9,7	78,8
Total de monoinsaturados	49,4	76,8	39,3	14,6	6,7	61,5
Total de polinsaturados	10,5	2,2	33,9	70,2	3,0	17,3

Diferentes tipos de plantas oleaginosas resulta em óleos e gorduras com diferentes graus de insaturação e composição química. Dependendo da qualidade do óleo, substâncias tais como peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, carotenóides, terpenos e fitoesteróis podem estar associados aos triglicerídeos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

De acordo com os resultados apresentados na tabela 2, pode-se observar que a composição variou bastante entre os óleos. A manteiga de murumuru, o óleo de buriti e o óleo de maracujá apresentaram os maiores teores de ácidos graxos saturados (90,0%), monoinsaturados (76,8%) e polinsaturados (70,2), respectivamente. Estas composições influenciaram diretamente as propriedades químicas discutidas anteriormente (índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo). Outra observação relevante é o considerável teor de ácidos graxos com 20 (vinte)

na composição do óleo de pracaxi (13,7%). Este valor, oleico que este óleo apresenta (61,4%), influenciam diretamente a sua viscosidade cinemática.

4.1.2 ó Propriedades físicas

A tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas obtidas para as espécies oleaginosas estudadas.

TABELA 3: Propriedades físicas dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Propriedades	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
Índice de refração, 40°C	1,4600	1,4604	1,4630	1,4670	1,4501	1,4610
Densidade, 20°C (kg.m ⁻³)	917,5	921,2	928,4	926,9	907,8	920,9
Viscosidade cinemática, 40°C (mm ² .s ⁻¹)	44,1	40,8	36,9	30,5	31,0	49,1
Estabilidade oxidativa, 110°C (h)	16,2	37,2	4,8	3,9	> 40,0	3,5

4.1.2.1 ó Índice de refração

O índice de refração de uma substância é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância. Para medições práticas, incluindo o método AOCS Cc 7-25, as escalas dos instrumentos padrão indicam o índice de refração em relação ao ar, em vez de vácuo, à temperatura de 40°C. O índice de refração de óleos e gorduras está diretamente relacionado com o grau de insaturação dos ácidos graxos que o constituem, ou seja, quanto maior for a quantidade de ácidos graxos insaturados maior será o seu índice de refração. Também é afetado por outros fatores, tais como o teor de ácido graxo livre, comprimento da cadeia dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos, grau de oxidação e tratamento térmico (AOCS, 2012; LIMA, 2002).

Vários estudos de determinação das características físico-químicas de óleos e gorduras vegetais são reportados na literatura. Falade e colaboradores (2008), caracterizaram o óleo da semente de duas espécies de acácia e encontraram valores bem próximo para o índice de refração (1,4730 e 1,4740). Ghanei e colaboradores (2011), investigaram a variação das propriedades físicas durante a transesterificação do óleo de girassol à biodiesel como uma abordagem para prever o progresso da reação e encontraram para o índice de refração deste óleo o valor de 1,4668. Santos, Vieira e Valentini (2013), realizaram a correlação do índice de refração com

monitorar a conversão do óleo de soja para biodiesel metílico para o índice de refração deste óleo 1,4680. Silva e colaboradores (2014), produziram biodiesel metílico e etílico do óleo de pequi e encontraram para o índice de refração deste óleo o valor de 1,4652.

No presente trabalho, todas as espécies estudadas apresentaram índices de refração compatíveis com os apresentados na literatura, conforme mostrado na tabela 3. Os altos índices de refração dos óleos de andiroba, buriti, castanha, maracujá e pracaxi comparados ao da manteiga de murumuru explica-se pelo elevado teor de ácidos graxos insaturados presentes nestes óleos (figura 11) e pelo fato da manteiga de murumuru apresentar em sua composição ácidos graxos de baixo peso molecular.

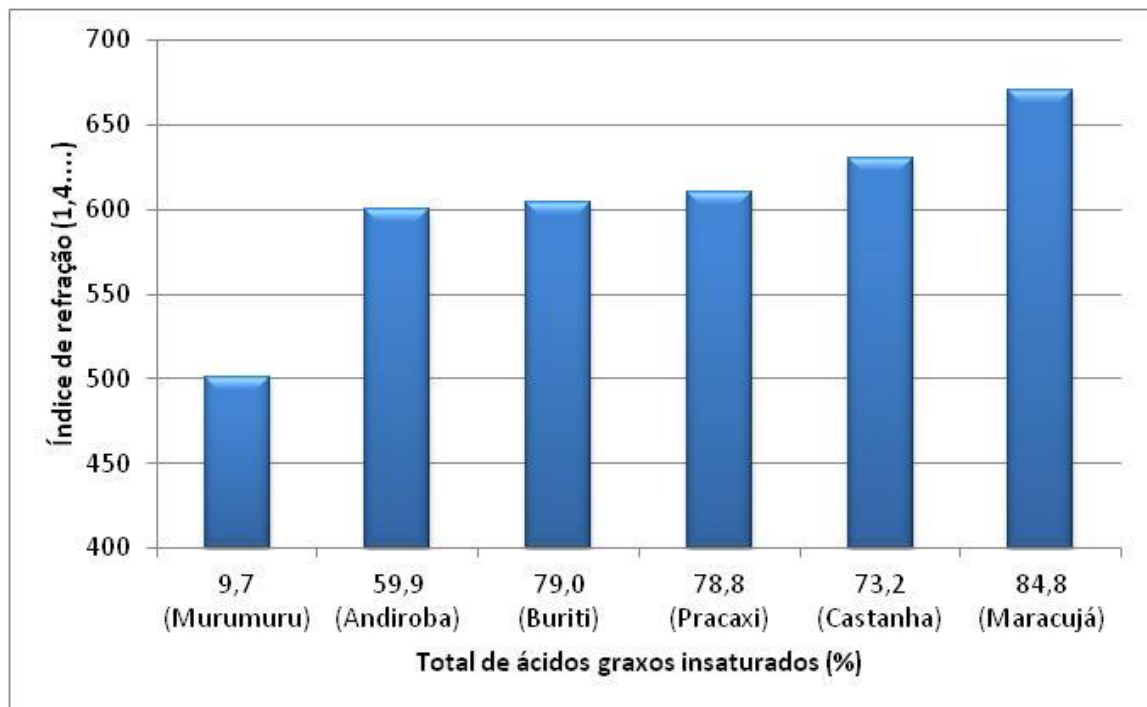


FIGURA 11: Índice de refração em função do total de ácidos graxos insaturados presente nos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

4.1.2.2 ó Densidade

A densidade é uma importante característica física de todas as substâncias, e é uma medida da massa por unidade de volume. Sabe-se que a densidade do óleo vegetal diminui linearmente com o aumento da temperatura e sofre a influência do comprimento da cadeia e do grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem os óleos vegetais. Maiores comprimentos

com menores valores de densidade enquanto que elevados com o aumento de densidade (GOPINATH, PUHAN e NAGARAJAN, 2009; HOEKMAN *et al.*, 2012).

Segundo Abollé, Loukou e Henri (2009), a densidade dos óleos e gorduras vegetais varia de 900 a 930 kg.m⁻³, enquanto que a do diesel combustível varia de 810 a 870 kg.m⁻³. Devido essa grande diferença, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é geralmente considerada como sendo insatisfatória e impraticável (QI *et al.*, 2013).

Todas as espécies oleaginosas estudadas apresentaram valores de densidade, a 20°C, variando de 907,8 a 928,4 kg.m⁻³, dentro da faixa reportada anteriormente.

4.1.2.3 ó Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma medida da resistência ao fluxo de um líquido devido a fricção interna de uma parte do fluido em movimento em relação a outra e está intimamente relacionada com a composição química do material (SILVA *et al.*, 2014; HOEKMAN *et al.*, 2012).

De acordo com Franco e Nguyen (2011), os óleos vegetais representam uma fonte de energia pronta, renovável e limpa, que tem se mostrado promissora como um substituto para o combustível diesel de petróleo para motores a diesel. Porém, como dito anteriormente, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é geralmente considerada como sendo insatisfatória e impraticável devido a sua elevada densidade e viscosidade. As características de injeção, atomização e combustão de óleos vegetais em motores a diesel são significativamente diferentes das do diesel combustível (QI *et al.*, 2013).

A elevada viscosidade do óleo vegetal interfere no processo de injeção e leva a uma má atomização do combustível. A mistura ineficiente do combustível com o ar contribui para a combustão incompleta. O alto ponto de fulgor, polimerização térmica e oxidativa levam à formação de depósitos, carbonização dos bicos injetores e, diluição e degradação do óleo de lubrificação. A combinação de alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais provoca mau funcionamento do motor de arranque a frio e falha no sistema de ignição (QI *et al.*, 2013).

Demirbas (2008), estudou a relação entre as propriedades físicas de 22 (vinte e duas) espécies de oleaginosas e encontrou valores para viscosidade cinemática que variaram desde 23,2 mm².s⁻¹ até 53,0 mm².s⁻¹. Além disso, verificou que o comprimento da cadeia dos ácidos graxos que fazem parte da composição dos óleos e gorduras vegetais tem uma forte influência na viscosidade. Verificou também que a viscosidade é influenciada pelo grau de insaturação dos

mostrada aumentar a viscosidade, ao passo que duas ou três
ção da viscosidade.

Nas espécies oleaginosas estudadas, os valores de viscosidade a 40°C variaram na faixa de 30,5 mm².s⁻¹ (óleo de maracujá) a 49,1 mm².s⁻¹ (óleo de pracaxi), conforme dados da tabela 3. Esse baixo valor de viscosidade cinemática encontrado para o óleo de maracujá explica-se pelo fato do mesmo apresentar em sua composição, aproximadamente, 85% de ácidos graxos insaturados, sendo que destes, cerca de 70% são de ácidos graxos polinsaturados (ácido linoleico). Por outro lado, o elevado valor de viscosidade cinemática encontrado para o óleo de pracaxi deve-se ao fato do mesmo apresentar em sua composição, aproximadamente, 80% de ácidos graxos insaturados, sendo que destes, cerca de 60% são de ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico). Além disso, apresenta em sua composição cerca de 14% de ácidos graxos com 20 (vinte) ou mais átomos de carbono na cadeia. Portanto, tudo isso está de acordo com o relatado por Demirbas, 2008.

4.1.2.4 ó Estabilidade oxidativa

A resistência à oxidação de um óleo ou gordura vegetal é conhecida como estabilidade oxidativa e pode ser expressa como o período de tempo necessário para que os produtos secundários da reação possam ser formados e detectados sob diferentes condições. Este período é conhecido como tempo de indução, e leva a um aumento rápido da taxa de oxidação lipídica (PARDAUIL *et al.*, 2011).

De acordo com Freire e colaboradores (2012), a estabilidade oxidativa é uma propriedade muito importante dos óleos vegetais, visto que fornece informações relevantes sobre armazenamento, cuja importância aumenta em climas quentes. A velocidade de oxidação depende do número e posição das ligações duplas, uma vez que os hidrogênios alílicos são mais susceptíveis à oxidação.

Vários fatores afetam a estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras vegetais. Entre eles, podemos citar a composição em ácidos graxos, antioxidantes, oxigênio, luz e temperatura de armazenamento (MERRILL *et al.*, 2008).

Pelos resultados de estabilidade oxidativa, a 110°C, apresentados na tabela 3, observa-se que o óleo de buriti apresentou elevada estabilidade (37,2 h) quando comparado aos demais óleos (andiroba, castanha, maracujá e pracaxi). Apesar do óleo de buriti apresentar em sua composição, aproximadamente, 80% de ácidos graxos insaturados, cerca de 77% corresponde a ácidos graxos monoinsaturados, no caso o ácido oleico, que é conhecido pela sua resistência à

Esta resistência está provavelmente relacionada com a presença de tocoferol e carotenóides, que são antioxidantes naturais (PARDAUIL *et al.*, 2011). Segundo Silva e colaboradores (2014), esta propriedade é bastante interessante para a produção de biodiesel pois baixa estabilidade oxidativa tem sido um problema frequente relativo ao biodiesel. Portanto, uma amostra de óleo rico em antioxidantes naturais deve culminar em amostras de biodiesel quimicamente mais estáveis.

Por outro lado, os baixos valores de estabilidade encontrados para o óleo de maracujá (3,9 h) e pracaxi (3,4 h) são devido aos elevados teores de ácidos graxos polinsaturados presente nestes óleos. O óleo de maracujá apresentou, aproximadamente, 70% e o óleo de pracaxi cerca de 18% de ácidos graxos polinsaturados.

Para a manteiga de murumuru, devido sua composição ser de 90% em ácidos graxos saturados (tabela 2), foi encontrado valor de estabilidade oxidativa superior a 40 horas.

4.1.2.5 Capacidade calorífica

É definida como sendo a medida da quantidade de energia necessária por unidade de massa (ou mol) de uma substância para elevar a sua temperatura em um grau. Não pode ser calculada pela equação de estado da substância, ou das substâncias componentes do sistema, deve ser medida experimentalmente. A maioria das medidas experimentais é obtida por meio de sistema sujeito à pressão constante. O valor correspondente denomina-se capacidade calorífica à pressão constante e representa-se por c_p (CERIANI, GANI e MEIRELLES, 2009; PINTO, 2011).

É uma propriedade termofísica de grande importância no desenvolvimento de processos que envolvam captação, liberação ou transferência de energia térmica como, por exemplo, destilação e evaporação, encontradas na indústria petroquímica, farmacêutica e de alimentos (CERIANI, GANI e MEIRELLES, 2009).

Ter conhecimento dos valores dessa propriedade, em vários intervalos de temperatura, é de fundamental importância no desenvolvimento dos equipamentos, pois esses dados podem ajudar no estabelecimento de condições de armazenamento prolongado ou de operações a baixas temperaturas, além de poder ser usada para a avaliação de outras propriedades termodinâmicas básicas de combustíveis derivados do petróleo e de outros combustíveis (KASPRZYCKA-GUTTMAN e ODZENIAK, 1991; SANTOS *et al.*, 2005).

A maneira tradicional de se determinar a capacidade calorífica de substâncias sólidas ou líquidas é através da utilização de calorímetros adiabáticos. Nos últimos anos, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem sido bastante usada na determinação da capacidade calorífica

do, pode-se obter resultados com grande sensibilidade e com amostras menores (KASPRZYCKA-GUTTMAN e ODZENIAK, 1991; SANTOS *et al.* 2005). Além das medidas calorimétricas tradicionais, além de requerer amostras menores (KASPRZYCKA-GUTTMAN e ODZENIAK, 1991; SANTOS *et al.* 2005).

A tabela 4 apresenta a capacidade calorífica determinada por DSC para as espécies oleaginosas estudadas, na faixa de temperatura de 55 a 195°C.

TABELA 4: Capacidade calorífica dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
55	2,021	1,902	1,818	2,038	1,926	1,906
75	2,124	1,981	1,894	2,137	2,028	1,985
95	2,189	2,042	1,945	2,197	2,084	2,045
115	2,241	2,089	1,988	2,239	2,144	2,087
135	2,287	2,127	2,014	2,254	2,199	2,128
155	2,331	2,159	2,024	2,275	2,267	2,153
175	2,374	2,188	2,052	2,307	2,345	2,172
195	2,481	2,293	2,183	2,431	2,427	2,335

Pode-se observar que os valores da capacidade calorífica para todas as amostras aumentaram com passos regulares e próximos com o aumento da temperatura. Segundo Costa Neto e colaboradores (2000), os valores sempre crescentes para a capacidade calorífica com o aumento da temperatura é uma indicação de que não houve decomposição térmica das amostras durante os experimentos. Caso houvesse decomposição térmica das amostras, os valores de capacidade calorífica diminuiriam com o aumento da temperatura.

De acordo com relatos da literatura, a capacidade calorífica tende a aumentar com o aumento do comprimento da cadeia carbônica. Pinto (2011), determinou a capacidade calorífica, por DSC, de ácidos graxos com comprimento de cadeia carbônica variando de 8 a 18 átomos de carbono e confirmou esta tendência nos valores da capacidade calorífica para uma mesma temperatura. Também estudou a relação da capacidade calorífica com o aumento do grau de insaturação dos ácidos graxos (ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico C18:2) e verificou que a medida que se aumentou o grau de insaturação houve uma diminuição no valor da capacidade calorífica.

Santos e colaboradores (2005), determinaram a capacidade calorífica por DSC dos óleos vegetais refinados de oliva, soja, milho, girassol e colza, na faixa de temperatura de 40 a 190°C, e concluíram que quanto maior o teor de ácidos graxos saturados presente nos óleos estudados, maior o valor da capacidade calorífica, para uma mesma temperatura.

ira de murumuru apresentar em sua composição 90% de trioleína, sendo que a maior quantidade de trioleína encontrado na tabela 2, não foi ela que apresentou o maior valor para a capacidade calorífica dentro da faixa de temperatura estudada e sim o óleo de andiroba, que apresentou em sua composição 39,5% de ácidos graxos saturados. Isso deve estar associado ao fato de que desses 90% de ácidos graxos saturados presente na composição da gordura de murumuru, 80,7% correspondem a ácidos graxos com comprimento de cadeia carbônica com 14 ou menos átomos de carbono enquanto que no óleo de andiroba, dos 39,5% de ácidos graxos saturados, 39,1% correspondem a ácidos graxos com comprimento de cadeia carbônica com 16 ou mais átomos de carbono. Para os demais óleos, os valores de capacidade calorífica ficaram próximos de dados relatados na literatura.

4.2 ó PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS

4.2.1 - Composição

As tabelas 5 e 6 apresentam os principais compostos encontrados nos biodieseis metílicos e etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Observando os resultados, pode-se dizer que os biodieseis metílicos e etílicos apresentaram composição em ácidos graxos semelhante aos seus óleos ou gordura iniciais. A presença de ésteres metílicos nos biodieseis etílicos é justificada pelo fato de que uma solução contendo 80% de etanol e 20% de metanol, em peso, foi utilizada na síntese dos biodieseis etílicos objetivando otimizar a separação das fases biodiesel e glicerol.

encontrados nos biodiesel metálicos obtidos a partir dos
s estudadas.

Composto (%)	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
Caprilato de metila	-	-	-	-	1,2	-
Caprato de metila	-	-	-	-	1,2	-
Laurato de metila	0,2	-	0,1	-	47,6	0,2
Miristato de metila	0,2	-	0,1	0,1	28,5	0,1
Palmitato de metila	29,3	19,9	16,2	12,6	6,9	2,2
Palmitoleato de metila	1,0	0,2	0,3	-	-	-
Estearato de metila	8,2	1,4	10,2	2,5	3,0	3,2
Oleato de metila	48,3	74,5	39,2	14,5	7,7	55,7
Linoleato de metila	10,4	1,4	33,3	68,8	3,5	14,8
Linolenato de metila	0,2	0,6	-	0,4	-	0,9
Araquidato de metila	1,1	0,5	0,2	0,1	-	1,3
Behenato de metila	0,3	0,1	-	-	-	12,5
Lignocerato de metila	0,2	0,1	-	-	-	7,7
Total de saturados	39,5	22,0	26,8	15,3	88,4	27,2
Total de insaturados	59,9	76,7	72,8	83,7	11,2	71,4
Total de monoinsaturados	49,3	74,7	39,5	14,5	7,7	55,7
Total de polinsaturados	10,6	2,0	33,3	69,2	3,5	15,7

contrados nos biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos
dadas.

Composto (%)	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá	Murumuru	Pracaxi
Caprilato de metila	-	-	-	-	0,4	-
Caprilato de etila	-	-	-	-	0,9	-
Caprato de metila	-	-	-	-	0,4	-
Caprato de etila	-	-	-	-	0,9	-
Laurato de metila	0,1	-	0,1	-	16,9	0,1
Laurato de etila	0,1	-	-	-	34,8	0,1
Miristato de metila	0,1	-	0,1	-	9,5	0,1
Miristato de etila	0,1	-	0,1	0,1	19,3	0,1
Palmitato de metila	11,1	6,2	6,5	3,9	2,1	0,8
Palmitato de etila	19,3	13,3	10,7	8,9	4,0	1,4
Palmitoleato de metila	0,3	0,1	0,1	0,1	-	-
Palmitoleato de etila	0,6	0,1	0,2	0,1	-	-
Estearato de metila	3,0	0,5	3,8	0,8	0,8	1,3
Estearato de etila	5,1	0,9	6,2	1,7	1,9	2,0
Oleato de metila	17,4	24,3	14,5	4,4	1,4	21,0
Oleato de etila	29,7	51,5	23,4	9,8	3,9	34,1
Linoleato de metila	4,2	1,0	13,1	21,6	0,9	5,7
Linoleato de etila	6,5	0,2	20,6	47,8	1,7	9,1
Linolenato de metila	-	-	-	0,1	-	0,1
Linolenato de etila	-	-	-	0,3	-	0,4
Araquidato de metila	0,4	0,1	0,1	0,1	-	0,6
Araquidato de etila	0,6	0,3	0,1	0,1	-	0,9
Behenato de metila	0,3	-	-	-	-	5,4
Behenato de etila	0,1	0,1	-	-	-	6,9
Lignocerato de metila	0,1	-	-	-	-	3,5
Lignocerato de etila	0,1	0,3	-	-	-	5,5
Total de saturados	40,5	21,7	27,7	15,6	91,9	28,7
Total de insaturados	58,7	77,2	71,9	84,2	7,9	70,4
Total de monoinsaturados	48,0	76,0	38,2	14,4	5,3	55,1
Total de polinsaturados	10,7	1,2	33,7	69,8	2,6	15,3

Os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos foram determinados a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

TABELA 7: Propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos.

Propriedades	BM - Andiroba	BM - Buriti	BM - Castanha	BM - Maracujá	BM - Murumuru	BM - Pracaxi
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,6	0,8	0,6	0,7	0,6	0,9
Índice de refração, 40°C	1,4432	1,4431	1,4450	1,4488	1,4287	1,4460
Densidade, 20°C (kg.m ⁻³)	883,1	877,3	882,3	897,6	877,9	869,0
Viscosidade cinemática, 40°C (mm ² .s ⁻¹)	4,8	4,8	4,5	4,0	3,1	5,8
Estabilidade oxidativa, 110°C (h)	15,1	34,6	4,7	3,8	> 40,0	3,2
Teor de éster (%)	98,1	98,9	98,4	98,0	95,4	96,8

TABELA 8: Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos.

Propriedades	BE - Andiroba	BE - Buriti	BE - Castanha	BE - Maracujá	BE - Murumuru	BE - Pracaxi
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	1,1	1,0	0,9	0,8	0,9	1,3
Índice de refração, 40°C	1,4520	1,4449	1,4556	1,4499	1,4439	1,4511
Densidade, 20°C (kg.m ⁻³)	905,3	886,3	911,0	889,7	905,6	886,6
Viscosidade cinemática, 40°C (mm ² .s ⁻¹)	15,6	6,2	15,8	4,9	14,7	10,6
Estabilidade oxidativa, 110°C (h)	15,3	33,3	4,3	3,4	> 40,0	3,4

4.2.2 ó Índice de acidez

O índice de acidez é uma das mais importantes propriedades físico-químicas do biodiesel. A corrosividade do biodiesel é devido à presença de ácidos graxos livres, que constitui um sério problema em relação ao armazenamento do biodiesel e o seu uso em motores. Ao ser armazenado por um longo período, o biodiesel pode sofrer hidrólise, levando à formação de ácidos graxos

FERREIRA e DA CRUZ, 2009). Devido esse parâmetro ser estabelecido pela Resolução ANP nº 45 de 2014 (RANP 45/14), considera um valor máximo de acidez de $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ para o biodiesel. O índice de acidez de todas as amostras de biodiesel metílico e etílico apresentaram valores acima deste limite, onde as amostras de biodiesel etílico sempre apresentaram valores superiores aos dos seus respectivos biodieseis metílicos. Esse mesmo comportamento foi observado por Borges e colaboradores (2014), que produziram biodiesel metílico e etílico de óleo de soja e encontraram valores de acidez de 0,02 e $0,17 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ para os biodieseis metílico e etílico, respectivamente.

4.2.3 Índice de refração

O índice de refração se relaciona diretamente com a estrutura e a composição química da amostra analisada. Apesar disso, a ANP ainda não o adotou como um padrão de qualidade para o biodiesel (SILVA *et al.*, 2014). Todas as amostras de biodiesel metílico e etílico apresentaram valores menores do índice de refração do que seus óleos de origem, demonstrando que houve modificação na composição química do óleo através da conversão dos triacilgliceróis em ésteres, os quais desviam a luz de forma diferente.

4.2.4 - Densidade

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. Porém, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009).

A RANP 45/14 estabelece uma faixa de valores de densidade, a 20°C , de 850,0 a $900,0 \text{ kg.m}^{-3}$. Os valores de densidade obtidos para todas as amostras de biodiesel metílico atenderam esta especificação. Já para as amostras de biodiesel etílico, apenas as amostras de biodiesel de buriti, maracujá e pracaxi apresentaram densidade dentro da faixa especificada.

A viscosidade cinemática é a propriedade físico-química mais importante de um combustível, pois indica a capacidade que o mesmo apresenta em fluir. Ela afeta o funcionamento do sistema de injeção e atomização, principalmente a baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade tem influência negativa na fluidez do combustível. Valores elevados de viscosidade influenciam o processo de queima na câmara de combustão do motor, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (SIVA *et al.*, 2014; ATABANI *et al.*, 2012; LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009).

A viscosidade está intimamente relacionada com a composição química do combustível. No caso do biodiesel, ela aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Além disso, as impurezas, como sabões residuais, mono-, di- e triglicerídeos, e produtos da degradação oxidativa, aumentam a viscosidade do biodiesel (LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009).

A RANP 45/14 estabelece uma faixa de valores de viscosidade cinemática, a 40°C, de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹. Os valores de viscosidade obtidos para todas as amostras de biodiesel metílico ficaram abaixo do limite máximo permitido por esta resolução, sendo que o biodiesel metílico de pracaxi apresentou o maior valor de viscosidade (5,8 mm².s⁻¹). Já para as amostras de biodiesel etílico, com exceção do biodiesel etílico de maracujá, que apresentou viscosidade abaixo do valor máximo permitido, todas as demais amostras apresentaram viscosidade acima da faixa especificada.

4.2.6 ó Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é uma das propriedades físico-químicas mais importantes do combustível no que diz respeito ao seu uso e desempenho. Com relação ao biodiesel, ela está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está sujeita a molécula à degradação térmica e oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Além da composição química do biodiesel, a estabilidade oxidativa também é afetada por altas temperaturas,

A partir do mês de novembro do ano de 2014, a RANP 45/14 estabeleceu para a estabilidade oxidativa um mínimo de 8 horas para toda a cadeia de abastecimento do biodiesel. Pelos resultados apresentados nas tabelas 7 e 8, apenas a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel metílico e etílico das oleaginosas andiroba, buriti e murumuru atenderam a essa especificação.

4.2.7 ó Teor de éster

O teor de éster é um dos parâmetros mais importantes da qualidade do biodiesel. A pureza dos ésteres metílicos de ácidos graxos deve ser bem definida para assegurar a qualidade do produto e o desempenho do motor. A RANP 45/14 prevê este parâmetro e exige uma porcentagem mínima de 96,5% em massa. De acordo com os resultados mostrados na tabela 7, com exceção do biodiesel metílico de murumuru, todas as amostras apresentaram teor de éster conforme especificação da ANP. O fato do biodiesel metílico de murumuru apresentar teor de éster abaixo do mínimo exigido pela RANP 45/14 pode estar relacionado com a limitação da metodologia empregada para determinação deste parâmetro. O método EN 14103 foi desenvolvido para a análise do teor de éster em biodiesel e é aplicável apenas para biodiesel metílico obtido a partir de óleos vegetais que contenham em sua composição ácidos graxos com comprimento de cadeia carbônica compreendido entre C14:0 e C24:1, sem C17:0 em sua composição. Conforme mostrado na tabela 2, a manteiga de murumuru apresenta em sua composição, aproximadamente, 50,0% de ácidos graxos com comprimento de cadeia carbônica menor do que C14:0 e isso pode ter influenciado negativamente no valor deste parâmetro.

4.2.8 ó Capacidade calorífica

As tabelas 9 e 10 apresentam os valores da capacidade calorífica determinados por DSC para os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas, na faixa de temperatura de 55 a 195°C.

Analisando os resultados apresentados nas tabelas 9 e 10, verificou-se que os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílicos e etílicos mostraram o mesmo comportamento observado para os seus óleos e gordura iniciais, ou seja, os valores da capacidade

biodiesel aumentaram com o aumento da temperatura, posição térmica das amostras durante os experimentos.

TABELA 9: Capacidade calorífica determinada por DSC para os biodieseis metílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Andiroba	BM - Buriti	BM - Castanha	BM - Maracujá	BM - Murumuru	BM - Pracaxi
55	1,829	1,829	1,755	2,061	1,786	2,336
75	1,933	2,025	1,852	2,199	1,879	2,459
95	1,985	2,092	1,902	2,271	1,933	2,509
115	2,022	2,147	1,944	2,301	1,981	2,548
135	2,049	2,181	1,977	2,308	2,021	2,584
155	2,079	2,231	2,017	2,331	2,112	2,644
175	2,081	2,279	2,057	2,352	2,178	2,715
195	2,226	2,421	2,159	2,519	2,249	2,855

TABELA 10: Capacidade calorífica determinada por DSC para os biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BE - Andiroba	BE - Buriti	BE - Castanha	BE - Maracujá	BE - Murumuru	BE - Pracaxi
55	1,845	1,831	1,414	1,850	1,826	1,988
75	1,928	1,940	1,481	1,953	1,923	2,015
95	1,978	1,999	1,518	2,000	1,966	2,066
115	2,019	2,056	1,543	2,037	2,007	2,117
135	2,054	2,095	1,551	2,056	2,042	2,155
155	2,105	2,148	1,574	2,083	2,090	2,203
175	2,161	2,214	1,599	2,094	2,131	2,226
195	2,290	2,388	1,698	2,248	2,244	2,285

Para as amostras de biodiesel metílico, o biodiesel de pracaxi foi o que apresentou valores de capacidade calorífica mais elevados, dentro da faixa de temperatura estudada. Isso pode estar associado ao elevado teor de ésteres metílicos com comprimento de cadeia contendo 20 ou mais átomos de carbono presente neste biodiesel, conforme dados apresentados na tabela 5.

Com relação às amostras de biodiesel etílico, os maiores valores de capacidade calorífica foram apresentados pelos biodieseis de buriti, andiroba e pracaxi. Isso deve estar relacionado aos elevados teores de oleato de metila e etila presente nesses biodieseis, conforme dados

ortamento está de acordo com as observações feitas por encontraram para o óleo de oliva valores de capacidade calorífica sempre maiores quando comparado com os valores de capacidade calorífica obtidos para os óleos de soja, milho, girassol e colza e atribuíram esta diferença ao elevado teor de ácidos graxos monoinsaturado presente no óleo de oliva.

Outro método utilizado para a determinação dos valores da capacidade calorífica dos biodieseis metílicos e etílicos foi o método de contribuição de grupos proposto por Ceriani, Gani e Meirelles (2009). Por este método, é possível estimar a capacidade calorífica de compostos orgânicos líquidos em função da temperatura de compostos graxos encontrados em óleos, gorduras e derivados. A equação utilizada para correlacionar a capacidade calorífica, em $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, em função da temperatura T , em K , do componente i é apresentada abaixo:

$$cp_i^l = \sum_k N_k \cdot (A_k + B_k \cdot T) \quad (5)$$

onde N_k é o número de grupos k na molécula, A_k e B_k são os parâmetros de ajuste obtidos da regressão de dados experimentais e k representa os grupos do componente i .

A tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste A e B para cada grupo considerado.

TABELA 11: Parâmetros de ajuste para cada grupo constituinte dos compostos graxos.

Grupo	A_k^*	B_k^*
CH ₃	14,5504	0,05406
CH ₂	19,539	0,038211
COOH	-49,7595	0,42115
CH=CH	-130,42	0,54731
OH	-205,8	0,89618
COO	26,261	0,12317
CH ₂ CHCH ₂	181,89	-0,37671

*CERIANI, GANI e MEIRELLES (2009).

As tabelas 12 e 13 apresentam os valores da capacidade calorífica determinados pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente,

s espécies oleaginosas estudadas, na faixa de temperatura

TABELA 12: Capacidade calorífica determinada pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Andiroba	BM - Buriti	BM - Castanha	BM - Maracujá	BM - Murumuru	BM - Pracaxi
55	2,149	2,103	2,113	2,084	2,063	2,105
75	2,229	2,185	2,204	2,189	2,124	2,189
95	2,309	2,266	2,295	2,295	2,184	2,273
115	2,389	2,348	2,385	2,401	2,244	2,357
135	2,469	2,429	2,476	2,506	2,304	2,441
155	2,548	2,510	2,567	2,612	2,365	2,526
175	2,628	2,592	2,657	2,718	2,425	2,610
195	2,708	2,673	2,748	2,823	2,485	2,694

TABELA 13: Capacidade calorífica determinada pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis etílicos obtidos a partir dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BE - Andiroba	BE - Buriti	BE - Castanha	BE - Maracujá	BE - Murumuru	BE - Pracaxi
55	2,121	2,113	2,118	2,106	2,123	2,121
75	2,199	2,193	2,208	2,211	2,183	2,204
95	2,276	2,274	2,297	2,316	2,244	2,287
115	2,354	2,354	2,387	2,421	2,304	2,370
135	2,432	2,435	2,476	2,526	2,364	2,453
155	2,510	2,515	2,566	2,631	2,424	2,536
175	2,588	2,595	2,655	2,736	2,485	2,619
195	2,666	2,676	2,745	2,841	2,545	2,702

Analisando os resultados apresentados nas tabelas 12 e 13, pode-se dizer que os valores de capacidade calorífica para os biodieseis metílicos e etílicos obtidos por esse método variaram de acordo com o teor de ésteres metílicos e etílicos com comprimento de cadeia contendo 18 ou mais átomos de carbono presente em cada biodiesel, ou seja, quanto maior este teor, maior o valor da capacidade calorífica. Isso era de se esperar, uma vez que os valores de capacidade calorífica determinados por este método estão diretamente relacionados com o número de grupos CH₃, CH₂, CH=CH e COO presente em cada amostra.

capacidade calorífica obtidos por DSC (Método I) e pelo método II)

A tabela 14 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de andiroba determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 14: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de andiroba.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Andiroba		*Desvio	BE - Andiroba		*Desvio
	DSC	Contribuição de grupos	relativo (%)	DSC	Contribuição de grupos	relativo (%)
55	1,829	2,103	14,9	1,845	2,121	13,0
75	1,933	2,185	13,3	1,928	2,199	12,3
95	1,985	2,266	14,0	1,978	2,276	13,1
115	2,022	2,348	15,4	2,019	2,354	14,2
135	2,049	2,429	17,0	2,054	2,432	15,6
155	2,079	2,510	18,4	2,105	2,510	16,1
175	2,081	2,592	20,8	2,161	2,588	16,5
195	2,226	2,673	17,8	2,290	2,666	14,1

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

De acordo com Pinto (2011), para que valores de capacidade calorífica determinados por métodos distintos possam ser considerados satisfatórios, é necessário que o desvio relativo entre os mesmos seja menor que 15%. Sendo assim, pode-se dizer que para o biodiesel metílico do óleo de andiroba os valores de capacidade calorífica obtidos por ambos os métodos foram considerados satisfatórios na faixa de temperatura de 55 a 95°C e, para o biodiesel etílico, esses valores foram adequados de 55 a 115°C. Esses resultados são confirmados através da figura 12 que apresenta a correlação linear entre os valores de capacidade calorífica obtidos pelos dois métodos, onde observa-se que os dados para o biodiesel etílico mostraram um melhor coeficiente de correlação.

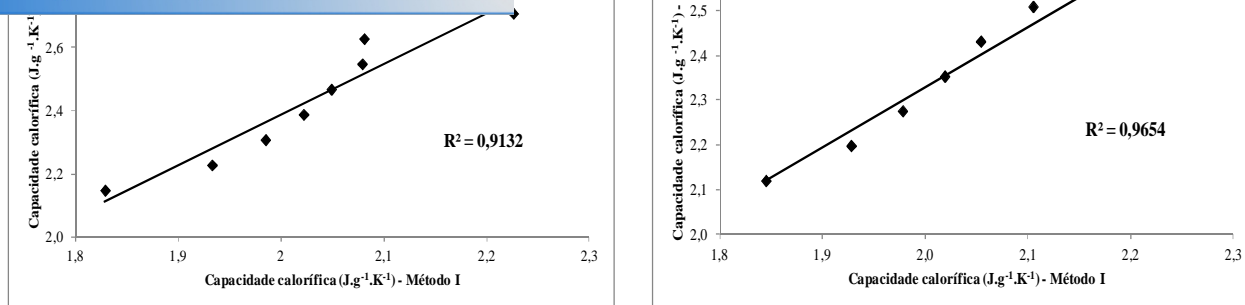


FIGURA 12: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de andiroba.

A tabela 15 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de buriti determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 15: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de buriti.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Buriti		*Desvio relativo (%)	BE - Buriti		*Desvio relativo (%)
	DSC	Contribuição de grupos		DSC	Contribuição de grupos	
55	1,829	2,103	13,0	1,831	2,113	13,3
75	2,025	2,185	7,3	1,940	2,193	11,6
95	2,092	2,266	7,7	1,999	2,274	12,1
115	2,147	2,348	8,5	2,056	2,354	12,7
135	2,181	2,429	10,2	2,095	2,435	13,9
155	2,231	2,510	11,1	2,148	2,515	14,6
175	2,279	2,592	12,1	2,214	2,595	14,7
195	2,421	2,673	9,4	2,388	2,676	10,8

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

De acordo com os resultados apresentados, pode-se dizer que para ambos os métodos os valores de capacidade calorífica para os biodieseis metílico e etílico do óleo de buriti foram considerados satisfatórios dentro da faixa de temperatura estudada, e esses resultados são

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

apresenta a correlação linear entre os valores de capacidade calorífica para os biodieseis metílico e etílico mostraram excelentes coeficientes de correlação.

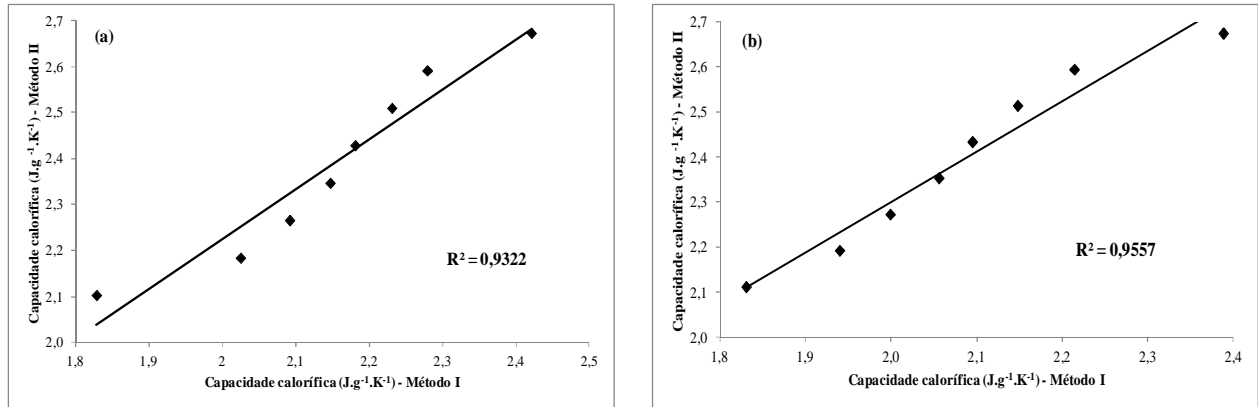


FIGURA 13: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de buriti.

A tabela 16 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 16: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Castanha		*Desvio relativo (%)	BE - Castanha		*Desvio relativo (%)
	DSC	Contribuição de grupos		DSC	Contribuição de grupos	
55	1,755	2,113	17,0	1,414	2,118	33,2
75	1,852	2,204	16,0	1,481	2,208	32,9
95	1,902	2,295	17,1	1,518	2,297	33,9
115	1,944	2,385	18,5	1,543	2,387	35,3
135	1,977	2,476	20,2	1,551	2,476	37,4
155	2,017	2,567	21,4	1,574	2,566	38,7
175	2,057	2,657	22,6	1,599	2,655	39,8
195	2,159	2,748	21,4	1,698	2,745	38,1

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

apresentados, pode-se dizer que, para ambos os métodos, a capacidade calorífica determinada pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha foram considerados insatisfatórios dentro da faixa de temperatura estudada devido apresentarem desvios relativos superiores a 15%, embora a correlação linear entre os valores de capacidade calorífica obtidos pelos dois métodos tenha mostrado ótimos coeficientes de correlação, conforme figura 14.

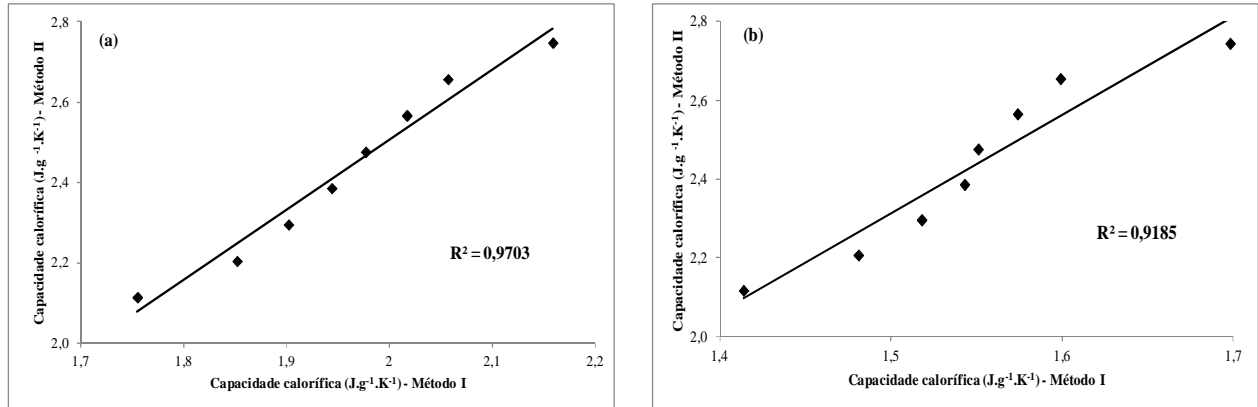


FIGURA 14: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de castanha.

A tabela 17 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de maracujá determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 17: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de maracujá.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Maracujá		*Desvio relativo (%)	BE - Maracujá		*Desvio relativo (%)
	DSC	Contribuição de grupos		DSC	Contribuição de grupos	
55	2,061	2,084	1,1	1,850	2,106	12,2
75	2,199	2,189	0,4	1,953	2,211	11,7
95	2,271	2,295	1,0	2,000	2,316	13,6
115	2,301	2,401	4,2	2,037	2,421	15,9
135	2,308	2,506	7,9	2,056	2,526	18,6
155	2,331	2,612	10,8	2,083	2,631	20,8
175	2,352	2,718	13,5	2,094	2,736	23,5
195	2,519	2,823	10,8	2,248	2,841	20,9

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

de-se dizer que para o biodiesel metílico do óleo de murumuru os valores de capacidade calorífica obtidos por ambos os métodos foram considerados satisfatórios em toda faixa de temperatura estudada, enquanto que para o biodiesel etílico, esses valores foram adequados somente na faixa de temperatura de 55 a 95°C, mesmo embora esse tenha apresentado uma melhor correlação linear entre os valores de capacidade calorífica obtidos pelos dois métodos, conforme mostrado na figura 15.

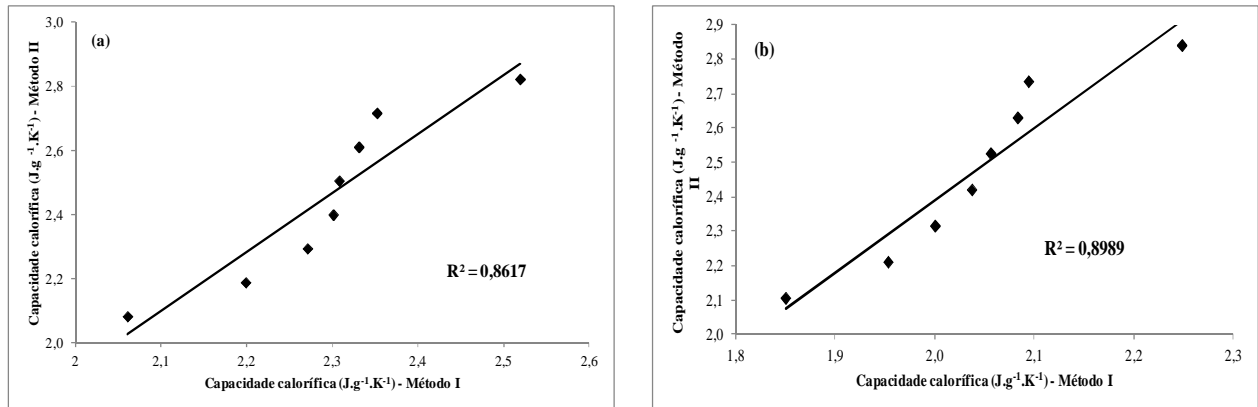


FIGURA 15: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de maracujá.

A tabela 18 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico da manteiga de murumuru determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 18: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico da manteiga de murumuru.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Murumuru		*Desvio relativo (%)	BE - Murumuru		*Desvio relativo (%)
	DSC	Contribuição de grupos		DSC	Contribuição de grupos	
55	1,786	2,063	13,4	1,826	2,123	14,0
75	1,879	2,124	11,5	1,923	2,183	11,9
95	1,933	2,184	11,5	1,966	2,244	12,4
115	1,981	2,244	11,7	2,007	2,304	12,9
135	2,021	2,304	12,3	2,042	2,364	13,6
155	2,112	2,365	10,7	2,090	2,424	13,8
175	2,178	2,425	10,2	2,131	2,485	14,2
195	2,249	2,485	9,5	2,244	2,545	11,8

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

entados, pode-se dizer que para ambos os métodos os resultados dos biodieseis metílico e etílico da manteiga de murumuru foram considerados satisfatórios dentro da faixa de temperatura estudada por apresentarem desvios relativos menores que 15%, e esses resultados são confirmados através da figura 16 que apresenta a correlação linear entre os valores de capacidade calorífica obtidos pelos dois métodos, onde observa-se que para ambos os métodos os dados de capacidade calorífica para os biodieseis metílico e etílico mostraram excelentes coeficientes de correlação.

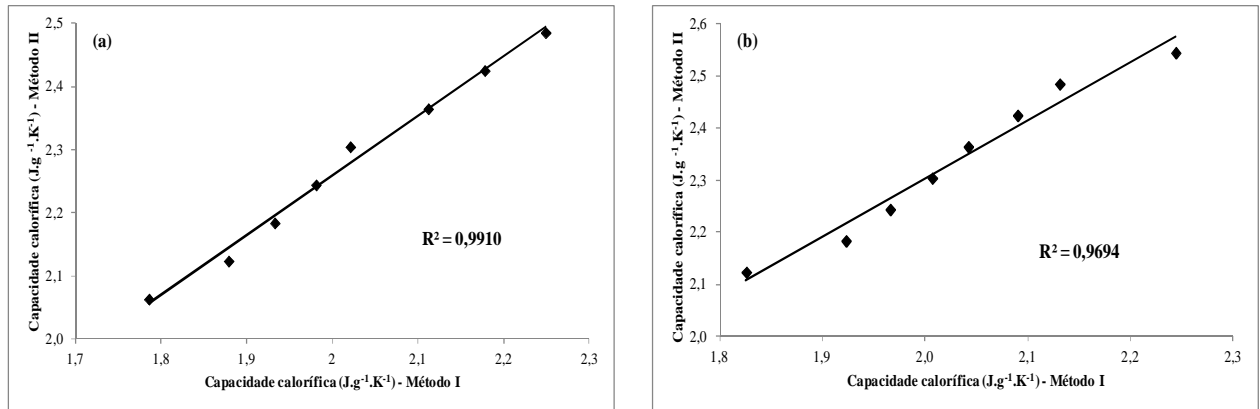


FIGURA 16: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico da manteiga de murumuru.

A tabela 19 apresenta os valores de capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de pracaxi determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos para cada temperatura.

TABELA 19: Capacidade calorífica determinada por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de pracaxi.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)					
	BM - Pracaxi		*Desvio relativo (%)	BE - Pracaxi		*Desvio relativo (%)
	DSC	Contribuição de grupos		DSC	Contribuição de grupos	
55	2,336	2,105	11,0	1,988	2,121	6,3
75	2,459	2,189	12,3	2,015	2,204	8,6
95	2,509	2,273	10,4	2,066	2,287	9,7
115	2,548	2,357	8,1	2,117	2,370	10,7
135	2,584	2,441	5,8	2,155	2,453	12,1
155	2,644	2,526	4,7	2,203	2,536	13,1
175	2,715	2,610	4,0	2,226	2,619	15,0
195	2,855	2,694	6,0	2,285	2,702	15,4

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{Método II} - \text{Método I}}{\text{Método II}} \right| \times 100$$

pode-se dizer que para o biodiesel metílico do óleo de praxi os valores de capacidade calorífica obtidos por ambos os métodos foram considerados satisfatórios em toda faixa de temperatura estudada, enquanto que para o biodiesel etílico, esses valores foram adequados na faixa de temperatura de 55 a 175°C, mesmo embora esse tenha apresentado uma melhor correlação linear entre os valores de capacidade calorífica obtidos pelos dois métodos, conforme mostrado na figura 17.

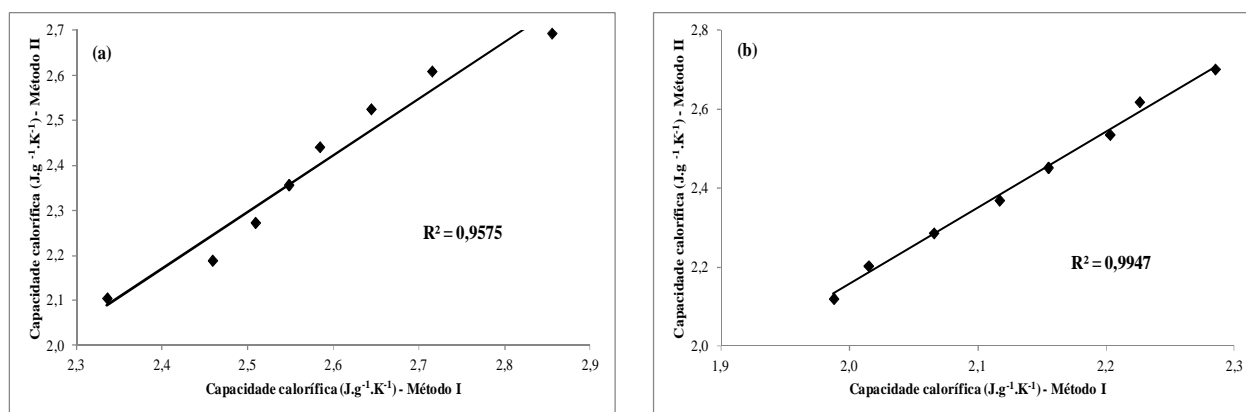


FIGURA 17: Correlação linear dos valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos para os biodieseis (a) metílico e (b) etílico do óleo de praxi.

4.3 ó ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A degradação térmica dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico foi realizada sob atmosferas de ar sintético e nitrogênio, a uma vazão de 30 mL.min⁻¹, utilizando-se razões de aquecimento de 10, 20 e 40°C.min⁻¹. Para este estudo, foi abordada a degradação térmica apenas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As outras razões foram utilizadas para o estudo cinético da decomposição térmica, que será discutido no item 4.4.

4.3.1 ó Degradação térmica do óleo de andiroba e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico

As curvas TG e DTG obtidas para o óleo de andiroba sob atmosfera de ar sintético e nitrogênio são mostradas na figura 18. O óleo de andiroba, sob atmosfera oxidante (figura 18a), apresentou três etapas de perda de massa, onde todas foram atribuídas à volatilização e/ou

atmosfera inerte (figura 18b), as curvas TG e DTG foram atribuídas à evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis.

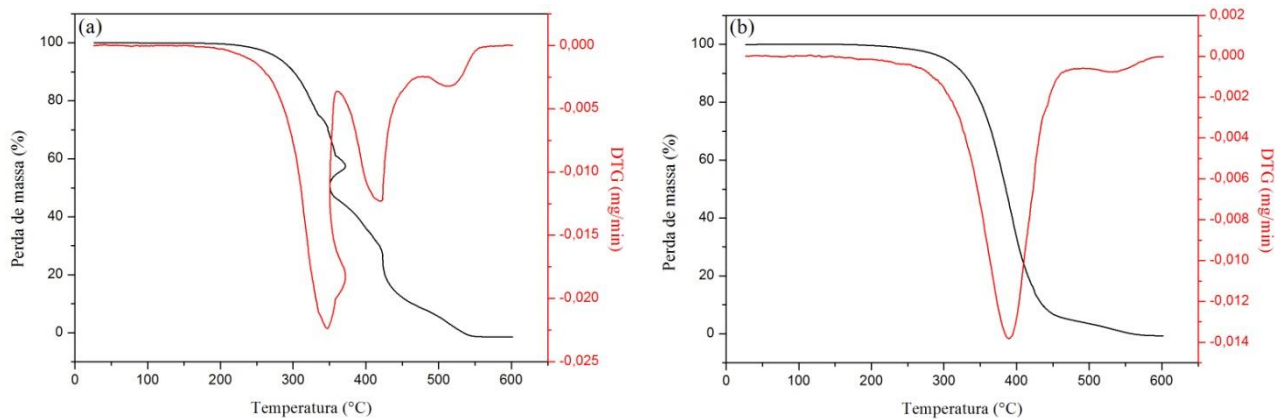


FIGURA 18: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de andiroba sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O biodiesel metílico de andiroba apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 19. Em ambas as atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, onde foram observados eventos comuns de perda de massa associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 19a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 19b).

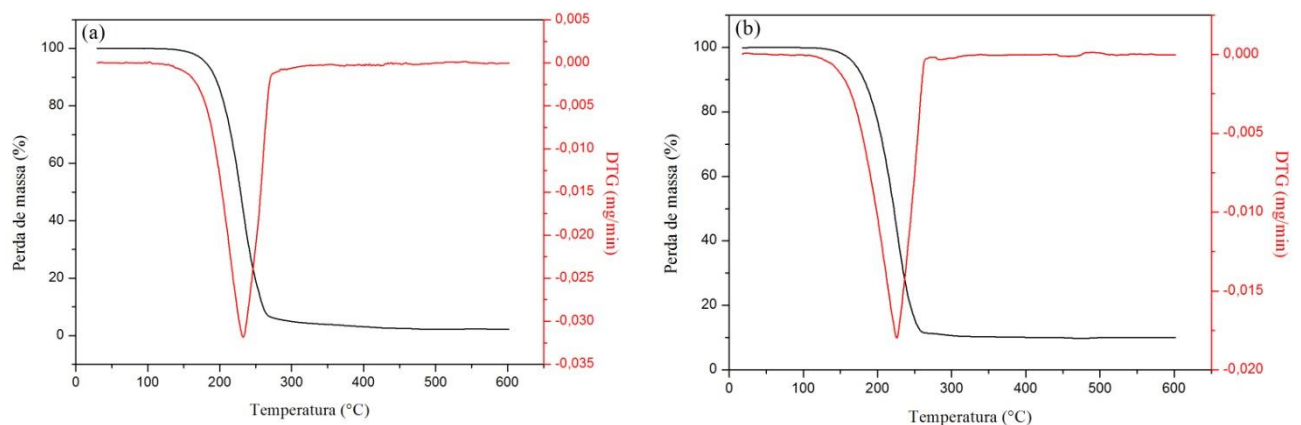


FIGURA 19: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de andiroba sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas TG e DTG para o biodiesel etílico do óleo de andiroba são apresentadas na figura 20. Assim como para o biodiesel metílico, o biodiesel etílico também mostrou degradação térmica similar, onde foram observadas 4 (quatro) etapas comuns de perda de massa que foram

ção dos ésteres etílicos em atmosfera oxidante (figura 20a) em atmosfera inerte (figura 20b).

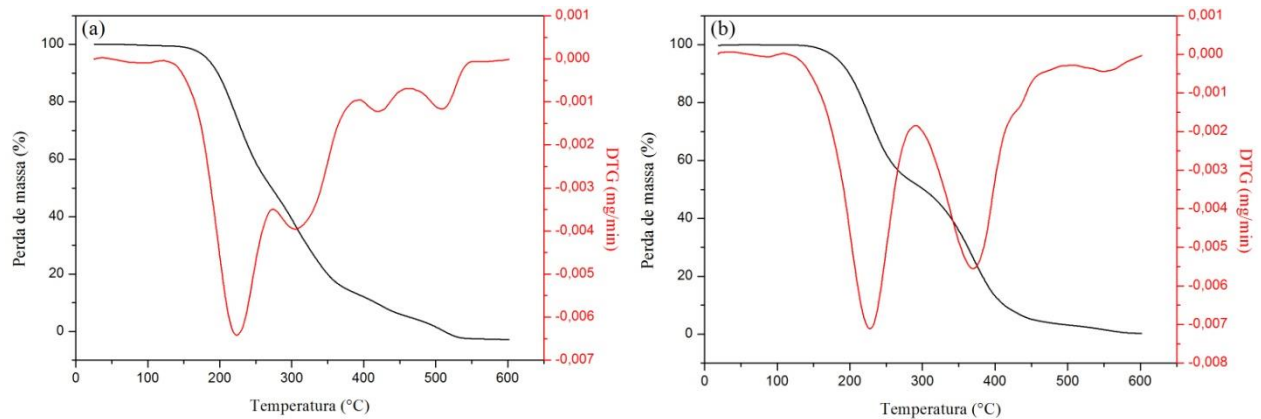


FIGURA 20: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de andiroba sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A tabela 20 mostra os dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de andiroba e seus respectivos biodieseis metílico e etílico. Pode-se observar que o óleo de andiroba apresentou estabilidade térmica até, aproximadamente, 160°C em atmosfera oxidante e inerte, apresentando temperaturas máximas de decomposição por volta de 350 e 390°C , respectivamente, com correspondentes perdas de massa de $54,0$ e $95,8\%$. O biodiesel metílico mostrou-se termicamente estável na faixa de temperatura de $86,1$ a 100°C , apresentando temperaturas máximas de degradação por volta de 230°C , com perdas de massa superiores a 90% . Em ambas atmosferas, o biodiesel etílico foi termicamente mais estável que o biodiesel metílico, apresentando estabilidade térmica na faixa de $93,2$ a $110,5^{\circ}\text{C}$, com temperaturas máximas de decomposição também próximas de 230°C e perdas de massa de aproximadamente 50% .

a análise termogravimétrica para o óleo de andiroba e seus

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de andiroba (ar)	1	160,2 ó 362,0	347,5	54,0
	2	362,0 ó 476,5	419,3	37,3
	3	476,5 ó 556,3	512,1	8,7
Óleo de andiroba (N ₂)	1	158,9 ó 486,5	389,7	95,8
	2	486,5 ó 590,8	528,2	4,2
BM ó andiroba (ar)	1	100,0 ó 430,2	232,6	97,4
BM ó andiroba (N ₂)	1	86,1 ó 363,3	226,0	90,0
BE ó andiroba (ar)	1	110,5 ó 275,9	223,4	51,0
	2	275,9 ó 391,8	305,5	35,6
	3	391,8 ó 461,9	419,1	7,8
	4	461,9 ó 547,4	508,9	5,6
BE ó andiroba (N ₂)	1	93,2 ó 289,1	227,8	47,8
	2	289,1 ó 419,8	369,7	43,4
	3	419,8 ó 491,7	432,5	5,4
	4	491,7 ó 590,4	550,3	3,1

4.3.2 ó Degradação térmica do óleo de buriti e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico

O óleo de buriti apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 21. Em ambas atmosferas, o óleo mostrou comportamento similar de degradação térmica, onde foram observados 3 (três) eventos comuns de perda de massa que foram atribuídos à volatilização e/ou combustão dos triacilgliceróis em atmosfera oxidante (figura 21a) ou evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis em atmosfera inerte (figura 21b). De acordo com dados da tabela 21, o óleo de buriti foi termicamente estável até temperaturas próximas de 160°C, apresentando temperaturas máximas de decomposição por volta de 340 e 350°C, em atmosferas oxidante e inerte, respectivamente, e com perdas de massa de aproximadamente 60%.

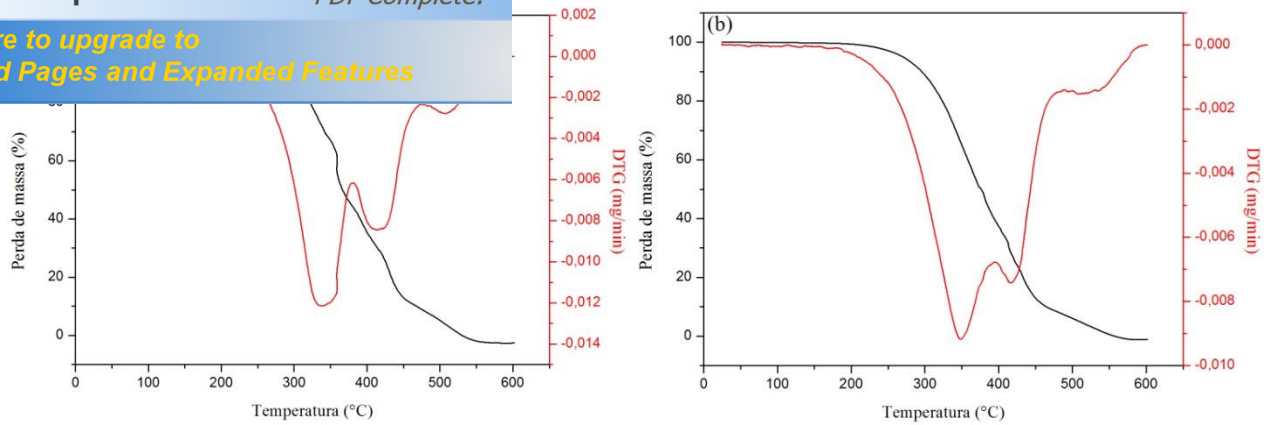


FIGURA 21: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A figura 22 mostra as curvas TG e DTG para o biodiesel metílico de buriti. Em ambas atmosferas, o biodiesel apresentou comportamento similar, onde foram observados eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 22a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 22b). O biodiesel foi estável até as temperaturas de 90,9 e $104,1^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar e nitrogênio, respectivamente, apresentando temperaturas máximas de decomposição próximas de 230°C , com perdas de massa associadas de, aproximadamente, 90% (tabela 21).

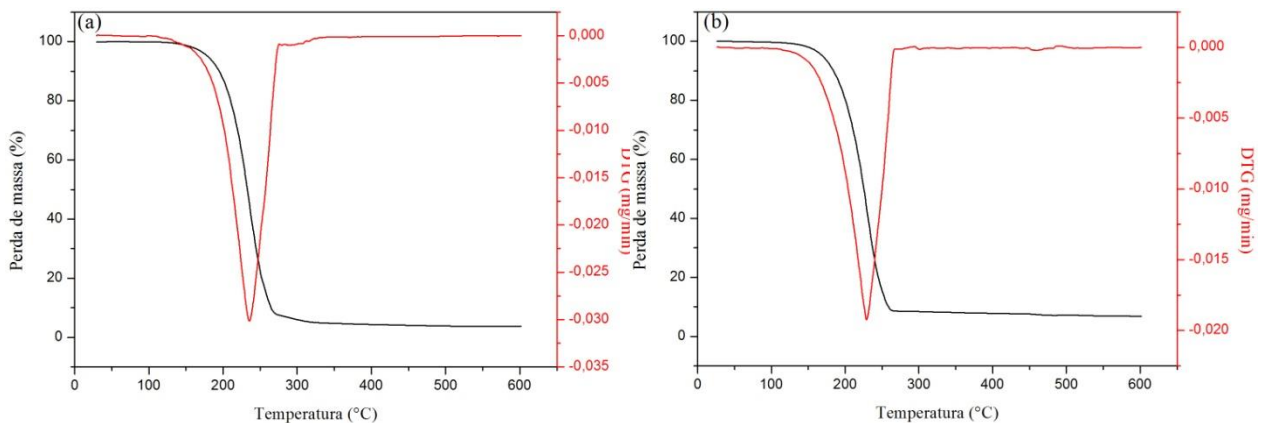


FIGURA 22: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas TG e DTG para o biodiesel etílico do óleo de buriti são apresentadas na figura 23. Em ambas as atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, onde foram observados 3 (três) eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos em atmosfera oxidante (figura 23a) ou evaporação e/ou pirólise

23b). O biodiesel foi estável na faixa de temperatura de 230 a 300°C, com mínimas de decomposição de, aproximadamente, 230°C, com perdas de massa próximas de 85%. Além disso, o biodiesel etílico apresentou melhor estabilidade térmica que o metílico em atmosfera oxidante. Porém, sob nitrogênio, o biodiesel metílico foi mais estável (tabela 21).

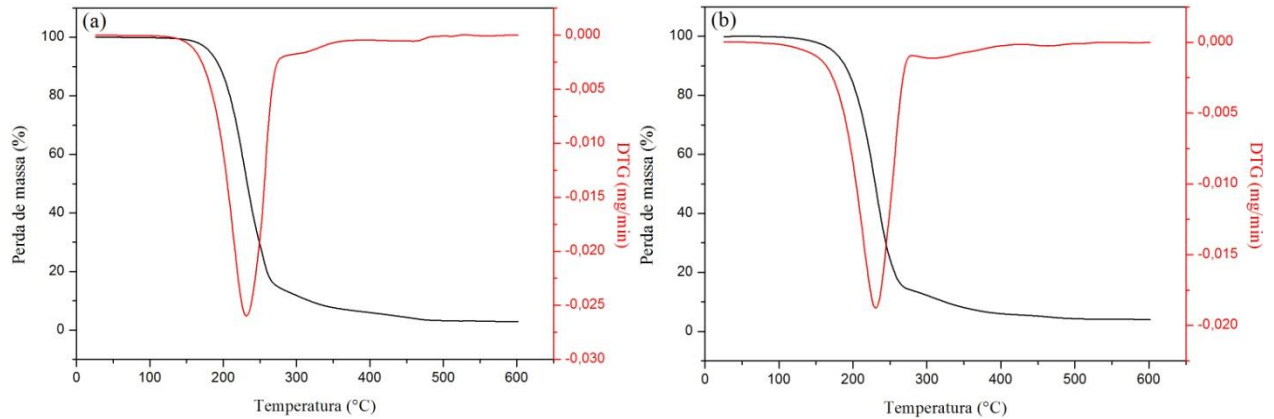


FIGURA 23: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de buriti sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

TABELA 21: Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de buriti e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de buriti (ar)	1	164,1 ó 380,2	340,1	55,8
	2	380,2 ó 471,9	413,5	34,9
	3	471,9 ó 572,3	506,1	9,3
Óleo de buriti (N ₂)	1	162,0 ó 393,6	348,5	59,6
	2	393,6 ó 479,1	416,5	31,7
	3	479,1 ó 594,1	510,5	8,7
BM ó buriti (ar)	1	90,9 ó 275,9	235,8	92,5
BM ó buriti (N ₂)	1	104,1 ó 267,8	229,0	91,0
BE ó buriti (ar)	1	114,7 ó 281,6	231,6	85,9
	2	281,6 ó 359,1	316,3	6,6
	3	359,1 ó 495,8	458,4	4,0
BE ó buriti (N ₂)	1	94,2 ó 276,9	230,8	85,7
	2	276,9 ó 405,6	308,2	8,2
	3	405,6 ó 529,4	463,4	1,8

As curvas TG e DTG obtidas para o óleo de castanha são mostradas na figura 24. Em atmosfera oxidante, foram observadas 3 (três) etapas de perda de massa que foram atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilgliceróis (figura 24a). Conforme dados da tabela 22, o óleo de castanha foi estável até a temperatura de 163°C, apresentando temperatura máxima de decomposição de 353°C, com cerca de 50% de perda de massa. Em atmosfera inerte, foram observados dois eventos de perda de massa que foram associados à evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis (figura 24b). O óleo apresentou-se estável até a temperatura de 222,4°C, com temperatura máxima de decomposição de 409,4°C, com perda de massa de 97,1% (tabela 22).

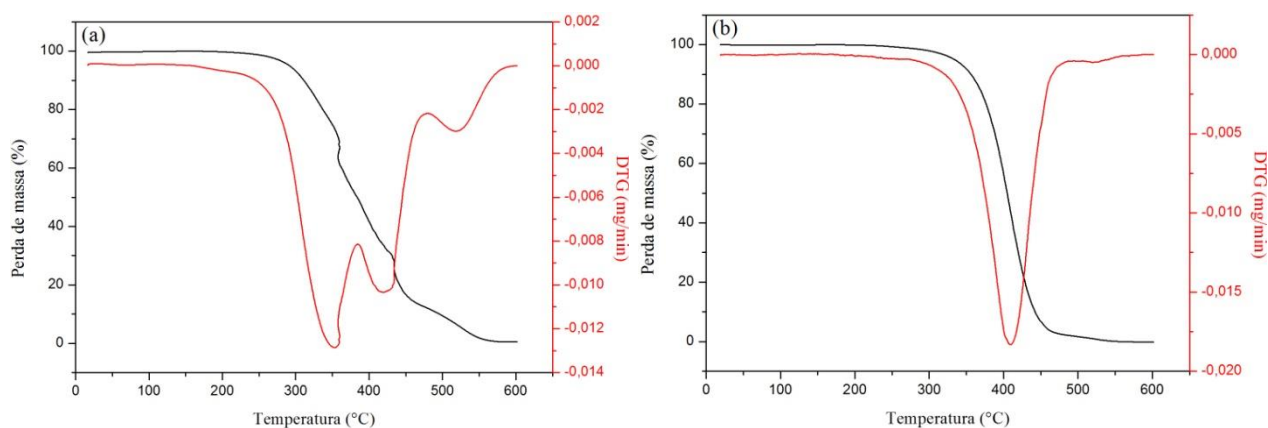


FIGURA 24: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de castanha sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A figura 25 apresenta as curvas TG e DTG para o biodiesel metílico do óleo de castanha. Em ambas as atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, observando-se eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 25a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 25b). O biodiesel foi estável até as temperaturas de 90,4 e 103,2°C em atmosfera de ar e nitrogênio, respectivamente, apresentando temperaturas máximas de decomposição próximas de 230°C, com perdas de massa de 96,0 e 89,7% (tabela 22).

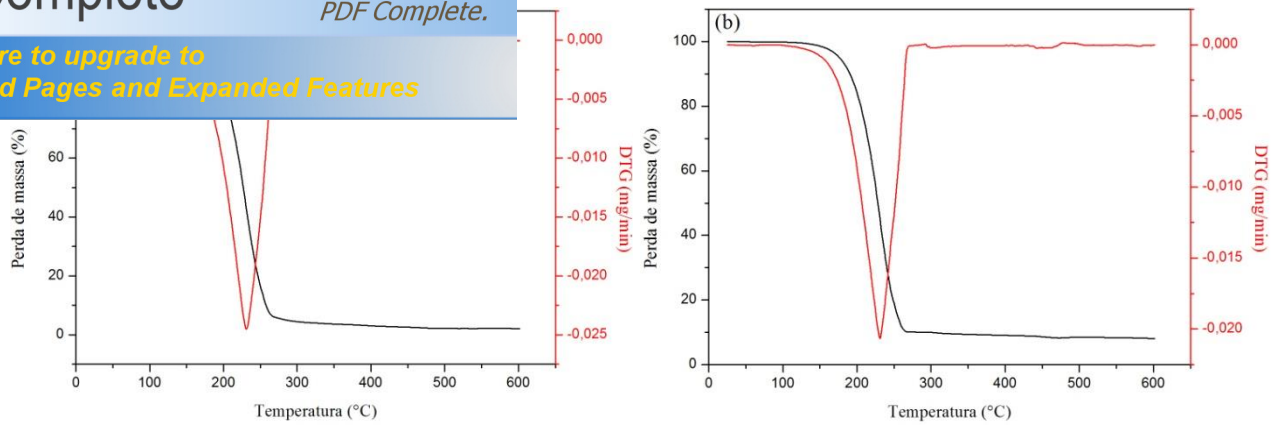


FIGURA 25: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de castanha sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O biodiesel etílico do óleo de castanha apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 26. Em atmosfera oxidante, o biodiesel mostrou 4 (quatro) eventos de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos (figura 26a). Conforme dados da tabela 22, nesta atmosfera, o biodiesel foi estável até a temperatura de $106,0^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $234,8^{\circ}\text{C}$, com cerca de 40% de perda de massa. Em atmosfera inerte, foram observadas duas etapas de perda de massa que foram atribuídas à evaporação e/ou pirólise dos ésteres (figura 26b). O biodiesel foi termicamente estável até $101,2^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $239,1^{\circ}\text{C}$ e perda de massa associada de 40% (tabela 22).

A partir destes resultados, observou-se que o biodiesel etílico foi termicamente mais estável que o biodiesel metílico sob atmosfera de ar e que, em atmosfera inerte, ambos apresentaram a mesma estabilidade térmica.

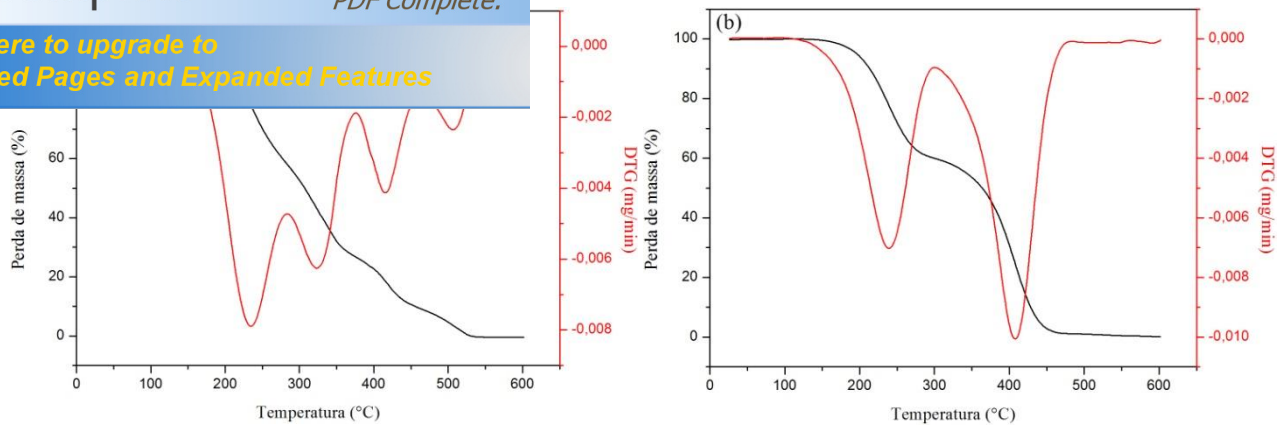


FIGURA 26: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de castanha sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 22: Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de castanha e seus respectivos biodieseis metílico e etílico.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de castanha (ar)	1	163,0 ó 382,8	353,0	49,9
	2	382,8 ó 474,2	419,3	37,9
	3	474,2 ó 592,5	518,6	12,2
Óleo de castanha (N ₂)	1	222,4 ó 474,4	409,4	97,1
	2	474,4 ó 571,4	518,9	2,7
BM ó castanha (ar)	1	90,4 ó 317,6	231,0	96,0
BM ó castanha (N ₂)	1	103,2 ó 287,7	231,1	89,7
BE ó castanha (ar)	1	106,0 ó 283,6	234,8	41,9
	2	283,6 ó 374,8	323,1	31,1
	3	374,8 ó 462,5	415,6	17,6
	4	462,5 ó 553,2	506,5	9,4
BE ó castanha (N ₂)	1	101,2 ó 298,9	239,1	40,0
	2	298,9 ó 478,4	407,9	59,1

4.3.4 ó Degradação térmica do óleo de maracujá e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico

O óleo de maracujá apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 27. Observou-se que, em atmosfera oxidante, ocorreram 3 (três) etapas de perda de massa que foram atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilgliceróis (figura 27a). Os dados da tabela 23 mostram

mente estável até 144,3°C, com temperatura máxima de perda de massa de 28%. Em atmosfera inerte, foi observada apenas uma etapa de perda de massa que foi associada à evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis (figura 27b). Nesta atmosfera, e de acordo com dados da tabela 23, o óleo apresentou estabilidade até a temperatura de 201,8°C, com temperatura máxima de decomposição de 415,2°C e perda de massa de 97,8%.

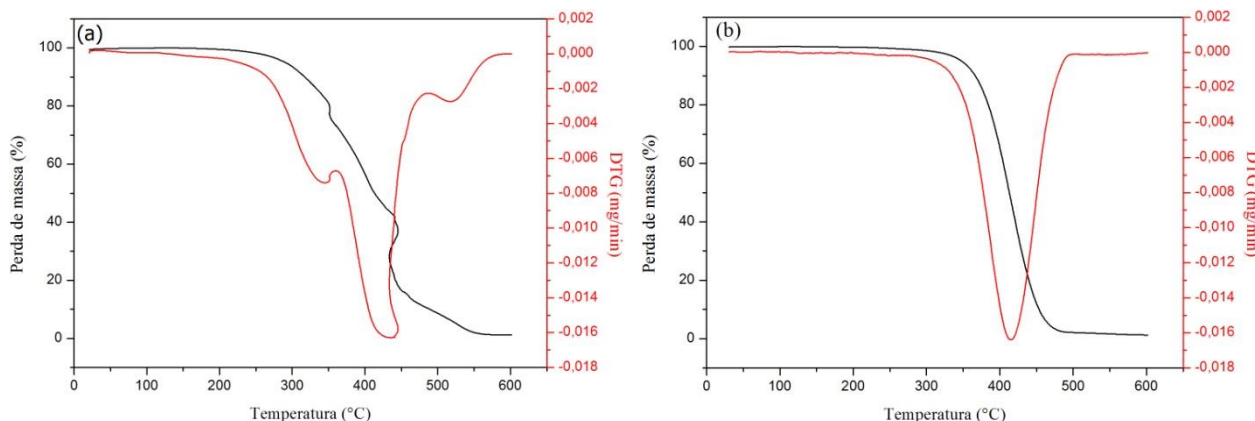


FIGURA 27: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de maracujá sob atmosfera de (a) ar sintético e (b) nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O biodiesel metílico de maracujá apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 28. Em ambas atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, observando-se eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 28a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 28b). Através dos dados apresentados na tabela 23, pode-se dizer que, sob fluxo de ar, o biodiesel foi estável até a temperatura de 96,1°C, com temperatura máxima de decomposição de 235,1°C e perda de massa de 94,7% e que, em fluxo de nitrogênio, o biodiesel apresentou-se estável até 111,4°C, com temperatura máxima de decomposição de 232,6°C e perda de massa de 89,6%.

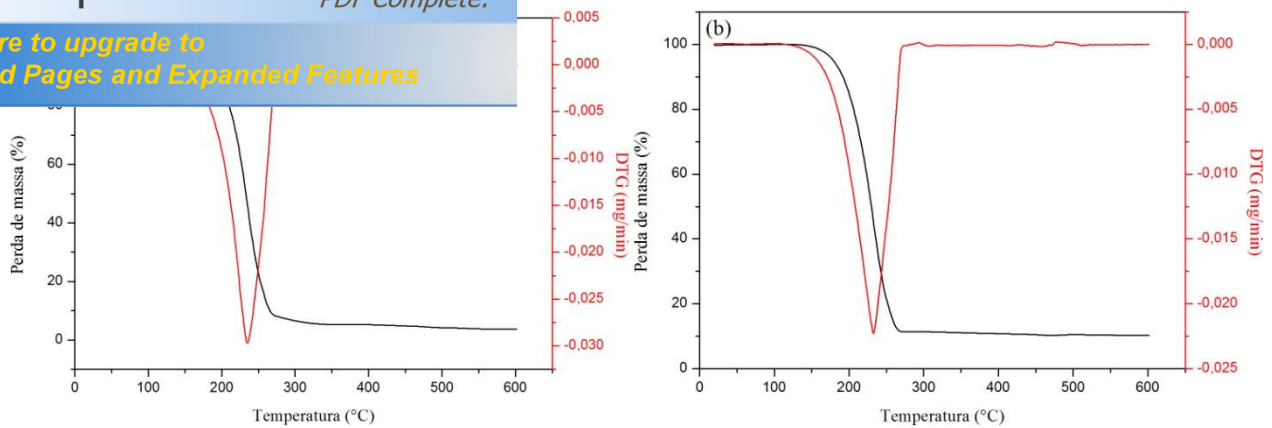


FIGURA 28: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de maracujá sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas TG e DTG para o biodiesel etílico do óleo de maracujá são apresentadas na figura 29. O biodiesel mostrou 4 (quatro) eventos de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos em atmosfera oxidante (figura 29a). Os dados da tabela 23 mostram que, em fluxo de ar, o biodiesel foi estável até $110,1^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $233,5^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de, aproximadamente, 70%. Em atmosfera inerte, foram observadas duas etapas de perda de massa que foram atribuídas à evaporação e/ou pirólise dos ésteres (figura 29b). Nesta condição, o biodiesel foi estável até $72,0^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $232,3^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de quase 90%. Portanto, sob fluxo de ar, o biodiesel etílico foi termicamente mais estável que o biodiesel metílico e, sob fluxo de nitrogênio, apresentou menor estabilidade térmica que o biodiesel metílico (tabela 23).

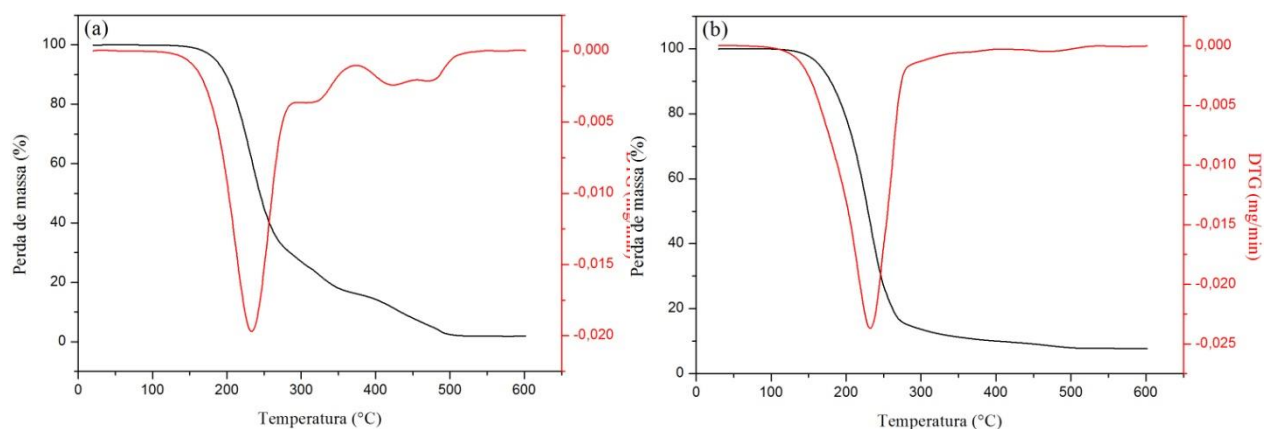


FIGURA 29: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de maracujá sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

da análise termogravimétrica para o óleo de maracujá e etílico.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de maracujá (ar)	1	144,3 ó 363,8	345,1	28,0
	2	363,8 ó 480,1	435,8	61,4
	3	480,1 ó 583,9	517,5	10,0
Óleo de maracujá (N ₂)	1	201,8 ó 496,8	415,2	97,8
BM ó maracujá (ar)	1	96,1 ó 392,2	235,1	94,7
BM ó maracujá (N ₂)	1	111,4 ó 365,4	232,6	89,2
BE ó maracujá (ar)	1	110,1 ó 287,9	233,5	70,5
	2	287,9 ó 367,7	306,4	12,8
	3	367,7 ó 451,7	423,7	8,8
	4	451,7 ó 542,9	470,4	5,9
BE ó maracujá (N ₂)	1	72,0 ó 392,0	232,3	89,9
	2	392,0 ó 549,5	468,6	2,4

4.3.5 ó Degradação térmica da manteiga de murumuru e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico

A manteiga de murumuru apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 30. Em atmosfera oxidante, foram observadas 3 (três) etapas de perda de massa que foram atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilgliceróis (figura 30a). Sob fluxo de ar, a manteiga de murumuru foi estável até a temperatura de 159,3°C, apresentando temperatura máxima de decomposição de 323,1°C com cerca de 83% de perda de massa (tabela 24). Em atmosfera inerte, também foram observadas 3 (três) etapas de perda de massa que foram associadas à evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis (figura 30b). De acordo com dados apresentados na tabela 24, nesta atmosfera, a manteiga de murumuru apresentou-se estável até 111,6°C, com temperatura máxima de decomposição de 329,2°C e perda de massa de 82,9%.

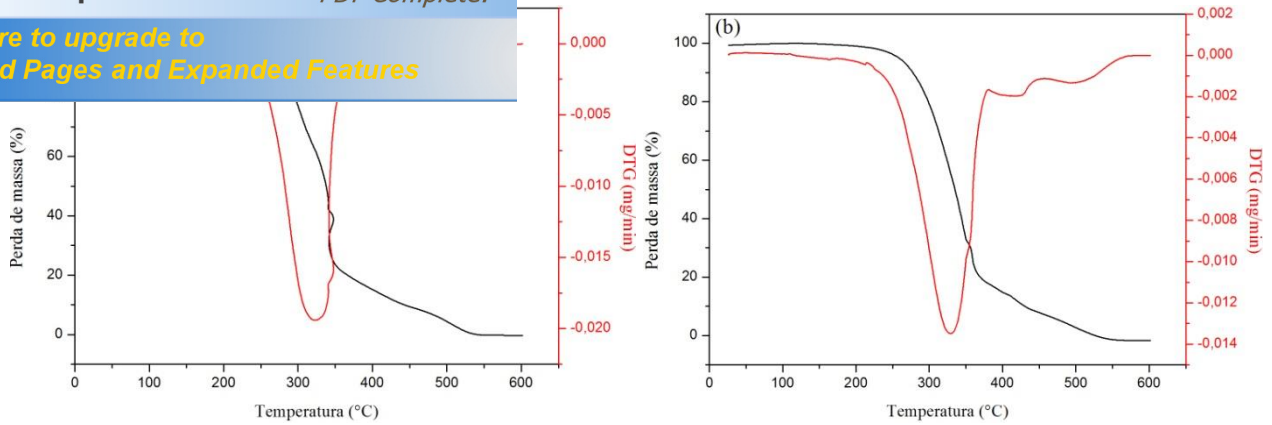


FIGURA 30: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para a manteiga de murumuru sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O biodiesel metílico da manteiga de murumuru apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 31. Em ambas atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, onde foram observados eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 31a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 31b). Os dados da tabela 24 mostram que, em fluxo de ar, o biodiesel foi termicamente estável até $31,4^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $179,8^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de 99,8% e que, sob fluxo de nitrogênio, apresentou-se estável até a temperatura de $39,3^{\circ}\text{C}$, com temperatura máxima de decomposição de $184,6^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de 97,2%.

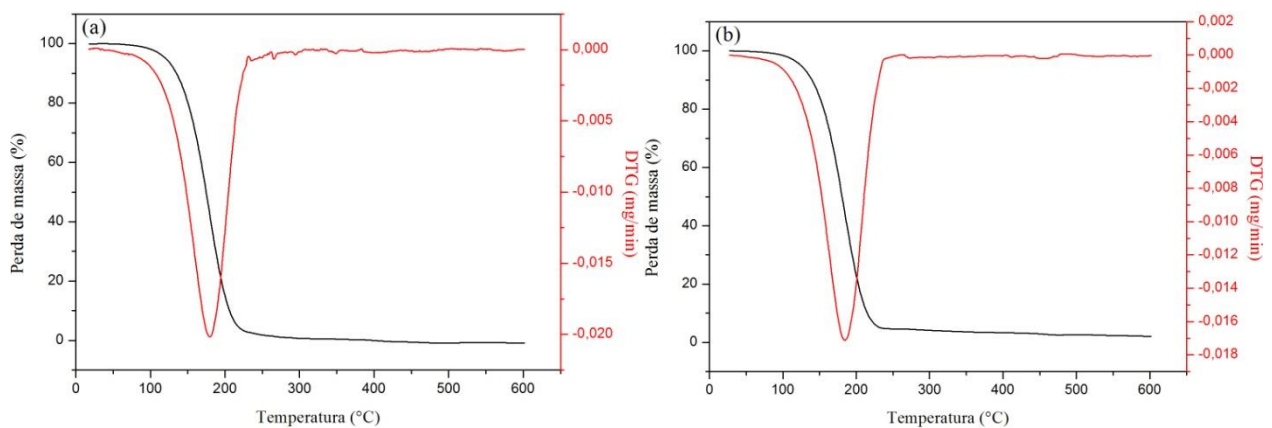


FIGURA 31: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico da manteiga de murumuru sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

o biodiesel etílico da manteiga de murumuru são apresentadas observou-se 3 (três) eventos de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos (figura 32a). Os dados da tabela 24 mostram que, nesta atmosfera, o biodiesel foi estável até a temperatura de 42,8°C, com temperatura máxima de decomposição de 186,0° e perda de massa de 25,5%. Em atmosfera inerte, foram observadas duas etapas de perda de massa que foram atribuídas à evaporação e/ou pirólise dos ésteres (figura 32b). Em fluxo de nitrogênio, o biodiesel foi estável até a temperatura de 56,6°C, com temperatura máxima de decomposição 187,0°C e perda de massa de 30,7% (tabela 24).

A partir destes resultados, observou-se que o biodiesel etílico foi termicamente mais estável que o biodiesel metílico em ambas atmosferas.

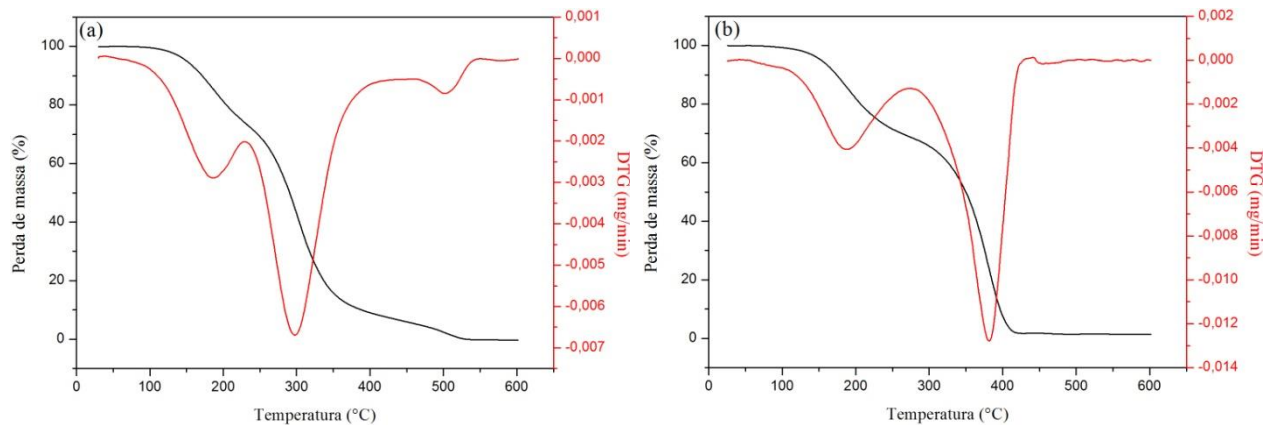


FIGURA 32: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico da manteiga de murumuru sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

a análise termogravimétrica para a manteiga de murumuru etílico.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Manteiga de murumuru (ar)	1	159,3 ó 382,9	323,1	82,7
	2	382,9 ó 458,0	408,5	8,8
	3	458,0 ó 556,8	502,0	8,5
Manteiga de murumuru (N ₂)	1	111,6 ó 381,5	329,2	82,9
	2	381,5 ó 451,0	417,1	10,0
	3	451,0 ó 572,2	494,0	7,1
BM ó murumuru (ar)	1	31,4 ó 359,9	179,8	99,8
BM ó murumuru (N ₂)	1	39,3 ó 461,6	184,6	97,2
BE ó murumuru (ar)	1	42,8 ó 227,0	186,0	25,5
	2	227,0 ó 427,6	297,4	67,3
	3	427,6 ó 547,9	502,1	7,2
BE ó murumuru (N ₂)	1	56,6 ó 269,4	187,0	30,7
	2	269,4 ó 443,3	381,8	67,4

4.3.6 ó Degradação térmica do óleo de pracaxi e de seus respectivos biodieseis metílico e etílico

As curvas TG e DTG obtidas para o óleo de pracaxi são mostradas na figura 33. Em atmosfera oxidante, foram observadas 3 (três) etapas de perda de massa que foram atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilgliceróis (figura 33a) e, em atmosfera inerte, foram observadas duas etapas de perda de massa que foram associadas à evaporação e/ou pirólise dos triacilgliceróis (figura 33b). A partir dos dados da tabela 25, observou-se que o óleo de pracaxi foi termicamente estável até as temperaturas de 134,9 e 164,9°C sob fluxo de ar e nitrogênio, respectivamente, apresentando temperaturas máximas de decomposição de 323,2 e 392,4°C com perdas de massa de 50,9 e 94,1%.

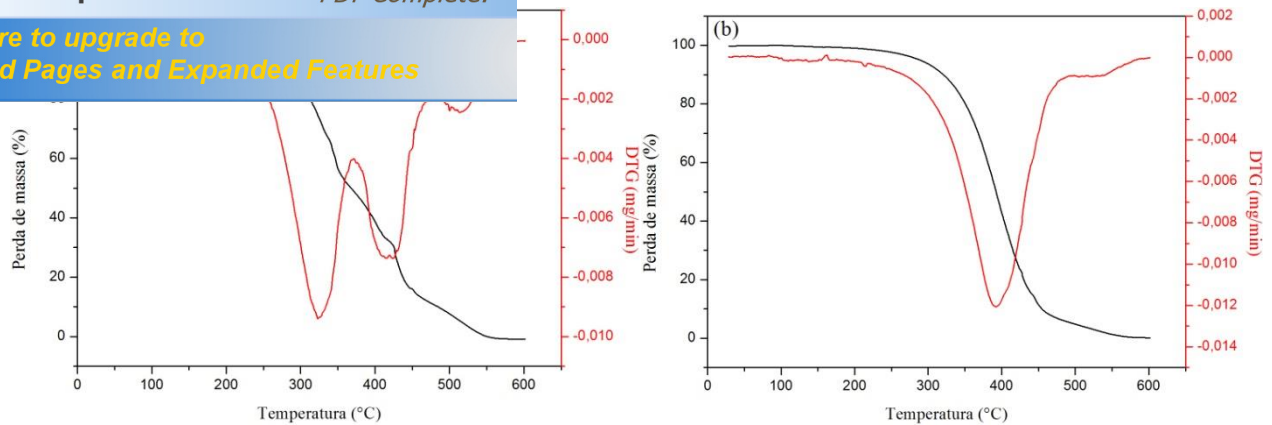


FIGURA 33: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o óleo de pracaxi sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A figura 34 apresenta as curvas TG e DTG para o biodiesel metílico do óleo de pracaxi. Em ambas atmosferas, o biodiesel mostrou comportamento similar, onde foram observados eventos comuns de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos em atmosfera oxidante (figura 34a) ou evaporação e/ou pirólise dos ésteres em atmosfera inerte (figura 34b). Conforme dados apresentados na tabela 25, sob fluxo de ar e nitrogênio, o biodiesel mostrou-se termicamente estável até temperaturas próximas de 90°C , com temperaturas máximas de decomposição de, aproximadamente, 245°C e perdas de massa por volta de 90%.

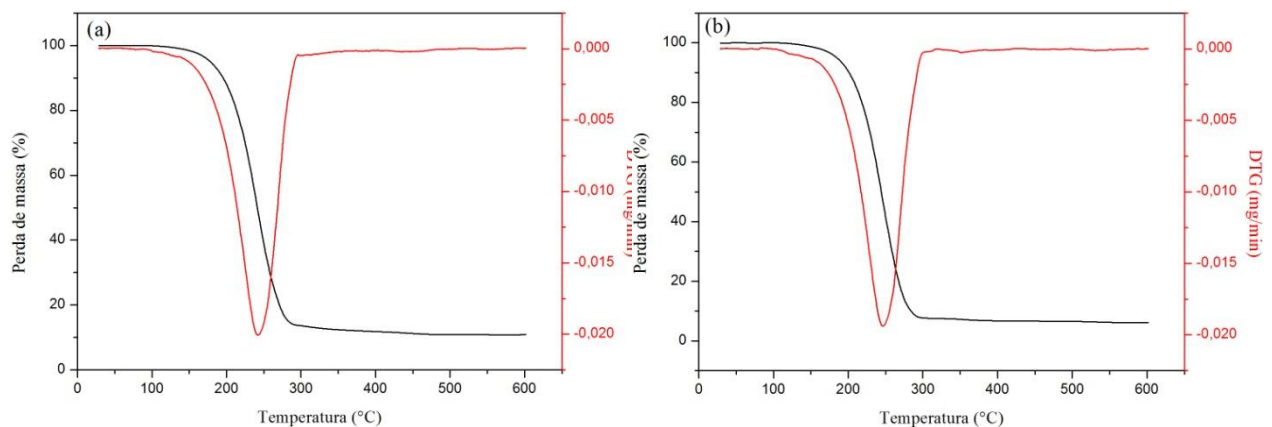


FIGURA 34: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel metílico do óleo de pracaxi sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O biodiesel etílico do óleo de pracaxi apresentou as curvas TG e DTG mostradas na figura 35. Sob fluxo de ar, observou-se 3 (três) eventos de perda de massa que foram associados à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos (figura 35a) e, em atmosfera inerte, foram

massa que foram atribuídas à evaporação e/ou pirólise dos
 diante, o biodiesel foi estável até a temperatura de 90,8°C,
 com temperatura máxima de composição de 243,4°C e perda de massa de 87,3%. Sob fluxo de
 nitrogênio, apresentou-se estável até 70,6°C, com temperatura máxima de decomposição de
 241,1°C e perda de massa de 60,6% (tabela 25).

Os dados apresentados na tabela 25 demonstraram que o biodiesel metílico e etílico
 mostraram a mesma estabilidade térmica em atmosfera oxidante, enquanto que em atmosfera
 inerte, o biodiesel metílico foi mais estável.

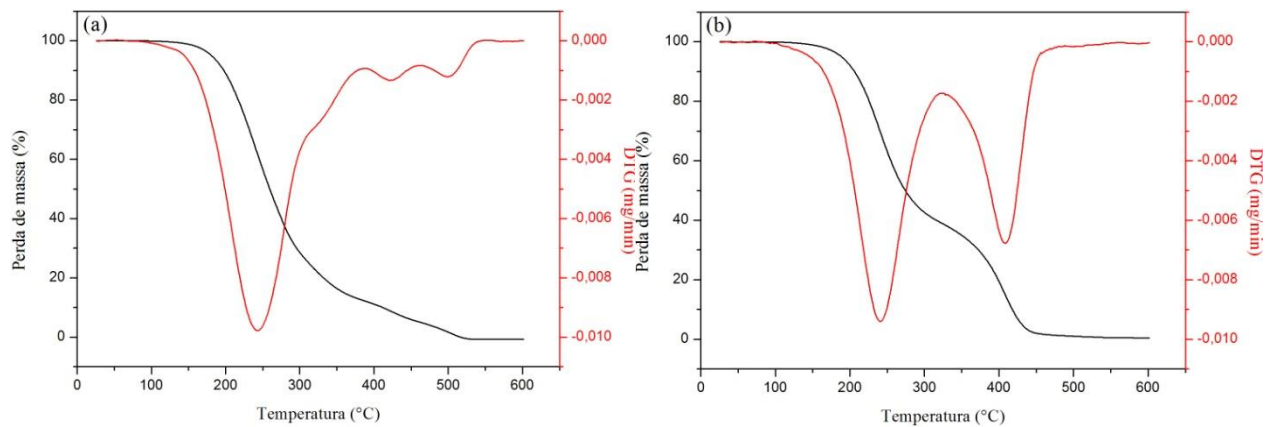


FIGURA 35: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para o biodiesel etílico do óleo de
 pracaxi sob atmosfera de **(a)** ar sintético e **(b)** nitrogênio a uma razão de aquecimento de
 10°C.min⁻¹.

TABELA 25: Dados representativos da análise termogravimétrica para o óleo de pracaxi e seus
 respectivos biodieseis metílico e etílico.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de pracaxi (ar)	1	134,9 ó 370,2	323,2	50,9
	2	370,2 ó 477,7	415,5	38,5
	3	477,7 ó 582,9	513,7	10,6
Óleo de pracaxi (N ₂)	1	164,9 ó 490,9	392,4	94,1
	2	490,9 ó 588,6	504,8	5,3
BM ó pracaxi (ar)	1	89,6 ó 393,2	241,8	88,1
BM ó pracaxi (N ₂)	1	91,3 ó 403,7	246,7	93,3
BE ó pracaxi (ar)	1	90,8 ó 381,9	243,4	87,3
	2	381,9 ó 457,5	420,9	7,3
	3	457,5 ó 547,4	499,2	5,4
BE ó pracaxi (N ₂)	1	70,6 ó 321,0	241,1	60,6
	2	321,0 ó 481,8	408,7	38,1

os das análises termogravimétricas para todas as espécies e o óleo de buriti foi o que apresentou maior estabilidade térmica em atmosfera oxidante. Esta maior estabilidade é devido o óleo de buriti apresentar em sua composição elevada porcentagem de ácido oleico (tabela 2), o qual é amplamente conhecido pela sua resistência à degradação por meio de oxidação e por apresentar grande quantidade de tocoferol e carotenóides, que são antioxidantes naturais (PARDAUIL *et al.*, 2011).

Não existem, até o momento, especificações sobre a estabilidade térmica do biodiesel. De acordo com Kivevele e colaboradores (2011), o biodiesel que permanece estável até 150°C, em atmosfera oxidante, pode ser considerado como termicamente estável. Partindo deste ponto de vista, pode-se dizer que todas as amostras de biodiesel metílico e etílico aqui sintetizadas degradaram-se em temperaturas inferiores a 150°C. Por outro lado, segundo Freire *et al.* (2009), temperaturas de decomposição inferiores a 150°C indicam volatilidade mais elevada do biocombustível produzido, uma característica muito importante para a sua aplicação nos motores a diesel.

4.4 O ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Para o estudo cinético da decomposição térmica das amostras de biodieseis metílico e etílico foi utilizado os dados das análises termogravimétricas obtidos em três razões de aquecimento (10, 20 e 40°C.min⁻¹), variando-se o grau de conversão de 10 a 90%. Para o tratamento desses dados foi utilizado o método de Ozawa, o qual forneceu os valores da energia de ativação envolvida no processo de decomposição térmica das amostras desses biodieseis. De acordo com Silva e colaboradores (2014), amostras que demandam de uma maior energia de ativação para se decomporem, apresentam uma maior estabilidade térmica.

4.4.1 O Biodiesel metílico e etílico do óleo de andiroba

A figura 36 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de andiroba em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 26 mostra os valores da energia de ativação (E_a) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 59,72 a 67,94 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 65,36 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de 50,23 a 104,43 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 74,15 kJ.mol⁻¹.

inerte, a energia de ativação variou de 58,04 a 115,40 mol^{-1} , enquanto que, em atmosfera oxidante, ela variou de 50,28 a 145,43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com valor médio de 74,69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sendo assim, pode-se dizer que, em ambas as atmosferas, o biodiesel etílico apresentou-se mais estável que o biodiesel metílico, confirmando os resultados obtidos pela análise termogravimétrica.

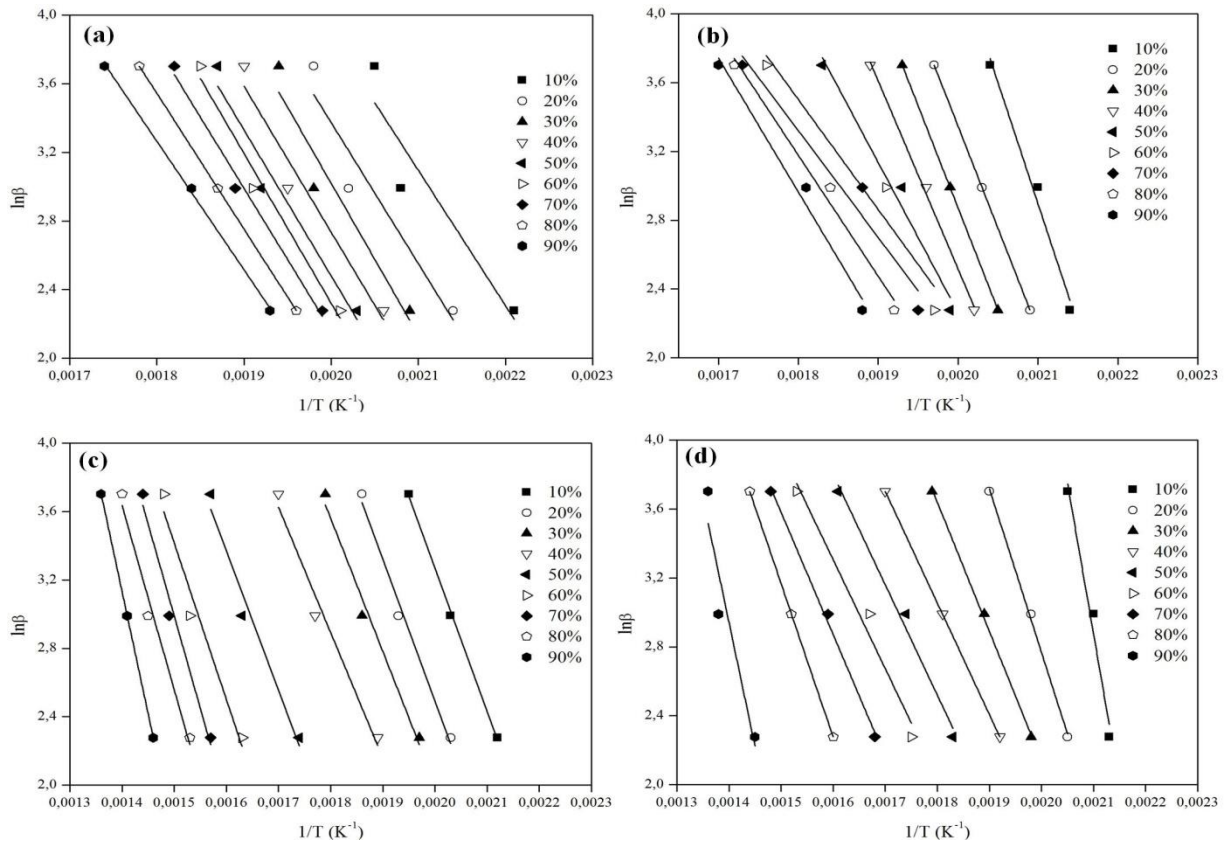


FIGURA 36: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de andiroba em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de andiroba em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa
óleo de andiroba.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,8646	65,00	0,9737	104,43
	20	0,9105	65,25	1,0000	96,19
	30	0,9105	66,52	1,0000	96,01
	40	0,9592	67,70	0,9961	88,31
	50	0,9795	67,94	0,9592	65,45
	60	1,0000	67,34	0,8846	50,78
	70	0,9982	65,72	0,9156	50,23
	80	0,7696	63,01	0,9737	56,11
	90	0,8462	59,72	0,9676	59,82
Etílico	10	0,9977	69,91	0,9592	145,43
	20	0,9795	66,26	0,9970	77,98
	30	0,9676	61,77	0,9982	58,85
	40	0,9549	58,04	1,0000	51,36
	50	0,9440	63,50	0,9782	50,28
	60	0,9286	71,83	0,9516	51,14
	70	0,9651	80,16	0,9934	56,28
	80	0,9651	89,22	1,0000	67,36
	90	1,0000	115,40	0,8134	113,56

4.4.2 ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de buriti

A figura 37 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de buriti em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 27 mostra os valores da energia de ativação (Ea) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 61,52 a 88,63 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 79,45 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de 50,68 a 99,81 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 75,60 kJ.mol⁻¹. Para o biodiesel etílico, em atmosfera inerte, a energia de ativação variou de 66,56 a 86,34 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 78,11 kJ.mol⁻¹, enquanto que, em atmosfera oxidante, ela variou de 49,00 a 93,78 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 65,42 kJ.mol⁻¹. Portanto, pode-se dizer que, em atmosfera inerte, os biodieseis metílico e etílico necessitaram de quase uma mesma energia de ativação para se decomporem termicamente, ou seja, apresentaram estabilidade térmica próxima.

etílico apresentou-se mais estável que o biodiesel etílico, análise termogravimétrica.

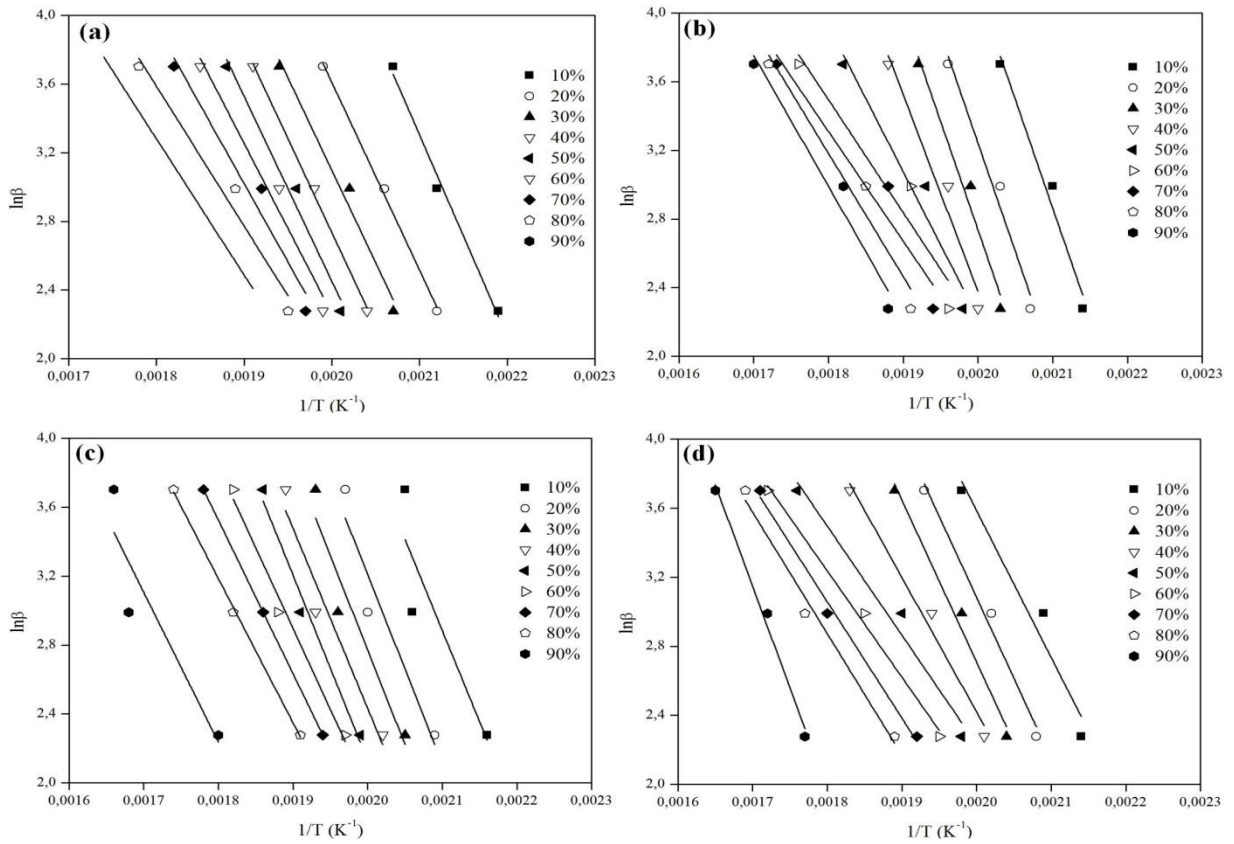


FIGURA 37: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de buriti em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de buriti em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa
óleo de buriti.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,9817	88,63	0,9516	97,91
	20	0,9961	87,23	0,9516	99,43
	30	0,9651	87,82	0,9516	99,81
	40	0,9961	86,26	0,9286	92,87
	50	0,9651	84,51	0,9104	67,66
	60	0,9472	79,21	0,8461	52,55
	70	0,9286	73,50	0,8846	50,68
	80	0,9440	66,33	0,9134	57,20
	90	0,8930	61,52	0,9286	62,30
Etílico	10	0,6351	79,68	0,9104	69,56
	20	0,8462	84,94	0,9737	76,58
	30	0,8462	86,34	0,9737	77,11
	40	0,9060	85,53	0,9676	62,90
	50	0,9651	82,37	0,9516	49,87
	60	0,9737	77,13	0,9887	49,00
	70	1,0000	70,99	0,9865	53,66
	80	0,9977	66,56	0,9737	56,32
	90	0,7093	69,48	0,9816	93,78

4.4.3 ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de castanha

A figura 38 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 28 mostra os valores da energia de ativação (Ea) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 60,69 a 86,43 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 76,42 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de 47,88 a 71,72 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 61,46 kJ.mol⁻¹. Para o biodiesel etílico, em atmosfera inerte, a energia de ativação variou de 75,01 a 162,87 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 124,93 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, para 90% de conversão, o valor da energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel etílico foi desconsiderado pois apresentou coeficiente de correlação de 0,5, conforme mostrado na tabela 28. Sendo assim, a energia de ativação para o biodiesel etílico variou de 59,29 a 242,27 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 89,29 kJ.mol⁻¹. Portanto, pode-se dizer que, em ambas as atmosferas, o biodiesel etílico foi

biodiesel metílico. Porém, os dados de termogravimetria oxidante é que o biodiesel etílico foi mais estável que o biodiesel metílico, apresentando, em atmosfera inerte, mesma estabilidade.

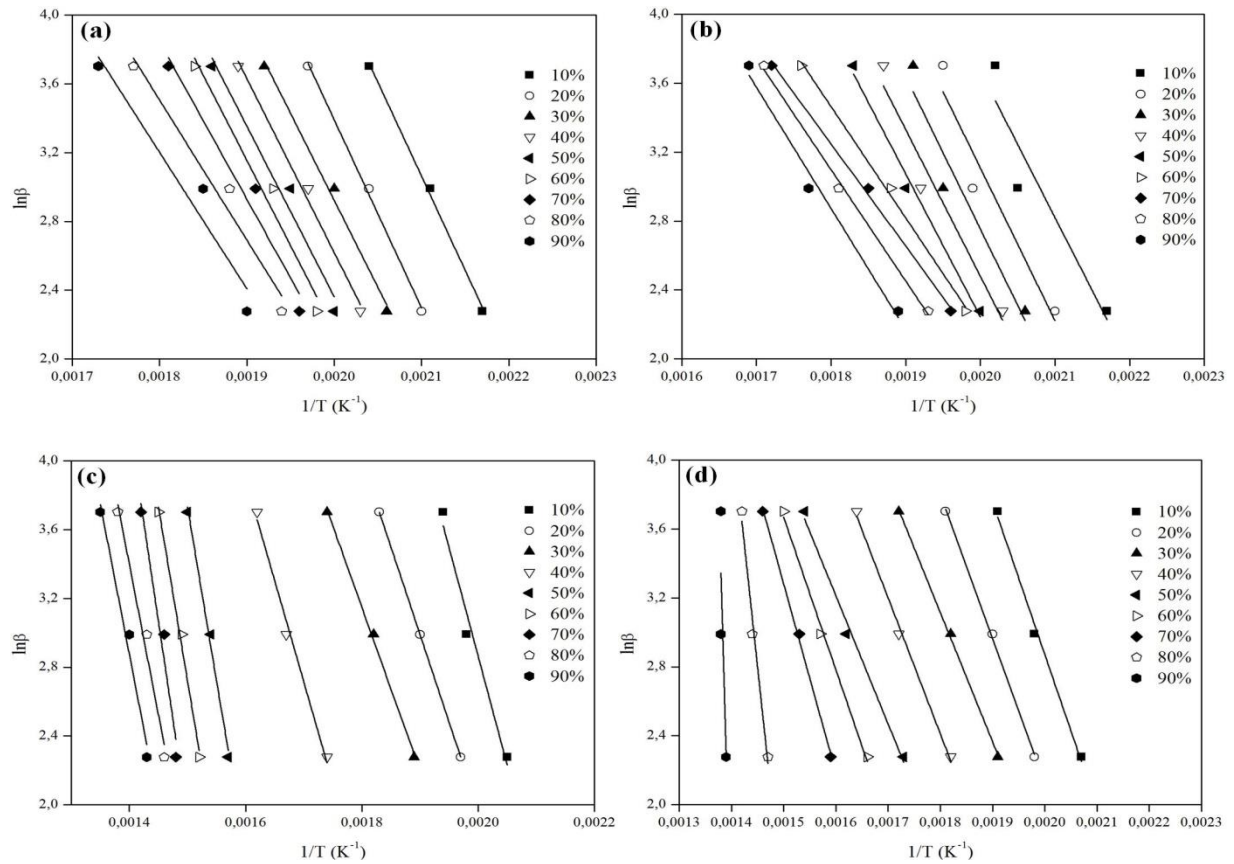


FIGURA 38: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de castanha em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de castanha em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa
óleo de castanha.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,9961	86,43	0,9105	69,05
	20	0,9961	84,42	0,9795	69,52
	30	0,9865	82,76	0,9945	71,72
	40	0,9865	81,50	0,9954	70,09
	50	0,9470	79,82	0,9945	65,82
	60	0,9470	75,72	0,9737	52,03
	70	0,9286	71,08	0,7857	47,88
	80	0,9440	65,36	0,8646	51,93
	90	0,8930	60,69	0,8646	55,06
Etílico	10	0,9516	93,92	0,9896	70,19
	20	1,0000	85,67	0,9977	64,43
	30	0,9970	75,01	0,9982	59,29
	40	0,9817	94,15	0,9918	61,88
	50	0,9865	158,74	0,9835	60,55
	60	0,9865	162,87	0,9896	68,68
	70	0,9286	160,41	0,9961	87,03
	80	0,9552	151,68	0,9737	242,27
	90	0,9552	141,92	0,5000	-

4.4.4 ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de maracujá

A figura 39 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de maracujá em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 29 mostra os valores da energia de ativação (Ea) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 66,98 a 97,15 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 83,27 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de 57,14 a 99,12 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 78,06 kJ.mol⁻¹. Para o biodiesel etílico, em atmosfera inerte, a energia de ativação variou de 54,26 a 74,75 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 68,04 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, para 90% de conversão, o valor da energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel etílico foi desconsiderado pois apresentou coeficiente de correlação de 0,0, conforme mostrado na tabela 29. Sendo assim, a energia de ativação para o biodiesel etílico variou de 60,47 a 71,48 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 65,94 kJ.mol⁻¹. Portanto, pode-se dizer que, em ambas as atmosferas, o biodiesel metílico foi

biodiesel etílico. Porém, os dados de termogravimetria em atmosfera inerte é que o biodiesel metílico foi mais estável que o biodiesel etílico, apresentando, em atmosfera inerte, menor estabilidade.

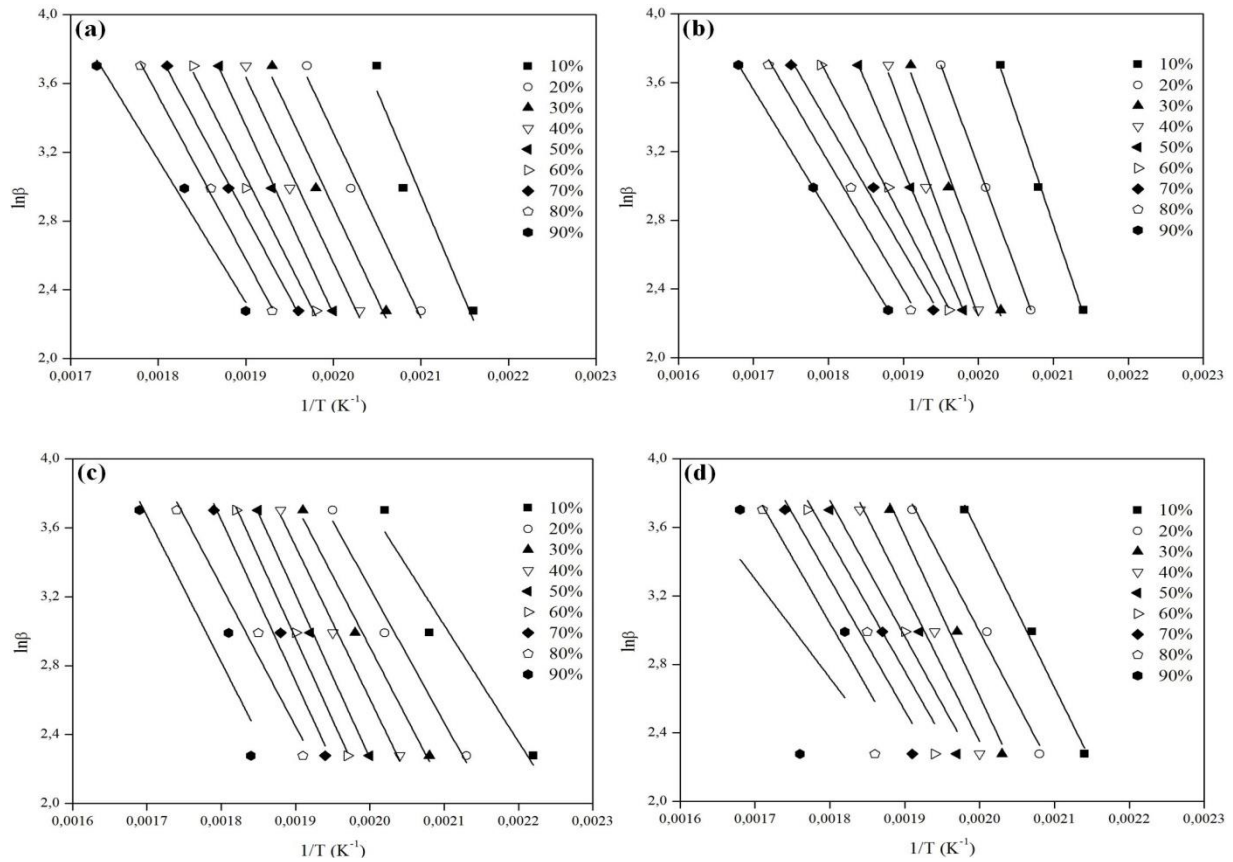


FIGURA 39: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de maracujá em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de maracujá em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa
óleo de maracujá.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,8711	97,15	1,0000	99,12
	20	0,9651	90,86	0,9817	95,51
	30	0,9651	88,56	0,9817	93,03
	40	0,9651	87,21	1,0000	90,07
	50	0,9961	85,76	0,9977	80,69
	60	0,9865	82,39	0,9835	67,91
	70	0,9970	78,15	0,9835	60,17
	80	0,9970	72,40	1,0000	57,14
	90	0,9795	66,98	0,9945	58,86
Etílico	10	0,8987	54,26	0,9896	68,24
	20	0,9676	61,68	0,9795	69,15
	30	0,9795	68,47	0,9737	71,48
	40	0,9896	72,31	0,9592	70,75
	50	0,9970	74,75	0,8930	65,70
	60	0,9970	73,83	0,8291	60,61
	70	0,9737	71,01	0,8291	60,47
	80	0,9440	67,00	0,5995	61,14
	90	0,7857	69,05	0,0000	-

4.4.5 ó Biodiesel metílico e etílico da manteiga de murumuru

A figura 40 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico da manteiga de murumuru em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 30 mostra os valores da energia de ativação (Ea) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 53,28 a 72,47 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 65,01 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de 39,93 a 49,22 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 46,23 kJ.mol⁻¹. Para o biodiesel etílico, em atmosfera inerte, a energia de ativação variou de 58,68 a 165,98 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 121,12 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, para 90% de conversão, o valor da energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel etílico foi desconsiderado pois apresentou coeficiente de correlação de 0,0385, conforme mostrado na tabela 30. Sendo assim, a energia de ativação para o biodiesel etílico variou de 55,56 a 76,89 kJ.mol⁻¹, com valor

e-se dizer que, em ambas as atmosferas, o biodiesel etílico e o biodiesel metílico, confirmando os resultados obtidos por

análise termogravimétrica.

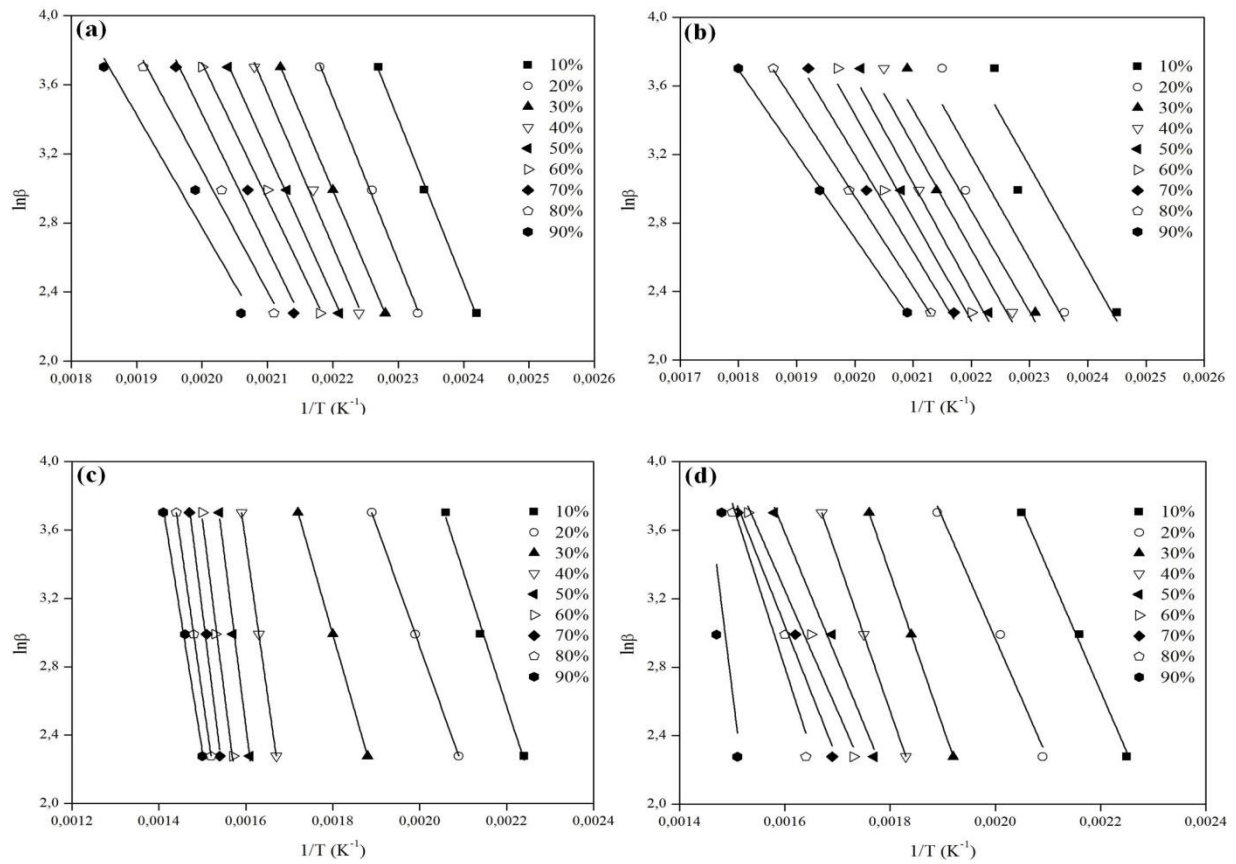


FIGURA 40: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico da manteiga de murumuru em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico da manteiga de murumuru em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa para a decomposição da manteiga de murumuru.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,9970	72,47	0,7735	48,44
	20	0,9970	71,18	0,7735	48,32
	30	1,0000	70,67	0,8196	48,62
	40	0,9896	68,33	0,8711	49,22
	50	0,9977	66,95	0,9156	48,84
	60	0,9918	64,11	0,9401	47,19
	70	0,9676	60,95	0,9737	44,35
	80	0,9737	57,17	0,9991	41,18
	90	0,9286	53,28	0,9992	39,93
Etílico	10	0,9865	62,34	0,9934	57,75
	20	0,9865	58,68	0,9737	55,56
	30	0,9865	72,68	1,0000	69,76
	40	1,0000	136,52	1,0000	71,44
	50	0,9918	156,84	0,9835	56,66
	60	0,9918	165,98	0,9737	56,07
	70	1,0000	160,36	0,9676	62,60
	80	1,0000	147,97	0,8846	76,89
	90	1,0000	128,73	0,0385	-

4.4.6 ó Biodiesel metílico e etílico do óleo de pracaxi

A figura 41 apresenta os gráficos das regressões lineares de $\ln(\beta) \times 1/T$ obtidos para os biodieseis metílico e etílico do óleo de pracaxi em atmosferas inerte e oxidante. A tabela 31 mostra os valores da energia de ativação (Ea) obtidos a partir da inclinação de cada reta bem como o seu coeficiente de correlação.

A energia de ativação para a decomposição térmica do biodiesel metílico em atmosfera inerte variou de 78,79 a 163,60 kJ.mol⁻¹, apresentando valor médio de 114,77 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, somente foram considerados válidos valores de energia de ativação para 60, 70 e 90% de conversão, uma vez que para os demais graus de conversão, os coeficientes de correlação foram muito baixo, conforme mostrado na tabela 31. Sendo assim, a energia de ativação para o biodiesel metílico variou de 51,85 a 65,79 KJ.mol⁻¹, com valor médio de 61,11 kJ.mol⁻¹. Para o biodiesel etílico, em atmosfera inerte, a energia de ativação variou de 80,74 a 172,79 kJ.mol⁻¹, com valor médio de 112,23 kJ.mol⁻¹. Em atmosfera oxidante, ela variou de

... médio de $73,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Portanto, pode-se dizer que, em atmosfera oxidante e etílico apresentaram a mesma estabilidade, enquanto que em atmosfera oxidante, o biodiesel etílico foi mais estável termicamente.

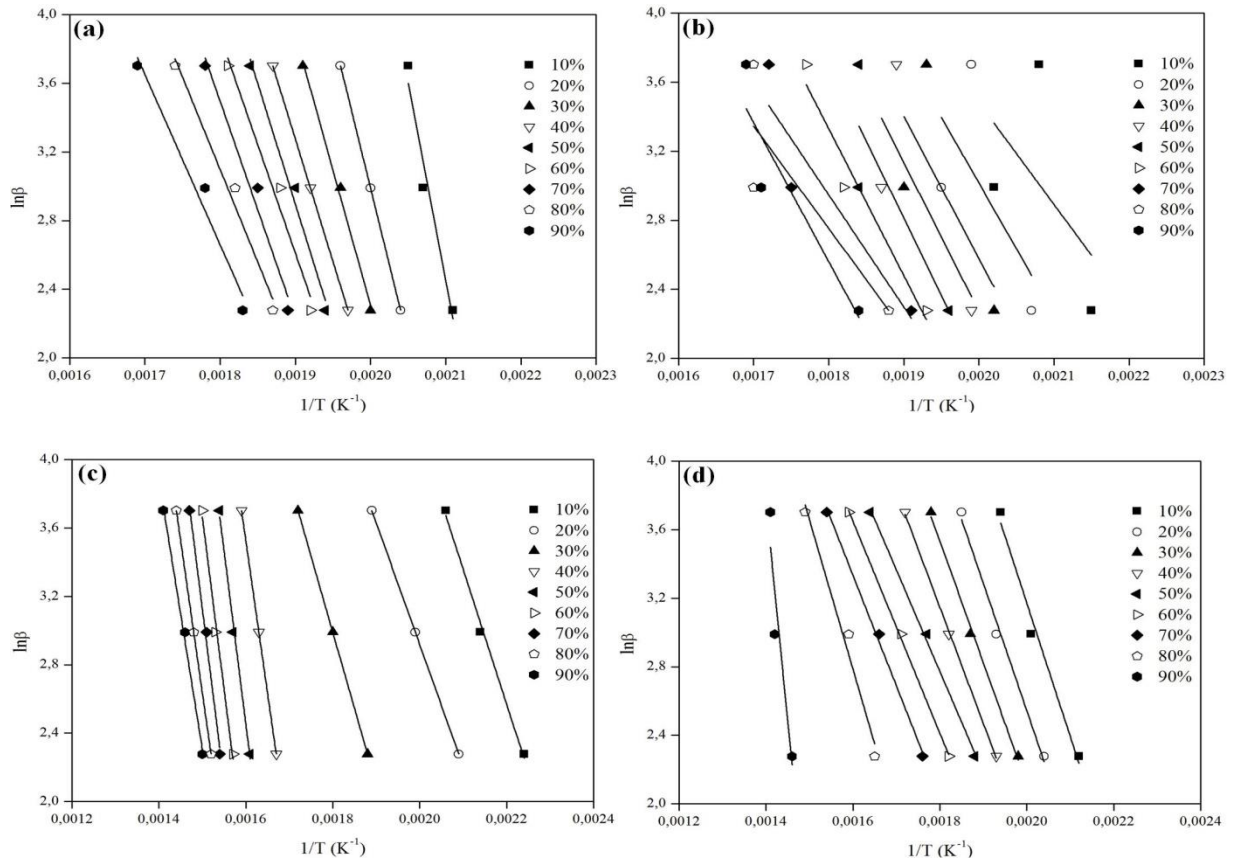


FIGURA 41: Regressão linear através do método de Ozawa para o biodiesel metílico do óleo de pracaxi em atmosferas (a) inerte e (b) oxidante e para o biodiesel etílico do óleo de pracaxi em atmosferas (c) inerte e (d) oxidante.

coeficiente de correlação obtidos pelo método de Ozawa
óleo de pracaxi.

Biodiesel	Conversão (%)	Atmosfera inerte		Atmosfera oxidante	
		R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Metílico	10	0,9286	163,60	0,0000	45,39
	20	1,0000	140,04	0,0000	60,61
	30	0,9918	127,60	0,0385	67,18
	40	1,0000	121,34	0,2097	70,65
	50	0,9737	113,23	0,5000	73,73
	60	0,9516	104,60	0,9105	65,68
	70	0,9516	96,84	0,7300	51,85
	80	0,9651	86,93	0,5000	48,59
	90	0,9470	78,79	0,6960	65,79
Etílico	10	0,7419	86,12	0,9985	60,30
	20	0,8462	85,89	0,9954	59,84
	30	0,9060	83,09	0,9987	57,76
	40	0,9651	80,74	0,9945	54,60
	50	0,9470	81,12	0,9592	46,87
	60	0,7857	99,67	0,7857	47,53
	70	0,7419	155,04	0,9676	51,91
	80	0,9286	172,79	0,9835	66,35
	90	0,9865	165,59	0,9934	212,06

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Por tratar-se de amostras de óleo e gorduras vegetais refinados, todas apresentaram excelentes propriedades físico-químicas e foram consideradas adequadas para a produção de biodiesel via reação de transesterificação alcalina.
- Entre os óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas, o óleo de andiroba foi o que apresentou o maior valor para a capacidade calorífica, determinado por DSC, dentro da faixa de temperatura especificada.
- Esse elevado valor de capacidade calorífica obtido para o óleo de andiroba foi atribuído ao alto teor de ácidos graxos saturados com comprimento de cadeia carbônica contendo 18 ou mais átomos de carbono em sua composição.
- As propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel metílico apresentaram-se consistentes com os valores especificados pela Resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (RANP 45/14).
- O biodiesel metílico de pracaxi foi o que apresentou valores de capacidade calorífica mais elevados, determinados por DSC, dentro da faixa de temperatura estudada, e isso foi associado ao elevado teor de ésteres metílicos com comprimento de cadeia contendo 20 ou mais átomos de carbono presente em sua composição.
- Os biodieseis etílicos de buriti, andiroba e pracaxi apresentaram os maiores valores de capacidade calorífica, determinados por DSC, o que foi relacionado aos elevados teores de oleato de metila e etila presente nesses biodieseis.
- Os valores de capacidade calorífica para os biodieseis metílicos e etílicos obtidos por esse método variaram de acordo com o teor de ésteres metílicos e etílicos com comprimento de cadeia contendo 18 ou mais átomos de carbono presente em cada biodiesel, ou seja, quanto maior este teor, maior o valor da capacidade calorífica.

capacidade calorífica obtidos para os biodieseis metílico e etílico, maracujá e pracaxi e da manteiga de murumuru, determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos, foram considerados satisfatórios, dentro do intervalo de temperatura, pois mostraram desvios relativos menores ou iguais a 15%, e apresentaram coeficientes de correlação que variaram de 0,8617 a 0,9947.

- Para os biodieseis metílico e etílico do óleo de castanha, todos os valores de capacidade calorífica determinados por DSC e pelo método de contribuição de grupos, dentro da faixa de temperatura estudada, foram considerados insatisfatórios, pois apresentaram desvios relativos superiores a 15%.
- Os dados representativos das análises termogravimétricas mostraram que os óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas apresentaram-se estáveis na faixa de temperatura de 110 a 220°C, em atmosfera inerte. Em atmosfera oxidante, foram termicamente estáveis de 130 a 165°C.
- Os dados representativos das análises termogravimétricas mostraram que os biodieseis metílicos dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas apresentaram-se estáveis na faixa de temperatura de 40 a 110°C, em atmosfera inerte, e de 30 a 100°C, em atmosfera oxidante.
- Os dados representativos das análises termogravimétricas mostraram que os biodieseis etílicos dos óleos e gordura das espécies oleaginosas estudadas apresentaram-se estáveis na faixa de temperatura de 55 a 100°C, em atmosfera inerte, e de 40 a 115°C, em atmosfera oxidante.
- Todas as amostras de biodiesel metílico e etílico aqui sintetizadas degradaram-se em temperaturas inferiores a 150°C, o que representa elevada volatilidade, uma característica muito importante para a sua aplicação nos motores a diesel.
- O estudo cinético da decomposição térmica dos biodieseis metílicos encontraram valores de energia de ativação que variaram de 65,01 a 114,77 kJ.mol⁻¹, em atmosfera inerte, e de 46,23 a 78,06 kJ.mol⁻¹, em atmosfera oxidante, demonstrando que os biodieseis foram mais suscetíveis a degradação térmica em atmosfera rica em oxigênio, o que já era esperado.

cinética de decomposição térmica encontrou valores de 3,04 a 124,93 kJ.mol⁻¹, em atmosfera inerte, e de 63,34 a 89,29 kJ.mol⁻¹, em atmosfera oxidante, ratificando o que fora observado para os biodieseis metílicos.

- De um modo geral, os resultados do estudo cinético da decomposição térmica mostraram que os biodieseis etílicos foram mais estáveis que os biodieseis metílicos.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

ABOLLÉ, A., LOUKOU, K., HENRI, P., The density and cloud point of diesel oil mixtures with the straight vegetable oils (SVO): Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower. **Biomass and Bioenergy** 33 (2009), 1653-1659.

Amazon Oil Industry. http://www.amazonoil.com.br/rain_forest_products.htm [Acessado em 18/06/2015].

ATABANI, A. E., SILITONGA, A. S., BADRUDDIN, I. A., MAHLIA, T. M. I., MASJUKI, H. H., MEKHILEF, S., A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16 (2012), 2070-2093.

BATISTA, A. C. F., SILVA, T. A., VIEIRA, A. T., A brief discussion of general aspects of biodiesel production. **Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities Research Medium** 3 (2012), 80-89.

BORGES, K. A., BATISTA, A. C. F., RODRIGUES, H. S., TERRONES, M. H., VIEIRA, A. T., DE OLIVEIRA, M. F., Production of methyl and ethyl biodiesel fuel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Chemistry and Technology of Fuels and Oils** 48 (2012) 2, 83-89.

BORGES, K. A., SQUISSATO, A. L., SANTOS, D. Q., NETO, W. B., BATISTA, A. C. F., SILVA, T. A., VIEIRA, A. T., OLIVEIRA, M. F., HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G., Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. **Energy** 67 (2014), 569-574.

CADENA, T., PRADA, F., PEREA, A., ROMERO, H. M., Lipase activity, mesocarp oil content, and iodine value in oil palm fruits of *Elaeis guineensis*, *Elaeis oleifera*, and the interspecific hybrid O×G (*E. oleifera* × *E. guineensis*). **Journal of the Science of Food and Agriculture** 92 (2012), 674-680.

CERIANI, R., GANI, R., MEIRELLES, A. J. A., Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria** 283 (2009), 49-55.

A., SILVA, F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES Jr.,
Characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and
Sustainable Energy Reviews** 11 (2007), 964-975.

CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES Jr., V. J., BEZERRA, A. F., SILVA, M. C. D., SANTOS,
I. M. G., SILVA, F. C., SOUZA, A. G., Dynamic kinetic calculation of castor oil biodiesel.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 87 (2007) 3, 865-869.

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P., Produção de
biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em
frituras. **Química Nova** 23 (2000), 531-537.

DANTAS, M. B., CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES Jr., V. J., SANTOS, N. A.,
ROSENHAIM, R., MARQUES, A. L. B., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G., Thermal and
kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. **Journal of Thermal
Analysis and Calorimetry** 87 (2007) 3, 835-839.

DEMIRBAS, A., Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel
fuels. **Fuel** 87 (2008), 1743-1748.

de MOURA BELL, J. M. L. N., MAURER, D., YAO, L., WANG, T., JUNG, S., JOHNSON, L.
A., Characteristics of oil and skim in enzyme-assisted aqueous extraction of soybeans. **Journal
of the American Oil Chemists Society** 90 (2013), 1079-1088.

DE OLIVEIRA, M. F., VIEIRA, A. T., BATISTA, A. C. F., RODRIGUES, H. S.,
STRADIOTTO, N. R., A simple and fast method for the production and characterization of
methyl and ethyl biodiesels from tucum oil via an alkaline route. **Journal of Biomedicine
and Biotechnology** 2011 (2011), 1-4.

FALADE, O. S., ADEKUNLE, A. S., ADEROGBA, M. A., ATANDA, S. O., HARWOOD, C.,
ADEWUSI, S. R., Physicochemical properties, total phenol and tocopherol of some *Acacia* seed
oils. **Journal of the Science of Food and Agriculture** 88 (2008), 263-268.

, D. S., PORTELA, F. M., ASSUNÇÃO, R. M. N., G. H., Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel** 97 (2012), 658-661.

FRANCO, Z., NGUYEN, Q. D., Flow properties of vegetable oil/diesel fuel blends. **Fuel** 90 (2011), 838-843.

FREIRE, L. M. S., BICUDO, T. C., ROSENHAIM, R., SINFRÔNIO, F. S. M., BOTELHO, J. R., CARVALHO FILHO, J. R., SANTOS, I. M. G., FERNANDES Jr., V. J., ANTONIOSI FILHO, N. R., SOUZA, A. G., Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 96 (2009), 1029-1033.

FREIRE, L. M. S., FILHO, J. R. C., MOURA, C. V. R., SOLEDADE, L. E. B., STRAGEVITCH, L., CORDEIRO, A. M. T. M., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G., Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel** 95 (2012), 126-130.

GHANEI, R., MORADI, G. R., TAHERPOURKALANTARI, R., ARJMANDZADEH, E., Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. **Fuel Processing Technology** 92 (2011), 1593-1598.

GOPINATH, A., PUHAN, S., NAGARAJAN, G., Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **Renewable Energy** 34 (2009), 1806-1811.

HOEKMAN, S. K., BROCH, A., ROBBINS, C., CENICEROS, E., NATARAJAN, M., Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16 (2012), 143-169.

IJEOMA, K. H., PRISCA, U. I., Characterization of the chemical properties of some selected refined vegetable oils commonly sold in Nigeria. **British Journal of Applied Science and Technology** 5 (2015) 6, 538-546.

EPOTE, V., GROSSO, N. R., GAYOL, M. F., Chemical beans prepared in different vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society** 89 (2012), 1699-1711.

KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., ODZENIAK, D., Specific heats of some oils and a fat. **Thermochimica Acta** 191 (1991), 41-45.

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

KUSELMAN, I., KARDASH-STROCHKOVA, E., TURØYAN, Y. I., Uncertainty and other metrological parameters of peroxide value determination in vegetable oils. **Accreditation and Quality Assurance** 7 (2012), 13-18.

LATIF, S., ANWAR, F., Effect of aqueous enzymatic processes on sunflower oil quality. **Journal of the American Oil Chemists Society** 86 (2009), 393-400.

LEUNG, D. Y. C., WU, X., LEUNG, M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy** 87 (2010), 1083-1095.

LI, H., FAN, Y., LI, J., TANG, L., HU, J., DENG, Z., Evaluating and predicting the oxidative stability of vegetable oils with different fatty acid compositions. **Journal of Food Science** 78 (2013) 4, 633-641.

LIMA, R. P., Hidrogenação do óleo de soja utilizando Ni/MCM-41 como catalisador. **Dissertação de Mestrado**, UFPA, 2002.

LØBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., DA CRUZ, R. S., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova** 32 (2009) 6, 1596-1608.

MANZOOR, M., ANWAR, F., IQBAL, T., BHANGER, M. I., Physico-chemical characterization of *Moringa concanensis* seeds and seed Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society** 84 (2007), 413-419.

GIDEN, L. V., DUNN, M. L., Oxidative stability of vegetable oils with added antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society** 85 (2008), 771-776.

MORAD, N. A., KAMAL, A. A. M., PANAU, F., YEW, T. W., Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists Society** 77 (2000), 1001-1005.

PARDAUIL, J. J. R., SOUZA, L. K. C., MOLFETTA, F. A., ZAMIAN, J. R., DA ROCHA FILHO, G. N., DA COSTA, C. E. F., Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology** 102 (2011), 5873-5877.

PEREIRA, A. F. C., Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis. **Dissertação de Mestrado**, UFPB, 2007.

PESCE, C., **Oleaginosas da Amazônia**, 2 edição, revista e atualizada, Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural, 2009.

PINTO, R. R., Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial. **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP, 2011.

QI, D. H., BAE, C., FENG, Y. M., JIA, C. C., BIAN, Y. Z., Preparation, characterization, engine combustion and emission characteristics of rapeseed oil based hybrid fuels. **Renewable Energy** 60 (2013), 98-106.

SANTOS, J. C. O., SANTOS, M. G. O., DANTAS, J. P., CONCEIÇÃO, M. M., ATHAIDE-FILHO, P. F., SOUZA, A. G., Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 79 (2005), 2836287.

SANTOS, R. C. R., VIEIRA, R. B., VALENTINI, A., Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. **Microchemical Journal** 109 (2013), 46-50.

I. N., VIEIRA, A. T., DE OLIVEIRA, M. F., BATISTA, A. S. M., and M. A. S. M. (2014). Biodiesel from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): production and thermogravimetric studies. **Fuel** 136 (2014), 10-18.

THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**, 6^a Edição, 2012.

TOSCANO, G., RIVA, G., PEDRETTI, E. F., DUCA, D., Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy** 46 (2012) 511-516.

WALIA, M., RAWAT, K., BHUSHAN, S., PADWAD, Y. S., SINGH, B., Fatty acid composition, physicochemical properties, antioxidant and cytotoxic activity of apple seed oil obtained from apple pomace. **Journal of the Science of Food and Agriculture** 94 (2014), 929-934.

XU, B., ZHANG, M., XING, C., MOTHIBE, K. J., ZHU, C., Composition, characterisation and analysis of seed oil of *Suaeda salsa* L. **International Journal of Food Science and Technology** 48 (2013), 879-885.