

**UNIVERSIDADE DE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**

Wilson Espindola Passos

**Caracterização espectroscópica e estudo da  
degradação térmica do biodiesel produzido a partir  
dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AMBIENTAL**

**DOURADOS/MS**

**MARÇO/2015**

**Wilson Espindola Passos**

**Caracterização espectroscópica e estudo da  
degradação térmica do biodiesel produzido a partir  
dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*)**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração Tecnologia ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rozanna Marques Muzzi

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima  
Caires

**DOURADOS/MS  
MARÇO/2015**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

P289c	<p>Passos, Wilson Espindola. Caracterização espectroscópica e estudo da degradação térmica do biodiesel produzido a partir dos óleos de macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>). / Wilson Espindola Passos. – Dourados, MS : UFGD, 2015. 60f.</p> <p>Orientador: Profa. Dra. Rozanna Marques Muzzi. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Biodiesel. 2. Macaúba. 3. Espectroscopia molecular. I. Título.</p> <p>CDD – 662.669</p>
-------	---

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**



## Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “**Caracterização espectroscópica e estudo da termodegradação do biodiesel da Macaúba (*Acrocomia aculeata*)**”, de autoria de **Wilson Espíndola Passos**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rozanna Marques Muzzi  
Presidente da banca examinadora

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Andréa Lima Cardoso  
Membro Examinador (UEMS)

---

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 17 de Março de 2015.

## **Agradecimentos**

A minha mãe Sônia Ferreira Espindola Passos e meu pai Nilson Lima Passos. Vocês que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que eu seguisse por ele sem medo e cheio de esperança, vocês se doaram inteiros e muitas vezes renunciaram aos seus sonhos, para que eu pudesse realizar o meu. Agradeço por todo carinho, amor, incentivo, apoio e compreensão durante esse período de graduação, amo vocês!

Aos meus irmãos Bruno Espindola Passos e Natalia Espindola Passos pelos vários momentos de alegria. A minha tia Cleir Ferreira Espindola e minha prima Ana Claudia Espindola Rodrigues pelo apoio incentivo em todos os momentos. A minha avó Nadirce Ferreira A minha namorada Fernanda Brioli que sempre me apoio e me incentivo aos estudos, te amo.

A professora Rozanna Marques Muzzi por me orientar nesse trabalho, por todos os ensinamentos científicos e também pela amizade. Ao professor Anderson Rodrigues Lima Caires por co-orientar-me neste trabalho, por todas as discussões sobre o trabalho e também pela amizade. De modo geral a todos os professores do programa de ciência e tecnologia ambiental que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação.

Aos amigos e colegas de sala Flávio Santana Michels, Tihago Gelson, Rafael Gallo, Maydla, Neymar, pela amizade e várias horas de bons estudos e conversas.

A todo o grupo de colegas das engenharias civil/ mecânica da Unigran, por toda ajuda e incentivo nesse período.

Muito Obrigado!

## **Dedicatória**

*Dedico este trabalho a minha família.*

## RESUMO

O Presente trabalho objetivou estudar a degradação dos biodieseis produzidos a partir dos óleos (castanha e polpa) do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*) e suas respectivas blendas. Os biodieseis foram produzidos a partir de uma reação de transesterificação. A degradação forçada das amostras de biodiesel foi feita em estufa a uma temperatura de 110°C. O tempo total da degradação foi de 48 horas, com coleta de amostras em um intervalo de 2 horas durante as 24 primeiras horas. Por conseguinte, foi coletada uma amostra com 36 e outra com 48 horas. Após a degradação, os espectros de absorção UV-Vis e de fluorescência molecular das amostras foram coletados. Foi analisada a variação das intensidades de absorção em 230 e 270 nm para ambos biodieseis e em 445nm no biodiesel da polpa. No que tange à fluorescência, foi monitorada a variação da intensidade em 320 e 510nm para ambos os biodieseis. O índice de acidez foi monitorado em função do tempo de degradação. As blendas de biodiesel (polpa/castanha) estudadas foram nas concentrações de 25, 50 e 75% (m/m), tais blendas foram submetidas à degradação e, por conseguinte foi feita a caracterização ótica. Os resultados mostram um aumento nos valores das intensidades em 230 e 270nm como resultados da geração de compostos primários e secundários oriundos durante o processo de termodegradação. A intensidade de emissão em 320nm sofre uma diminuição em função do tempo de degradação, enquanto que a intensidade de emissão em 510 apresenta um aumento na intensidade de emissão durante o estágio inicial da degradação, depois de algumas horas, há uma diminuição em sua intensidade de fluorescência. Adicionalmente, foi possível observar um aumento no índice de acidez em função do tempo de termodegradação das amostras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel; Macaúba; Espectroscopia Molecular.

## ABSTRACT

The present study investigated the degradation of biodiesels produced from oils (brown and pulp) Fruit macaúba (*Acrocomia aculeata*) and their blends. The biodiesels were produced from a transesterification reaction. Forced degradation of biodiesel samples was done in an oven at 110 ° C. Total degradation time was 48 hours, with sampling at an interval of 2 hours during the first 24 hours. Consequently, a sample 36 and another 48 hours was collected. After degradation, UV-Vis spectra of molecular absorption and fluorescence of the samples were collected. The variation of the absorption intensities at 230 and 270 nm for both biodiesels and biodiesel 445nm in the pulp was analyzed. Regarding the fluorescence, the change in intensity was monitored at 320 and 510nm for both biodiesels. The acid value was monitored as a function of degradation time. Biodiesel blends (pulp / brown) were studied at concentrations of 25, 50 and 75% (m/m), such blends were subjected to degradation and therefore the optical characterization was performed. The results show an increase in the values of the intensities at 230 and 270nm as a result of the generation of primary and secondary compounds derived during the thermodegradation process. The emission intensity at 320 nm is decreased as a function of degradation time, while the emission intensity at 510 shows an increase in emission intensity during the initial stage of degradation, after a few hours, there is a decrease in its intensity fluorescence. Additionally, it was possible to observe an increase in the acid value as a function of time of samples thermodegradation.

**KEY-WORDS:** Biodiesel ; Macaúba ; Molecular spectroscopy.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Geral.....	12
2.2 Específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 O Biodiesel.....	13
3.2 Reação de transesterificação.....	14
3.3 Macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ).....	15
3.4 Degradação oxidativa do Biodiesel.....	17
3.5 Índice de acidez.....	18
3.6 Espectroscopias de absorção molecular Uv-Vis e a fluorescência molecular.....	18
4 METODOLOGIA.....	21
4.1 extração do óleo.....	21
4.2 Biodiesel: reação de transesterificação.....	21
4.3 Degradação do biodiesel.....	22
4.4 Determinação do Índice de acidez.....	23
4.5 A espectroscopia molecular.....	24
5 Resultados e discussões.....	25
5.1 Índice de acidez.....	25
5.2 Absorção Uv-vis.....	28
5.3 Fluorescência.....	35
6 Conclusões.....	46
Referências.....	48
Anexos.....	50
Espectros Absorção UV-vis.....	50
Espectros Fluorescência.....	55

## 1 INTRODUÇÃO

Existe uma demanda mundial por fontes de energia renováveis visando uma exploração coerente dos recursos naturais. A maior parte da energia primária produzida no planeta é fornecida pelos combustíveis fósseis, que é um dos grandes responsáveis pela emissão de gases de poluentes na atmosfera [1]. Diante disso, vários países têm desenvolvido tecnologias que possibilitem utilizar fontes renováveis de energia.

O biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido a partir de uma reação de transesterificação de qualquer triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador [2;3]. Ele é um combustível renovável e biodegradável. A fonte de matéria prima para tal combustível são as oleaginosas, os óleos podem ser de origem vegetal ou animal.

O Brasil se apresenta com condições favoráveis para a produção de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, pois possui produção extensiva de grãos oleaginosos, além da possibilidade de explorar sistemas florestais ricos em espécies potencialmente produtoras de frutos oleaginosos.

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil tem um forte apelo ambiental, pois é sabido que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa. Nessa perspectiva, os biocombustíveis podem substituir o diesel em motores a combustão sem que se necessite de alterações. Eles são provenientes de fontes renováveis. Além disso, a produção e a queima não contribuem para o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) na atmosfera, pois existe um balanço de massa entre a emissão de gases dos motores e a absorção deles pelas plantas (oleaginosas) que fornecem a matéria prima [3].

Há uma série de óleos e gorduras apontadas como candidatas para a produção do biodiesel e a Macaúba é uma planta, típica do estado do Mato Grosso do Sul, que possui um grande potencial oleaginoso, sendo possível extrair de seu fruto dois óleos diferentes: um da polpa e outro da castanha. Os óleos da polpa e da castanha possuem características singulares tanto na sua composição de ácidos graxos quanto na presença de compostos secundários como  $\alpha$ -tocoferol e  $\beta$ -caroteno. Esses óleos podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis [4].

A sensibilidade do biodiesel à oxidação é um aspecto relevante a ser considerado em caso de comercialização. Esses ésteres, quando expostos a situações como calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, sofrem formação de radicais livres, combinações desses radicais com oxigênio, formação e clivagem de peróxidos e, por conseguinte, a liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos ou polímeros. Esses produtos ocasionam a corrosão de peças do motor e geração de depósitos causando obstrução nos filtros e no sistema de injeção. Portanto quanto menos sujeito à oxidação, melhor a qualidade do biodiesel no decorrer do seu ciclo útil [5].

As técnicas de espectroscopia molecular têm sido aplicadas para o estudo e caracterização de óleos e biodieseis. A espectroscopia molecular tem uma alta potencialidade analítica que fornece várias informações sobre o material estudado, se tornando, assim, um conjunto de técnicas promissoras para o estudo da degradação do biodiesel, como, por exemplo, a estrutura molecular, a presença ou não de antioxidantes e a degradação oxidativa dos ésteres de ácidos graxos componentes. Quando o biodiesel sofre a oxidação, ele tem sua estrutura molecular alterada e tal alteração pode ser verificada via espectroscopia [6; 7].

A estabilidade oxidativa do biodiesel é medida por meio de método padrão utilizando equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos os métodos Rancimat® e o PetroOXY. Tal medida expressa o período de tempo requerido para alcançar o ponto no qual o grau de oxidação do biodiesel aumente de forma abrupta. O Rancimat® é o método oficial usado pela norma EN 14112 para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação [8].

Diante disso, este estudo apresenta a caracterização ótica dos biodieseis produzidos a partir dos óleos da macaúba e o uso das técnicas de fluorescência molecular e de absorção Uv-Vis no estudo da sua termodegradação. Foram estudados também os efeitos das blindas destes biodieseis, que foram preparadas em diferentes proporções, na resistência à oxidação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Estudar a degradação do biodiesel dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*) por meio da espectroscopia molecular.

### **2.2 Específicos**

- produzir os biodieseis dos óleos da macaúba (polpa e castanha);
- realizar a degradação induzida por calor e ar dos biodieseis da macaúba;
- estudar a degradação das blendas dos biodieseis dos óleos macaúba;
- empregar as técnicas de espectroscopia molecular: absorção UV-Visível e fluorescência molecular, no estudo da degradação térmica dos biodieseis.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Biodiesel

O uso de óleo vegetal como combustível surgiu ainda em 1900, quando Rudolf Diesel elaborou um protótipo de motor na Feira Mundial de Paris no qual era utilizado óleo de amendoim como combustível. Este motor de combustão interna, que levou seu nome, podia ser alimentado por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe. Porém, na época, a grande oferta de petróleo e o preço acessível fizeram com que o petróleo filtrado se tornasse o combustível preferido. [9]

Apesar de seu valor inicial atrativo, entre 1939 e 1945, período da segunda Guerra Mundial, houve falta de petróleo e aumento no valor dos combustíveis de seus derivados. Este fato instigou uma busca por fontes alternativas de combustíveis para substituir o petróleo [10]. Uma opção usada para substituição do petróleo foi o óleo vegetal como combustível. Diversos países como China, Índia e Bélgica utilizaram o óleo vegetal puro como combustível, porém começaram a surgir problemas nessa prática. Por exemplo, a alta viscosidade do óleo não propiciava uma boa combustão, portanto, não havia a injeção adequada nos motores. Isso gerava depósitos de carbono nos cilindros e nos próprios injetores, exigindo uma manutenção constante [11].

O esforço voltado para solucionar tais problemas levou ao uso da reação de transesterificação. O cientista belga G. Chavanne patenteou o processo de transesterificação em 1937 [11;12]. Entretanto, o desenvolvimento desses combustíveis derivados de óleos vegetais foi praticamente esquecido logo que se restabeleceu o fornecimento de petróleo. Aliada ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e à preocupação com a poluição do meio ambiente juntamente com as crises no mercado de energia, surge uma grande mobilização da comunidade científica para a pesquisa sobre os combustíveis provenientes de fontes renováveis [12].

O biodiesel é obtido a partir da conversão de óleos vegetais ou até gorduras animais em ésteres metílicos ou etílicos, por meio da reação de transesterificação. Ele pode ser definido como um combustível alternativo composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de fontes renováveis [13;14]

No Brasil, o governo federal no final dos anos 90 iniciou especulações sobre o uso do biodiesel para substituir o diesel de petróleo. Foram feitos diversos estudos por comissões interministeriais em conjunto com universidades. Assim, a portaria nº 702 de 30 de outubro de 2002 do Ministério da Ciência e Tecnologia estabeleceu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, com o objetivo de gerar desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais obtidos por meio da reação de transesterificação. Esse programa se tornou oficial com a lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 [8].

Em 2010, todo diesel comercializado no Brasil tinha adição de no mínimo 5% de biodiesel. Esse percentual de adição de biodiesel foi estabelecido pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009. Já em novembro de 2014 essa adição de biodiesel aumentou para 7%. O Brasil, hoje, é um grande produtor de biodiesel e essa tendência está em ritmo crescente [8].

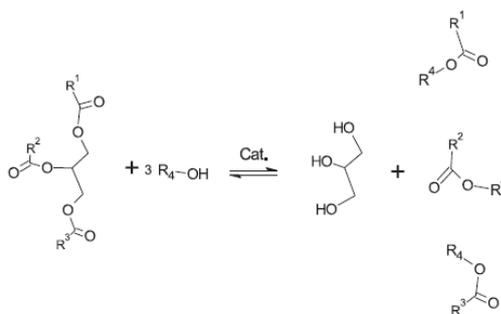
Um fato extremamente importante sobre a produção do biodiesel é o desenvolvimento social e econômico, uma vez que a sua utilização reduz a quantidade de diesel importado e demanda maiores investimentos na agricultura, gerando mais empregos e desenvolvimento na agricultura [12; 15].

### **3.2 Reação de transesterificação**

Os constituintes predominantes dos óleos vegetais de modo geral são os triglicerídeos (que também são chamados de triacilgliceróis ou triacilglicerídeos). Estes são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, que são oriundos dos processos de extração dos óleos, como os fosfolípidos, esteróis e tocoferóis. Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, entretanto, outros ácidos graxos com menor ou maior número de átomos de carbono ou ainda contendo a função álcool também podem ser encontrados em vários óleos e gorduras [16].

A reação química transesterificação é o processo comumente utilizado para a produção de biodiesel (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro por meio da

troca dos grupos alcóxidos) dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol [13;16].



**Figura 1:** reação de transesterificação de triglicerídeos [4].

A transesterificação é uma reação reversível, porém, o glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, o que reduz fortemente a extensão da reação reversa. Tal imiscibilidade do glicerol no biodiesel favorece o rendimento da reação, contudo, a possibilidade de formação de emulsões estáveis, em certos casos, pode exigir um longo período de repouso para separação das fases de biodiesel e glicerol [17].

Em relação aos catalisadores utilizados, as bases alcalinas ou metais alcalinos são mais eficientes mostrando um alto rendimento quando empregados na transesterificação. Essas bases alcalinas podem gerar alcóxidos na reação com álcoois, levando a reações com rendimentos de até 98%. No entanto, esses catalisadores possuem uma maior sensibilidade à presença de água [14].

Pode-se utilizar os hidróxidos de sódio e de potássio: mesmo eles se mostrando menos ativos em relação aos alcóxidos alcalinos, apresentam rendimentos satisfatórios, além de possuírem menor custo financeiro, esses fatos tornam tais catalisadores abundantemente utilizados na reação de transesterificação [18].

### 3.3 Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A palmeira (*Acrocomia aculeata*) pode ser encontrada em vários estados brasileiros, mas também há registros de ocorrência dela em países como México e Argentina. Minas

Gerais é o estado com maior concentração dessa espécie. Além do nome macaúba, ela também é conhecida como bocaiúva, mocajá ou macujá. Os dois últimos são nomes predominantes nos estados do Amazonas e Pará. Elas são robustas de estipes eretos que podem medir até 20 metros de altura e se desenvolvem bem nos solos de cerrado, sendo uma árvore bastante resistente: brota mesmo depois de queimadas [19].

Essa palmeira dificilmente é atacada por pragas e doenças, além de suportar grandes variações climáticas. A sua frutificação ocorre geralmente após quatro anos, dependendo das condições de adubação do solo. Ela pode apresentar uma alta produtividade agrícola, atingindo até 150 kg de frutos por safra. Na área de um hectare, podem ser plantadas em torno de 200 palmeiras. Sendo assim, a produtividade de frutos pode chegar a 30 toneladas por hectare por ano [20].

A época de colheita sofre uma variação de acordo com as diversidades climáticas de cada região. É uma planta de grande potencial econômico, pois pode ser inteiramente aproveitada. A sua principal utilidade econômica está no aproveitamento dos óleos extraídos de seus frutos, que possuem grande variedade de aplicações nos setores industrial e de energia. Além disso, a palmeira fornece também palmito que é retirado do broto terminal [21].

O fruto maduro da macaúba é uma dupla esfera ligeiramente achatada, com seu diâmetro variando de 3,0 a 6,0cm e possui uma casca externa dura de coloração marrom-amarelada, uma polpa amarela-forte fibrosa e oleosa e uma castanha interna rígida, que contém em seu interior uma amêndoa oleaginosa. Todas as partes do fruto possuem potencial econômico de aproveitamento [20; 21].

Essa palmeira apresenta potencial para produção do bicomcombustível, sendo possível extrair óleo tanto da polpa do fruto quanto da castanha. Cada óleo se apresenta com características bem particulares. Essa polpa do fruto da macaúba contém duas classes de antioxidantes naturais, os tocoferóis e os carotenos, especificamente o  $\alpha$ -tocoferol e o  $\beta$ -caroteno [4].

No processo de extração do óleo, esses antioxidantes são também extraídos, compondo o óleo, cuja coloração alaranjada é característica proveniente da presença de betacaroteno. No óleo extraído da castanha a coloração é bem distinta do óleo da polpa (transparente, incolor), predominando o alfa-tocoferol. Quando estes óleos são utilizados para a produção de biodiesel, esses antioxidantes naturais são preservados, continuando presentes no biocombustível.

### 3.4 Degradação oxidativa do Biodiesel

O biodiesel produzido para ser comercializado pode ser submetido a longos períodos de armazenagem sob condições inadequadas, como, por exemplo, incidência de luz ou temperaturas elevadas. Tais condições podem alterar suas características físico-químicas iniciais. Estas alterações podem ser determinadas a partir de diferentes técnicas analíticas, cada qual fornecendo informações específicas a respeito da qualidade do biodiesel, no dado momento [22].

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de maior importância para o monitoramento da qualidade do biodiesel, pois o uso dele degradado causará problemas operacionais nos motores à combustão, como entupimento do filtro de combustível, o que comprometerá o desempenho do motor. O biodiesel é mais suscetível ao processo de oxidação do que os combustíveis fósseis convencionais, isto porque ele é constituído, principalmente, por ésteres graxos, enquanto que os combustíveis fósseis têm como composição principal os hidrocarbonetos [5].

O processo degradativo oxidativo do biodiesel depende, principalmente, da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção. O fator de grande importância é o grau de insaturação dos ácidos graxos que o compõe o biodiesel. Os ácidos graxos com um alto teor de ésteres insaturados, por exemplo, o linoleato de metila (C18:2) e o linolenato de metila (C18:3) podem ser facilmente oxidados formando, assim, compostos de decomposição como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois. Os principais fatores que aceleram o processo de degradação do biodiesel são: a exposição ao ar, à luz, à umidade, ao calor ou a ambientes contaminados com metais [22].

As alterações no biodiesel ocasionadas pela oxidação fazem com que o índice de acidez dele se eleve, aumentando, então, a corrosividade do combustível, e, também, a viscosidade aumentando, conseqüentemente, a produção de compostos poliméricos indesejáveis, causando a formação de goma nos sistemas de injeção de combustível [22].

A avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel é feita por meio de testes de oxidação acelerada, dentre eles, o método do Rancimat é o oficial pela norma EN 14112. Ele é baseado na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher. Esse método consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10 L/h) a 110°C [14].

### **3.5 Índice de acidez**

As reações degradativas que ocorrem em biodieseis, muitas vezes, são acompanhadas da formação de ácidos graxos livres. Denomina-se “acidez” a porcentagem de ácidos graxos livres presentes em um biodiesel. O índice de acidez é definido como a massa, em mg, de hidróxido de sódio ou potássio, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. Na verdade, o resultado fornece uma ideia geral da acidez e não uma determinação específica do ácido. Assim, o índice de acidez se eleva com o aumento da deterioração do biodiesel, uma vez que mais ácidos graxos livres estão sendo formados [24].

A medida do índice de acidez é feita via titulação clássica, uma técnica há muito tempo empregada na área da química analítica. Nesta técnica, o analista detecta o ponto de viragem por meio da mudança de cor do indicador. Podem ser utilizados, também, sistemas eletroanalíticos para a identificação dos pontos de viragem, denominados tituladores potenciométricos, de forma que eletrodos identifiquem a quantidade de hidróxido de potássio utilizada, permitindo uma frequência analítica maior e análises mais precisa. Nas duas formas de medir o índice de acidez, é necessário do uso do hidróxido de potássio como reagente titulante, além de requerer quantidades significativas de amostras: cerca de dois gramas por análise [17].

O índice de acidez é um parâmetro utilizado para o monitoramento da qualidade dos biodieseis comercializados, visto que a ANP certifica que todo biodiesel comercializado não deve ter valor de índice de acidez maior que 0,5 mg KOH/g [8].

### **3.6 Espectroscopias de absorção molecular Uv-Vis e a fluorescência molecular**

As espectroscopias de absorção molecular ultravioleta-visível e a de fluorescência molecular vêm sendo utilizadas para estudo e caracterização óleos vegetais e biodieseis [25;27;28]. Tais técnicas possuem muitas vantagens quando comparadas com os métodos clássicos, por exemplo, menor consumo de reagentes, alta sensibilidade, baixos limites de detecção e quantificação, alta frequência analítica entre outras. No entanto, ainda não são empregadas como metodologias padrão de monitoramento da qualidade de óleos e biodieseis.

Um fator importante consiste no fato de que, biodieseis, quando sofrem oxidação, tendem a aumentar a capacidade de absorver a radiação eletromagnética em dois comprimentos de onda muito específicos em 232nm e 270nm [25]. Estes comprimentos de onda referem-se às transições eletrônicas dos elétrons dos orbitais ligantes para os orbitais antiligantes das duplas conjugadas e cetonas  $\alpha$ -insaturadas, formadas nos estágios inicial e final da degradação, respectivamente [26]. Assim, a espectroscopia de absorção molecular se mostra como uma ferramenta interessante do ponto de vista do monitoramento da qualidade de biodieseis, principalmente, pelo fato de existir dois comprimentos de onda bem definidos que absorvem radiação.

Da mesma maneira que ocorrem alterações no comportamento na absorção da luz por uma amostra de biodiesel durante o processo de degradação, é sabido, também, que ocorrem mudanças nas emissões da radiação. Esse efeito pode ser monitorado por meio da espectroscopia de fluorescência molecular [29].

As medidas de fluorescência molecular apresentam uma gama de formas a serem apresentadas. Uma das maneiras de explicitar tais dados é com gráficos tridimensionais que podem ser construídos, excitação-emissão-intensidade, estes são atribuídos como uma identidade característica de cada biodiesel. Dessa maneira, é possível caracterizar de forma bem eficaz o biodiesel, determinar contaminações, elementos químicos presentes entre outros.

Com tudo isso, fica evidente que as espectroscopias de absorção e fluorescência molecular apresentam-se como ferramentas interessantes na caracterização e no monitoramento da qualidade dos biodieseis.

Os biodieseis oriundos dos óleos extraídos da macaúba são ricos em tocoferóis e carotenoides. Estes compostos absorvem e emitem energia em comprimentos de ondas bem definidos. Por possuírem duplas ligações conjugadas, estes compostos reagem com os radicais formados durante o processo de degradação, impedindo que os ácidos graxos sejam degradados, por isso são chamados antioxidantes. No processo de degradação, as estruturas dos tocoferóis e dos carotenóides sofrem alterações, sendo possível observá-las a partir das espectroscopias de absorção e fluorescência molecular [27; 31].

O presente estudo aplica estas técnicas espectroscópicas com o intuito de avaliar o comportamento da interação da radiação eletromagnética em diferentes níveis com as amostras do biodiesel produzido com os óleos da Macaúba. Analisa, também, as blends do biodiesel proveniente do óleo da polpa com o biodiesel do óleo da amêndoa, averiguando a

influência dos seus compostos secundários, especificamente, os antioxidantes naturais, durante o processo de degradação térmica induzida.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 extração do óleo**

Os frutos da Macaúba foram coletados na região do Panambi, distrito da cidade de Dourados-MS, por apresentar grande ocorrência desta palmeira. Os cachos foram retirados com auxílio de um podador de árvores tipo “podão” e dispostos em sacos para o transporte até a Universidade. Em seguida, os frutos foram lavados para a retirada de sujeiras aderidas na casca e, então, armazenadas em sacos plásticos em freezer à -5°C até o momento da extração dos óleos.

Após a retirada da polpa da Macaúba, realizou-se a quebra das castanhas com martelo e morsa. Com as amostras de polpa e castanha, realizou-se a trituração em liquidificador. Duas porções de 250g, devidamente pesadas para cálculo do rendimento, foram submetidas à extração em dois extratores Soxhlet, por cerca de 4 horas e meia. Para cada extrator utilizou-se cerca de 500mL de hexano.

### **4.2 Biodiesel: reação de transesterificação**

Os biodieseis estudados foram obtidos via a transesterificação dos óleos da macaúba. Para tanto, foi seguida a seguinte reação: 90 g de óleo com 40 mL de metanol (P.A- Impex<sup>®</sup>) na presença 1,8 g de um catalisador (Hidróxido de Potássio P.A- ACS- Dinâmica<sup>®</sup>), sob agitação e aquecimento a 60 °C (chapa de aquecimento utilizada: Fisatom<sup>®</sup> – 752 A 230 V 60 Hz 650 w). Após o término da reação, a mistura reacional passou por processo de decantação para separar o biodiesel da glicerina. A fase contendo os ésteres de interesse foi lavada com água destilada e posteriormente secada com sulfato de magnésio anidro (P.A. - Dinâmica<sup>®</sup>), filtrada e concentrada em rotaevaporador a 55 °C (Fisatom<sup>®</sup> 803). As Figuras 2 e 3 ilustram os biodieseis produzidos no final de todo o processo.



**Figura 2:** Biodiesel produzido do óleo da castanha. **Figura 3:** Biodiesel produzido do óleo da polpa.

Para o estudo da estabilidade térmica das blendas, foram feitas três diferentes concentrações (massa/massa) do biodiesel do óleo da castanha em função do biodiesel do óleo da castanha. Sendo as concentrações de 25%, 50%, 75%. Assim, tem-se a seguinte denominação:

- B0: biodiesel óleo da castanha;
- B25: 25% de biodiesel do óleo da polpa e 75% do biodiesel do óleo da castanha;
- B50: 50% de biodiesel do óleo da polpa e 50% do biodiesel do óleo da castanha;
- B75: 75% de biodiesel do óleo da polpa e 25% do biodiesel do óleo da castanha;
- B100: Biodiesel do óleo da polpa.

Tais amostras foram submetidas à termodegradação, posteriormente foram feitas as análises óticas.

### 4.3 Degradação do biodiesel

Os biodieseis foram pesados em frascos âmbar, com aproximadamente 4,0 g de amostra em cada frasco, as quais foram submetidas a aquecimento em estufa com circulação de ar (Sterilifer<sup>®</sup> SXCR42) a 110 °C por 48 horas. Durante o processo da termodegradação foram retiradas alíquotas em 2 em 2 hora até o período de 24 horas, e após 24 horas, foram retiradas alíquotas em 36 e 48 horas. A Figura 4 ilustra as amostras em degradação. As

alíquotas das amostras foram armazenadas à temperatura próxima de -5 °C até o momento das análises.



**Figura 4:** Amostras de biodiesel dentro da estufa para iniciar o processo de termodegradação

#### 4.4 Determinação do Índice de acidez

A variação do índice de acidez durante o período de degradação das amostras foi avaliada por meio da titulometria clássica, seguindo o método oficial AOAC 940.28 (*Association of Official Analytical Chemists*). Em três erlenmeyers foram adicionados aproximadamente 2,0g de amostra (anotando-se exatamente a massa, utilizando-se de balança semi-analítica (Shimadzu® - BL320H), 25 mL de solução éter etílico: álcool etílico (2:1) e duas gotas do indicador fenolftaleína. As amostras foram, então, tituladas com hidróxido de potássio 0,1N, devidamente padronizada, até o aparecimento da coloração rósea, observada por 30 segundos.

Os valores do índice de acidez foram calculados usando-se a equação abaixo:

$$I.A = \frac{V.N.f.(5,61)}{m_a}$$

Onde:

*I.A*: Índice de Acidez em mgKOH/g de amostra de óleo

*V*: volume em mL gasto da solução de KOH 0,1N.

*N*: normalidade do KOH 0,1N

*f*: fator de correção da solução de KOH 0,1N.

*m<sub>a</sub>*: massa de amostra de óleo em gramas.

#### 4.5 A espectroscopia molecular

As amostras de biodiesel foram diluídas em hexano grau espectroscópico (Panreac<sup>®</sup> - HPLC) para as análises óticas. Foi utilizada uma concentração de 0,6% ( $m/v$ ) para as medidas de absorção Uv-vis. Foi feito uso de uma cubeta de quartzo de 1,0cm na para as medidas de absorção na região de 450 nm. Já para as medida de absorção nas regiões de (230 e 270)nm foi usada uma cubeta também de quartzo, porém, de 0,5cm de espessura. As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção UV-Visível Cary 50 da marca Varian<sup>®</sup>, disponível no LECA (Laboratório de Espectrometria e Cromatografia Aplicada) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD Dourados.

Para as medidas de fluorescência as amostras foram diluídas em concentração de 0,6% ( $m/v$ ) (foram utilizadas as mesmas amostras já diluídas para as medidas no Uv-Vis), porém, para ambas as regiões monitoradas (510 e 320) nm foi utilizada cubeta de quartzo 1,0cm. Os espectros de emissão das amostras obtidos durante a degradação induzida foram mensurados em um Espectrofluorímetro Cary Eclipse da marca Varian<sup>®</sup>, disponível no LOF (Laboratório de Óptica e Fotônica) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD Dourados.

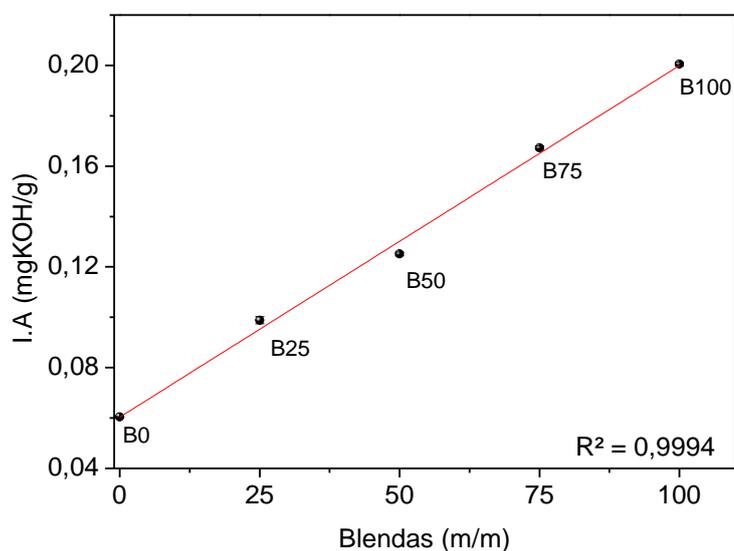
## 5 Resultados e discussões

### 5.1 Índice de acidez

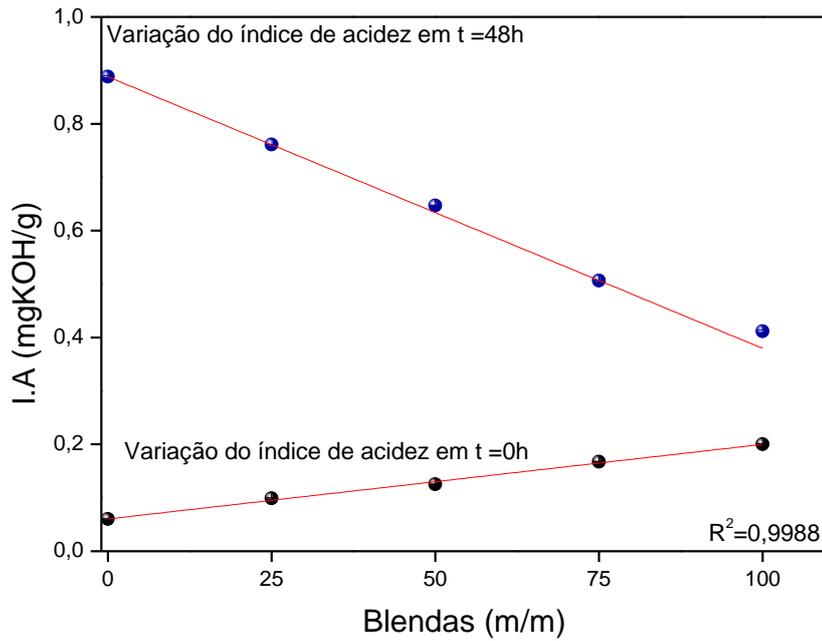
O índice de acidez dos biodieseis foi monitorado, primeiramente, no estágio inicial (sem a termodegradação). O B0 (biodiesel castanha) apresenta um valor de  $(0,0604 \pm 0,0014)$  (mgKOH/g) enquanto o biodiesel B100 apresenta um valor de  $(0,2005 \pm 0,0017)$  (mgKOH/g). Essa diferença no índice de acidez dos biodieseis está vinculada às características dos óleos (polpa e castanha), o teor de ácidos graxos livres do óleo da polpa é superior ao do óleo da castanha [4].

Foi monitorado o índice de acidez em função das blendas de biodiesel (polpa/castanha) nos estágios iniciais ( $t = 0h$ ) e final ( $t = 48h$ ) da degradação térmica. A Figura 5 mostra que há uma variação linear entre o índice de acidez e o aumento do teor de biodiesel polpa no biodiesel castanha com as amostras não submetidas à termodegradação.

A diferença no comportamento dos valores de índice de acidez, nos tempos extremos da degradação, entre os biodieseis é mostrada na Figura 6. O índice de acidez no tempo 48h de degradação térmica varia linearmente em função das blendas.

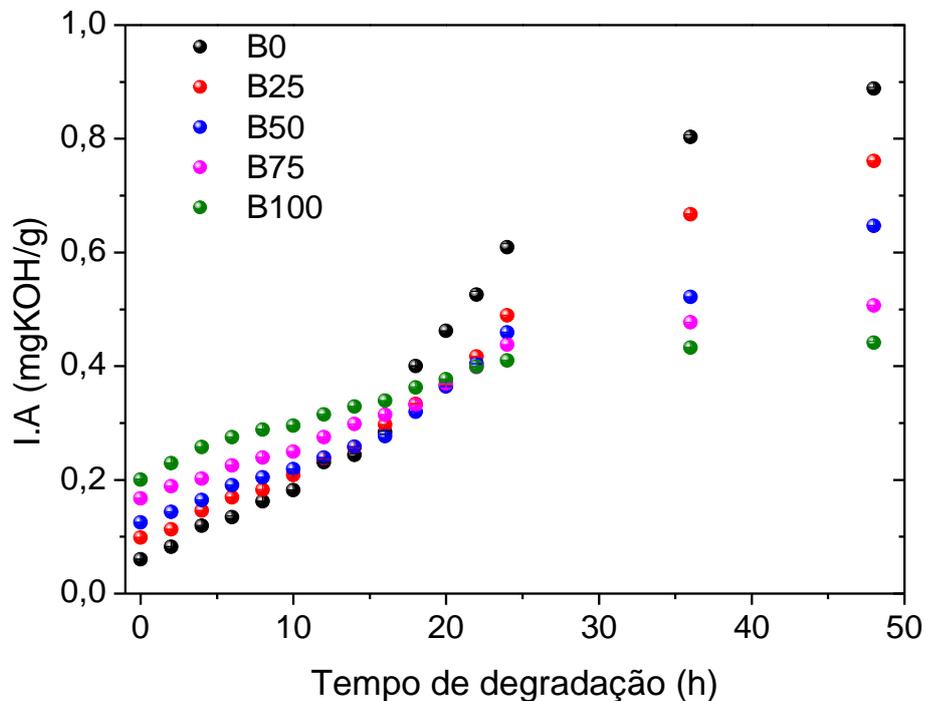


**Figura 5:** Comportamento dos valores absolutos do índice de acidez em função das blendas biodiesel (polpa/castanha), não submetidas à degradação térmica. (B0 = Biodiesel castanha; B100 = Biodiesel polpa).



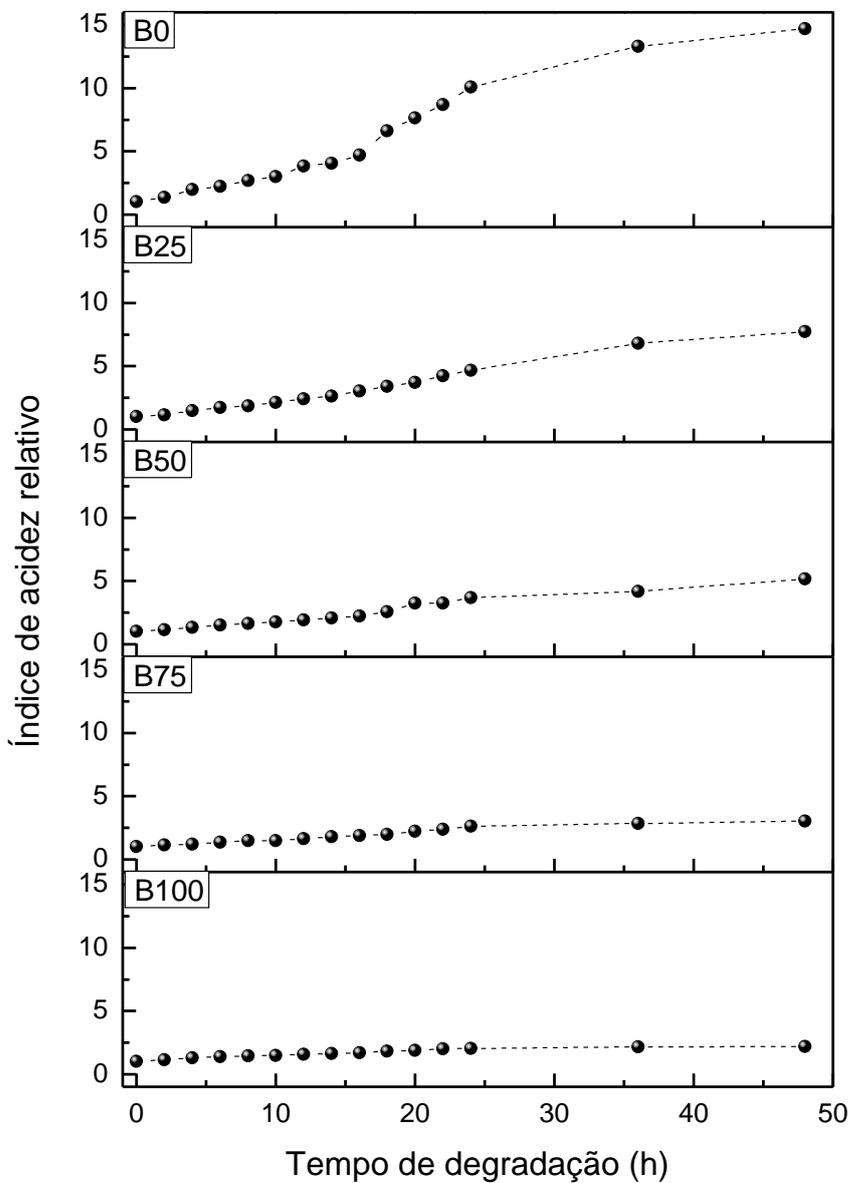
**Figura 6:** Comportamento dos valores absolutos do índice de acidez em função das blendas biodiesel (polpa/castanha), nos tempos extremos de degradação térmica (0h e 48h).

O comportamento dos valores de índice de acidez absoluto dos biodieseis produzidos perante o tempo de degradação térmica é mostrada na Figura 7. Nota se que o B0 (biodiesel castanha) sofre a maior variação em seu índice de acidez durante o período de tempo em que foi submetido à degradação.



**Figura 7:** Variação dos valores absolutos de índice de acidez das blendas de biodiesel (Polpa/Castanha) quando submetidas à degradação térmica. (B0 = Biodiesel castanha; B100 = Biodiesel polpa).

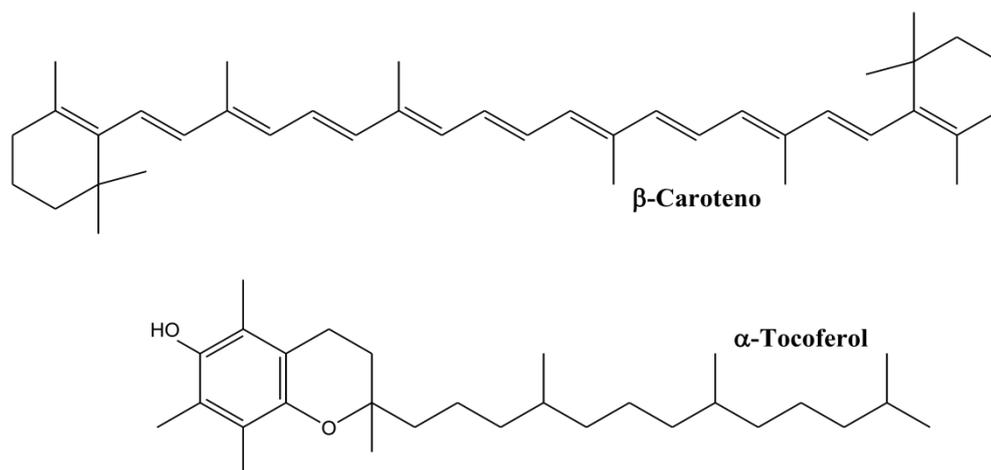
O biodiesel B100 se mostra menos susceptível à variação do valor do índice de acidez em relação ao tempo de degradação considerado. A Figura 8 mostra o índice de acidez relativo  $I.A_R$ , tal valor é calculado pela razão do índice de acidez absoluto em cada tempo pelo valor do índice de acidez no tempo ( $t = 0h$ ). Assim, é observado que as blendas B25, B50 e B75 apresentam um comportamento intermediário na alteração do índice de acidez relativo, de modo que essa alteração é atenuada com o aumento do teor de biodiesel polpa no biodiesel castanha.



**Figura 8:** Variação do índice de acidez relativo (em relação ao índice de acidez inicial) das blendas de biodiesel (Polpa/Castanha) quando submetidos à degradação térmica.

## 5.2 Absorção Uv-vis

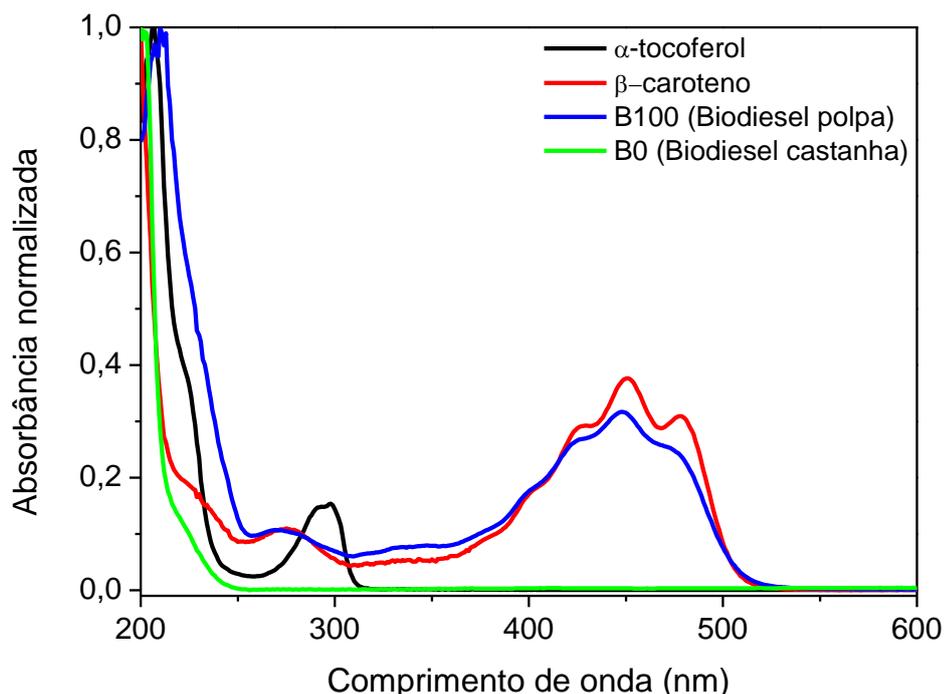
As duas classes de antioxidantes naturais que estão presentes nos frutos e, conseqüentemente, nos óleos da Macaúba, são especificamente o  $\alpha$ -tocoferol e o  $\beta$ -caroteno. A Figura 9 apresenta a estrutura molecular destes antioxidantes [4].



**Figura 9:** Estrutura Molecular do  $\alpha$ -tocoferol e do  $\beta$ -caroteno

Os espectros de absorção Uv-Vis dos biodieseis (Polpa e castanha) e dos padrões  $\alpha$ -tocoferol e  $\beta$ -caroteno são apresentados na Figura 10. O  $\alpha$ -tocoferol absorve radiações com comprimentos de 270 a 310nm. O pico de absorção em 295nm refere-se às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  das duplas ligações do anel benzênico [30].

O  $\beta$ -caroteno absorve radiações em duas regiões distintas, de 250 a 290nm, provavelmente, devido às transições  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , e de 370 a 505nm, nas quais o pico máximo de absorção do  $\beta$ -caroteno é observado em aproximadamente 450nm. Este comprimento de onda de absorção está associado transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  que uma absorção característica de alcenos [30].

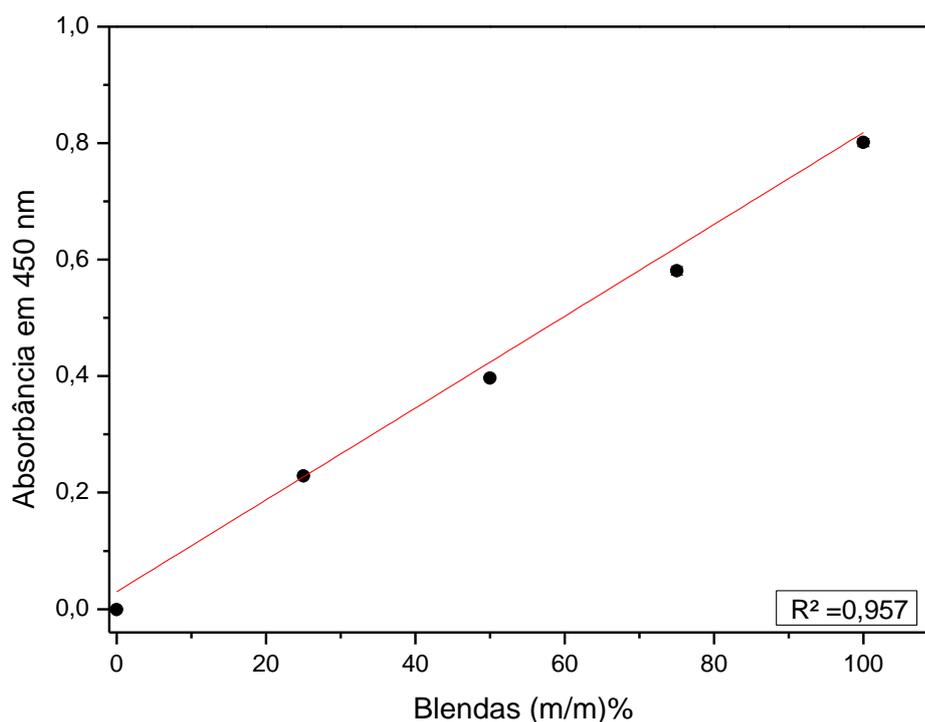


**Figura 10:** Espectro de absorção UV-Vis normalizado dos padrões (Alfa-tocoferol e Betacaroteno) e dos biodieseis (Castanha e Polpa)

É possível observar a sobreposição dos espectros de absorção do biodiesel polpa e do padrão  $\beta$ -caroteno, verificando a presença deles no biodiesel. Em relação ao  $\alpha$ -tocoferol, pode ser notada uma região de seu espectro de absorção (283 -303) nm que coincide com uma região de absorção do biodiesel polpa, levantando suspeita da presença do  $\alpha$ -tocoferol no biodiesel polpa. O biodiesel do óleo da castanha não apresenta absorção no estágio inicial (0 hora) de degradação.

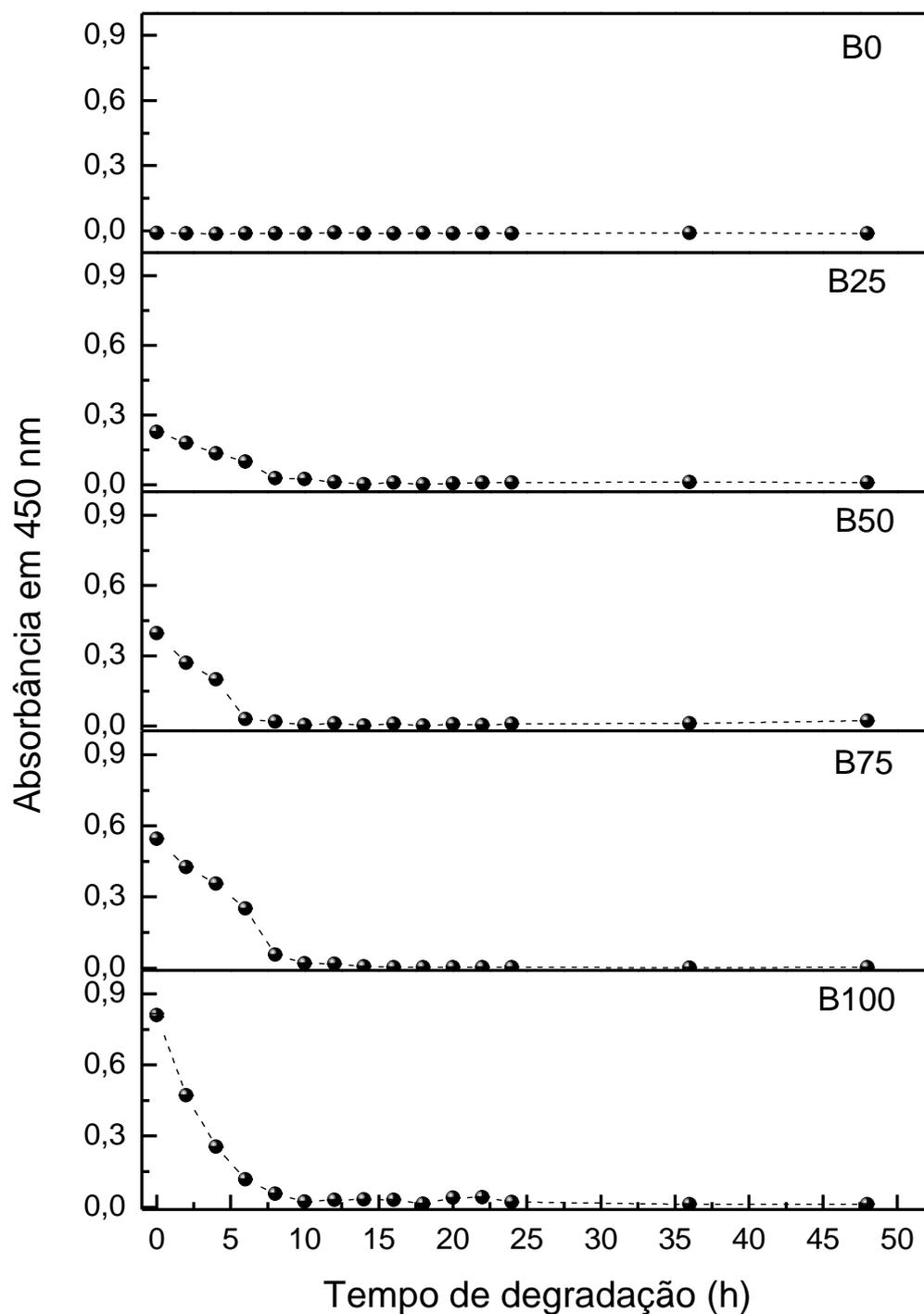
Foram monitoradas três regiões do espectro durante a degradação térmica: em 450 nm, pico de máxima absorbância no biodiesel polpa referente ao  $\beta$ -caroteno; em 230 nm e em 270 nm, esta referente aos compostos formados pela degradação. A Figura 11 mostra a absorbância em 450 nm em função das blendas de biodiesel (Polpa/castanha) na ausência da termodegradação.

À medida que o teor de biodiesel polpa é acrescentado no biodiesel castanha é averiguado um aumento linear na absorbância em 450nm, dessa maneira as blendas de biodiesel apresentam absorção nesta região, sendo possível utilizar esse comprimento de onda para monitoramento da degradação das blendas de biodiesel.



**Figura 11:** A variação da absorbância em 450nm em função das blendas de biodieseis (polpa/castanha) no estágio inicial ( $t = 0h$ ) da degradação térmica

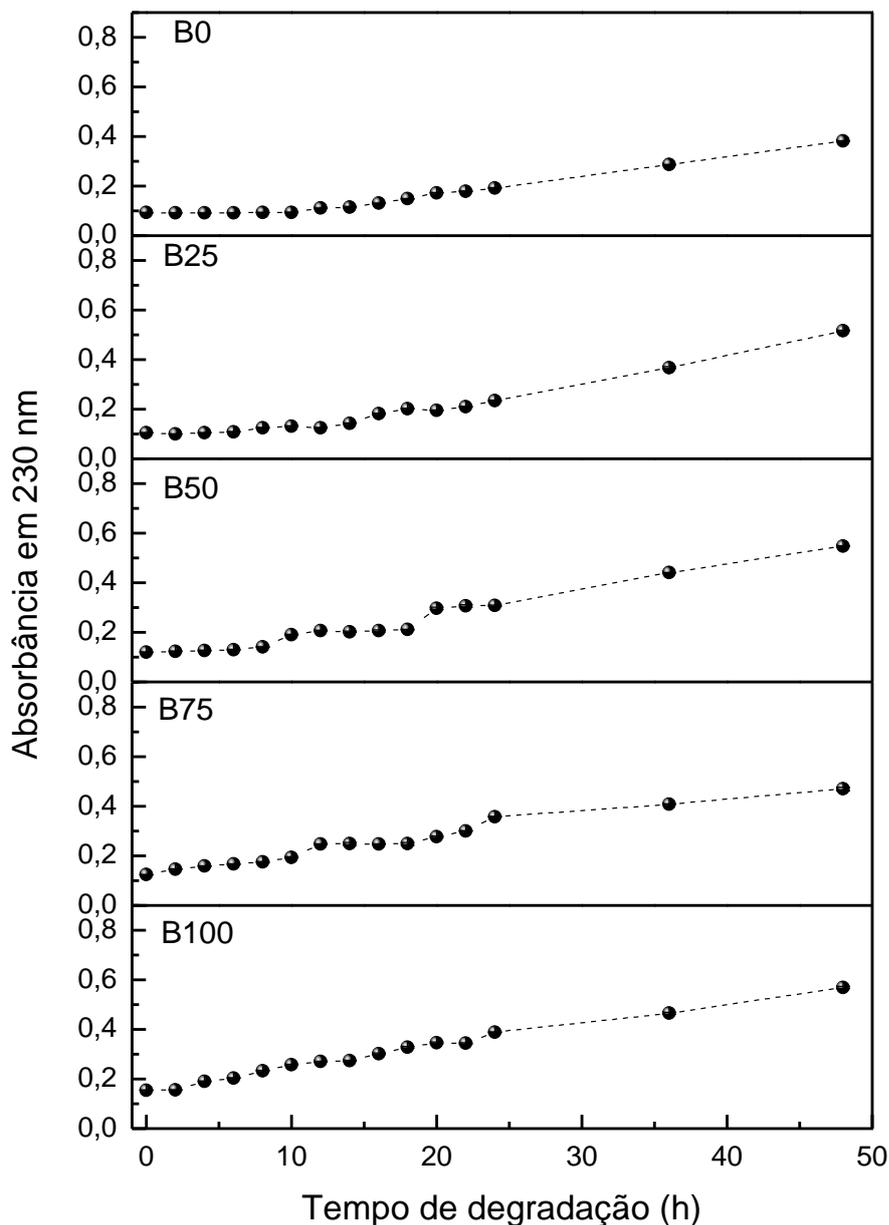
A Figura 12 apresenta a variação dos valores da absorbância dos biodieseis e das blendas na região de 450nm em função do tempo de degradação térmica. Durante o processo degradativo é observada a diminuição da absorbância em 450nm no que se refere ao  $\beta$ -caroteno, que, por sua vez, é naturalmente presente no biodiesel polpa. O biodiesel proveniente do óleo da castanha não apresenta absorção de radiação eletromagnética neste comprimento de onda. Os espectros de absorção dos biodieseis e suas blendas estão apresentados no **Anexo I**, no qual é possível notar que as intensidades das bandas de absorção dos biodieseis diminuem imediatamente após o início da termodegradação, evidenciando a degradação da molécula de  $\beta$ -caroteno.



**Figura 12:** Absorbância em (450 nm) dos biodieseis e das blends de biodiesel (Polpa/castanha) em função do tempo de degradação.

O processo de termodegradação provoca um aumento na absorção de radiação eletromagnética nas regiões de (230 e 270) nm. Essas bandas são referentes às transições eletrônicas de orbitais ligantes para os antiligantes de duplas conjugadas e cetonas  $\alpha$ -insaturadas que são formadas durante os estágios iniciais e finais da degradação [31].

Na Figura 13 tem-se o gráfico da absorbância dos picos máximo em 230 nm dos biodieseis e suas blends variando em função do tempo de degradação. Observa-se, assim, o aumento da absorbância conforme se eleva o tempo da degradação, indicando a formação de compostos de primeira degradação (dienos, cetonas) que absorvem nessa região [32; 33]

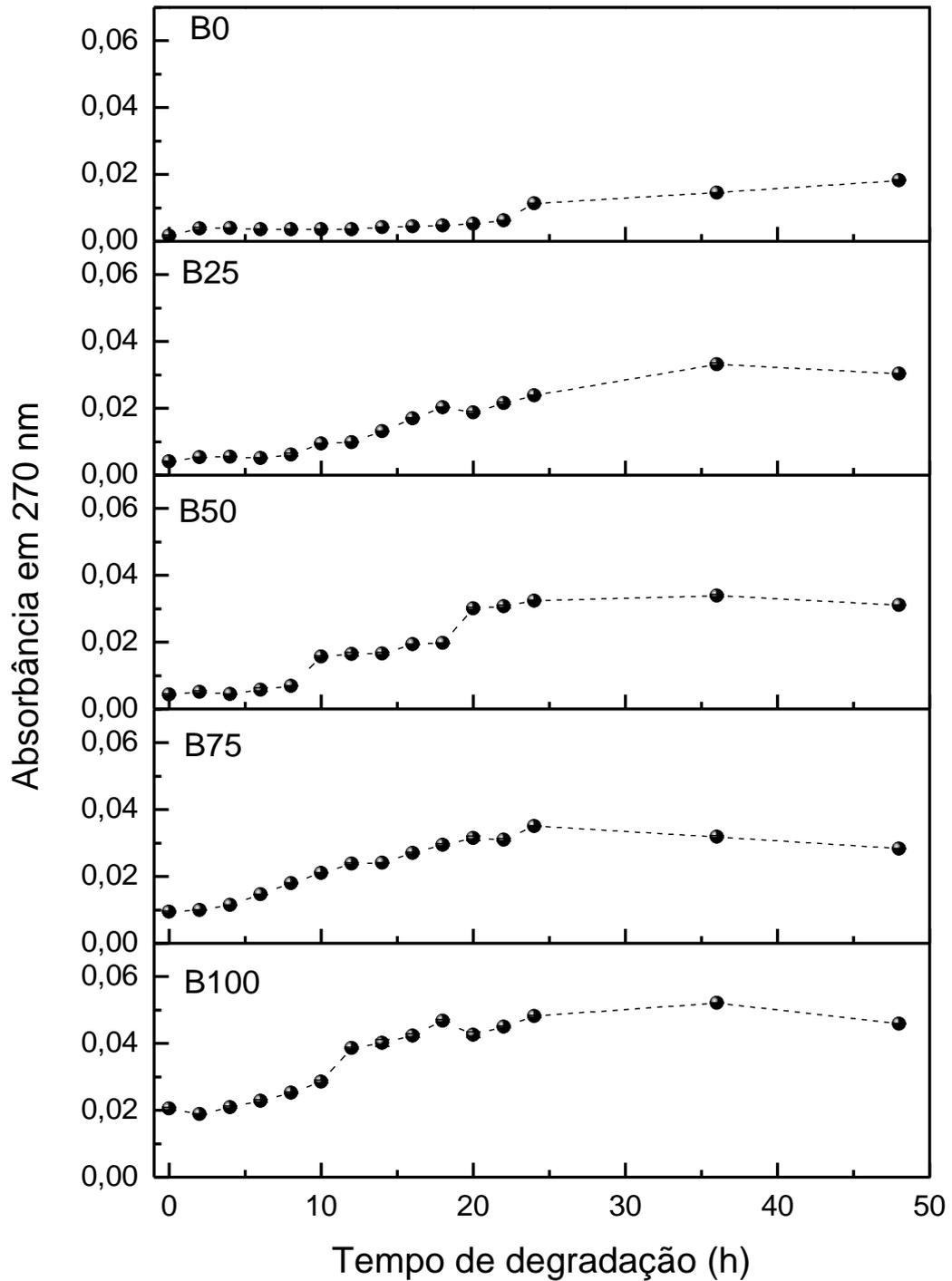


**Figura 13:** Absorbância em 230nm dos biodieseis e das blends (polpa/castanha) em função do tempo de degradação.

O biodiesel produzido do óleo da polpa sofreu uma variação de 0,40 na intensidade da absorbância comparando-se o tempo inicial (0h) com o tempo final (48h) de degradação. Já o

biodiesel obtido a partir do óleo da castanha teve uma variação de aproximadamente 0,30 na intensidade de absorbância.

A outra banda de absorção Uv-Vis monitorada durante o processo degradativo em 270 nm está apresentada na Figura 14, na qual é possível averiguar o aumento da absorbância em função do tempo da termodegradação, indicando a formação de compostos de segunda degradação (ácidos carboxílicos, trienos) que absorvem radiação eletromagnética nesta região [34].



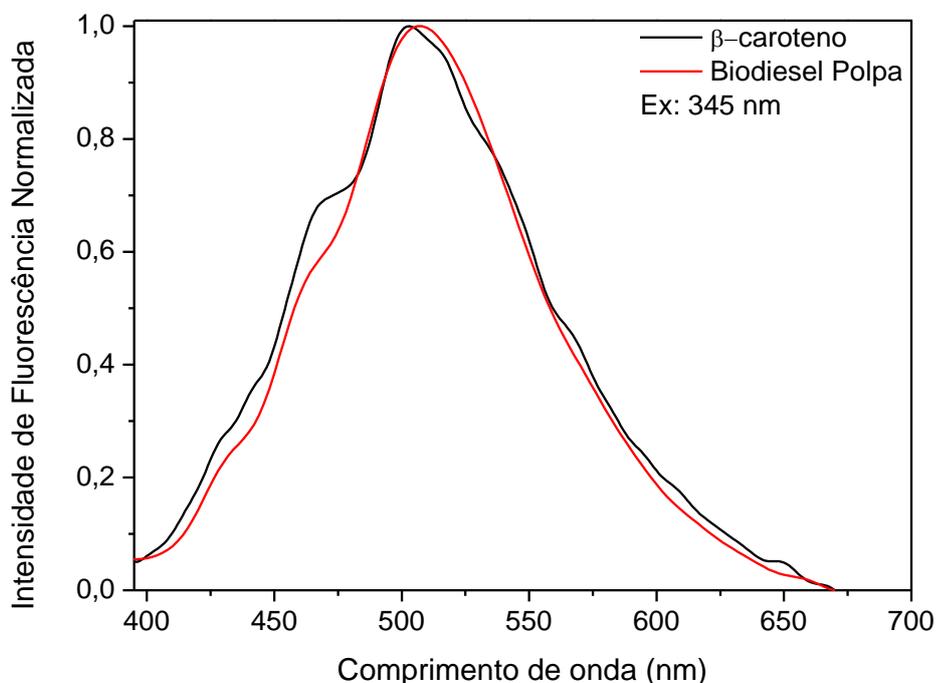
**Figura 14:** Absorbância dos biodieseis e das blendas em 270nm em função do tempo de degradação.

A variação da intensidade de absorbância em 270nm do biodiesel obtido do óleo da polpa em relação ao tempo inicial (0 hora) e final (48 horas) de degradação foi de 0,03. O biodiesel do óleo da castanha nessas condições sofreu uma alteração na intensidade de absorbância de 0,02. Dessa maneira, os valores de absorbância na região de 270nm sofreu uma menor variação do que os valores na região de 230nm em relação perante o tempo da degradação oxidativa.

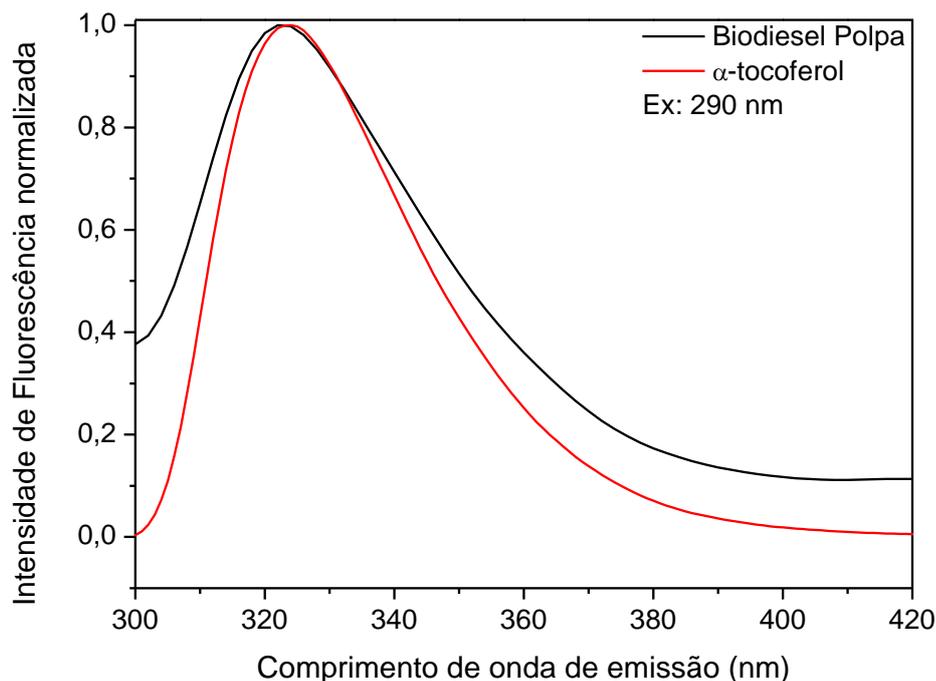
### 5.3 Fluorescência

Inicialmente, foi feito o mapa de fluorescência dos biodieseis (polpa e castanha) com o intuito de averiguar quais as regiões em que estes iriam apresentar fluorescência. Assim, foi possível observar duas regiões distintas: a emissão na região de 430 a 600nm referente ao  $\beta$ -caroteno e a emissão na região de 300 a 380nm referente ao  $\alpha$ -tocoferol [35].

Foram feitas medidas de fluorescência dos padrões de betacaroteno e alfa-tocoferol. As Figuras 15 e 16 apresentam as bandas de fluorescência do biodiesel do óleo da polpa comparativamente ao padrão  $\beta$ -caroteno e ao padrão  $\alpha$ -tocoferol respectivamente, sendo possível notar a presença destes compostos no biodiesel.

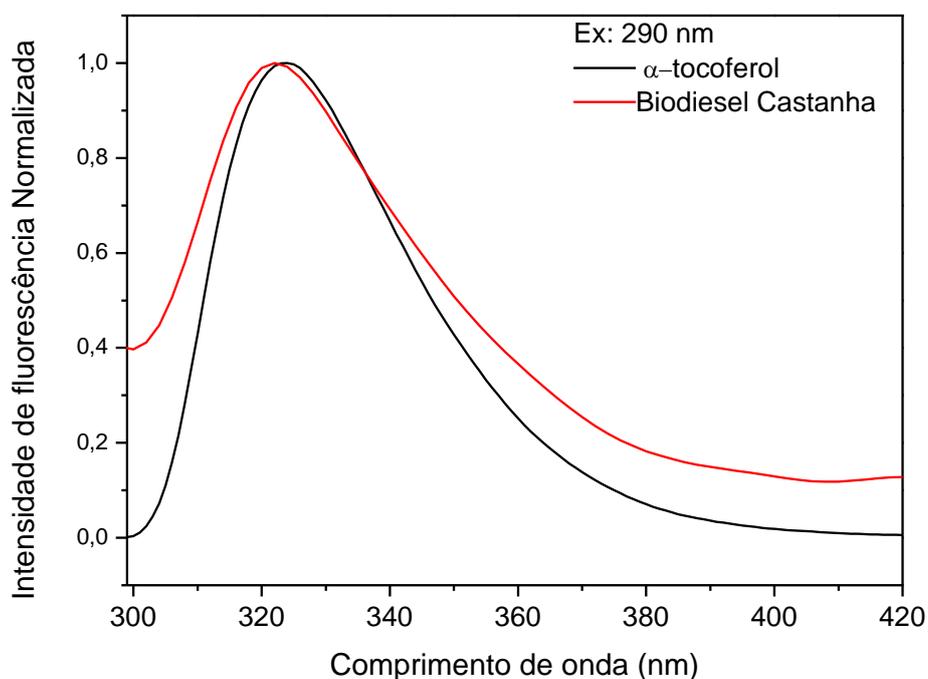


**Figura 15:** Espectro de fluorescência do biodiesel oriundo do óleo da polpa e do padrão  $\beta$ -caroteno quando excitados na região de 345 nm, sendo esta a região de maior intensidade de fluorescência.



**Figura 16:** Espectro de fluorescência do biodiesel oriundo do óleo da polpa e do padrão  $\alpha$ -tocoferol quando excitados na região de 290nm, sendo esta a região de maior intensidade de fluorescência.

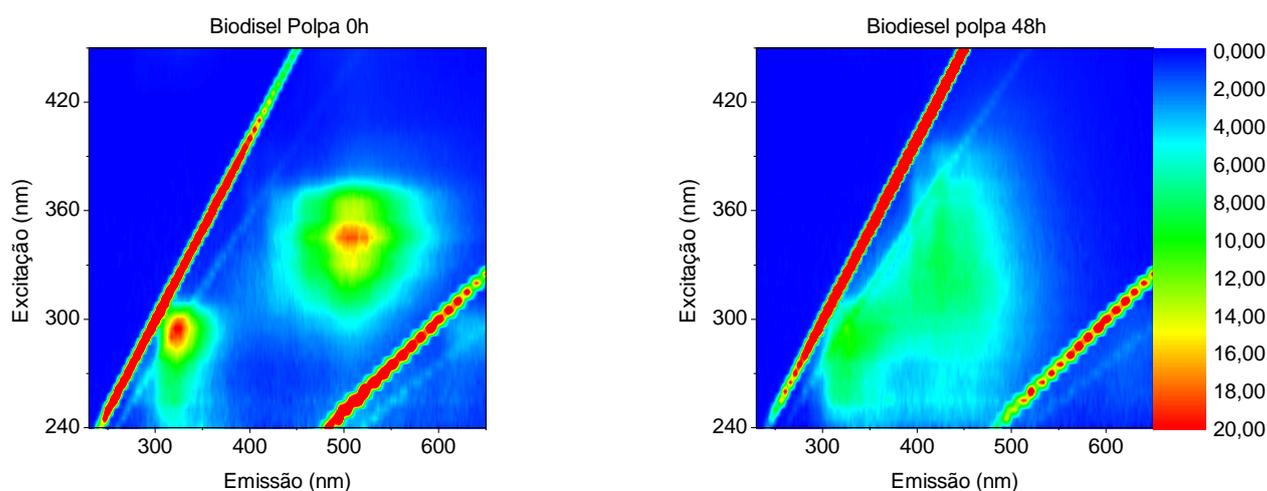
O biodiesel produzido a partir do óleo da castanha apresentou fluorescência na região de 320nm quando excitado em 290nm. Esta região de emissão é coerente com a região de emissão do  $\alpha$ -tocoferol. A Figura 17 mostra o espectro de fluorescência do biodiesel castanha e do padrão  $\alpha$ -tocoferol. Ambos os espectros foram obtidos excitando as amostras em 290 nm.



**Figura 17:** Espectros de fluorescência do biodiesel produzido a partir do óleo da castanha e do padrão  $\alpha$ -tocoferol quando excitados em (290 nm).

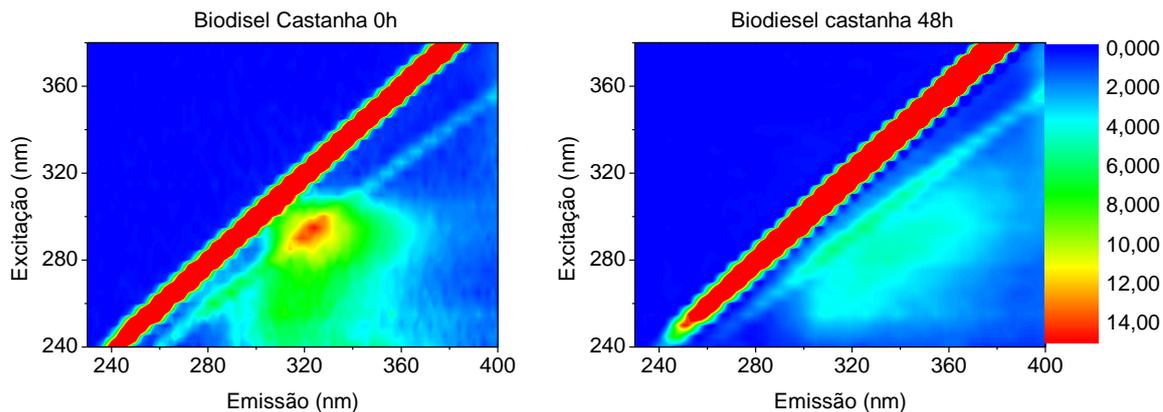
Tanto os carotenoides quanto os tocoferóis presentes naturalmente nos óleos vegetais atuam como antioxidantes inibidores dos processos de degradação oxidativa. Além disso, eles possuem comprimentos de onda de absorção e de fluorescência bem definidos, que podem ser utilizados para caracterização dos óleos e, conseqüentemente, dos biodieseis. Os carotenoides e tocoferóis também podem ser usados como marcadores para o estudo da degradação dos óleos e biodieseis [36;37].

Monitorando as bandas de emissão do biodiesel polpa, foi possível observar o desaparecimento da fluorescência em 510nm e também a diminuição da intensidade de fluorescência na região de 320nm. Este desaparecimento da fluorescência deve estar associado à diminuição dos carotenoides e tocoferóis com a evolução do processo de degradação. A Figura 18 apresenta os mapas de fluorescência no estágio inicial (0 h) e no final do processo de degradação (48 h), onde podem ser notadas as mudanças nas regiões de fluorescência.



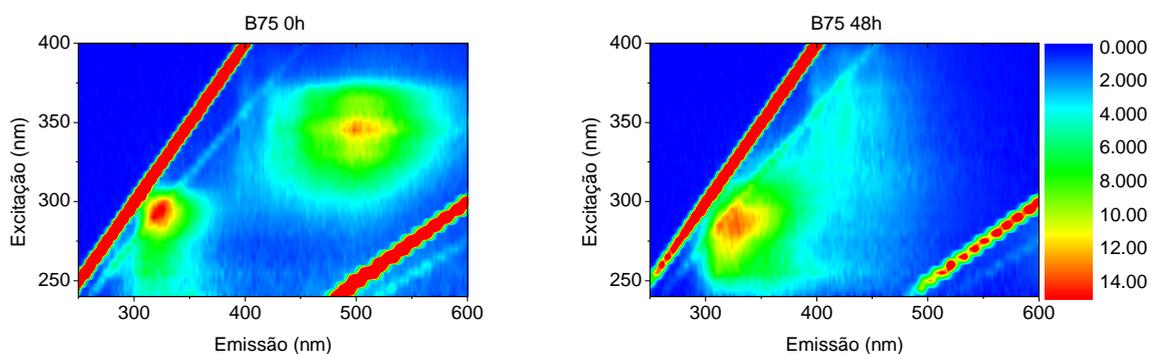
**Figura 18:** Mapa de contorno de fluorescência do biodiesel polpa nos tempos inicial (0h) e final (48h) da degradação térmica.

Os mapas de fluorescência do biodiesel produzido a partir do óleo da castanha nos estágios inicial (0h) e final (48h) são mostrados na Figura 19. A região de 320nm sofre uma diminuição na intensidade de fluorescência em função do tempo de degradação. Possivelmente, esse efeito está associado à depreciação dos tocoferóis presentes no biodiesel, que tendem a diminuir com o processo degradativo.

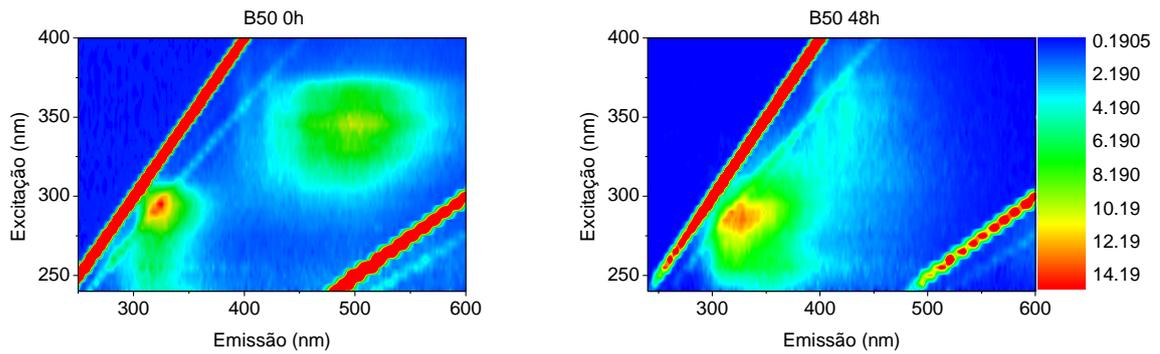


**Figura 19:** Mapa de contorno de fluorescência do biodiesel castanha, nos tempo inicial (0h) e final (48h) da degradação térmica.

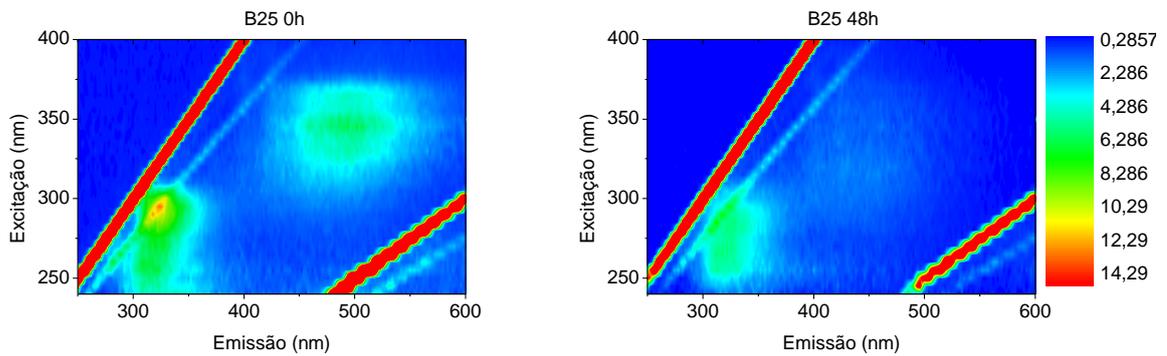
Em relação às blendas de biodiesel (polpa/castanha), tem-se um perfil de fluorescência similar aos biodieseis (polpa e castanha). As blendas apresentam fluorescência nas regiões de 510 e 320nm. As Figuras 20, 21 e 22 mostram os mapas de fluorescência das blendas de biodiesel no estágio inicial (0h) e no estágio final (48h) de degradação. Com os mapas 3D de fluorescência Excitação/Emissão, fica evidente que os biodieseis sofrem mudanças em sua composição quando submetidos à degradação térmica, principalmente, o desaparecimento dos antioxidantes naturais presentes nos biodieseis.



**Figura 20:** Mapa de contorno de fluorescência da blenda B75 (polpa/castanha), nos tempo inicial (0h) e final (48h) da degradação térmica.

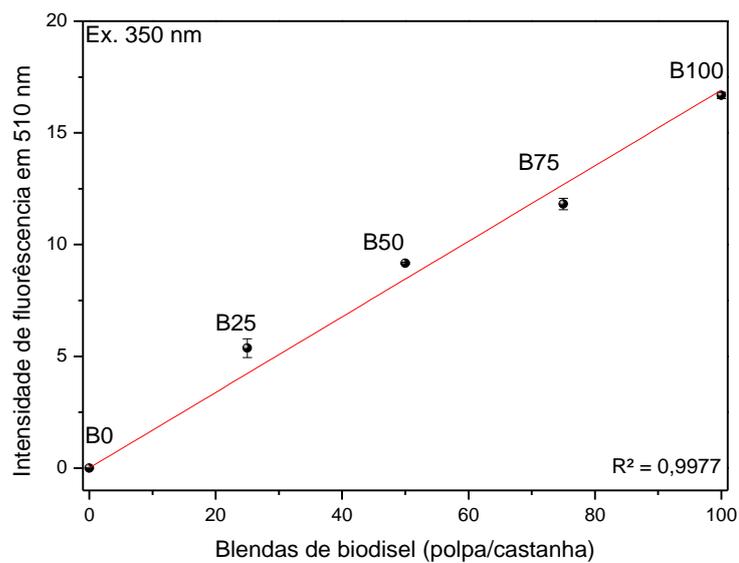


**Figura 21:** Mapa de contorno de fluorescência da blenda B50(polpa/castanha), nos tempo inicial (0h) e final (48h) da degradação térmica.



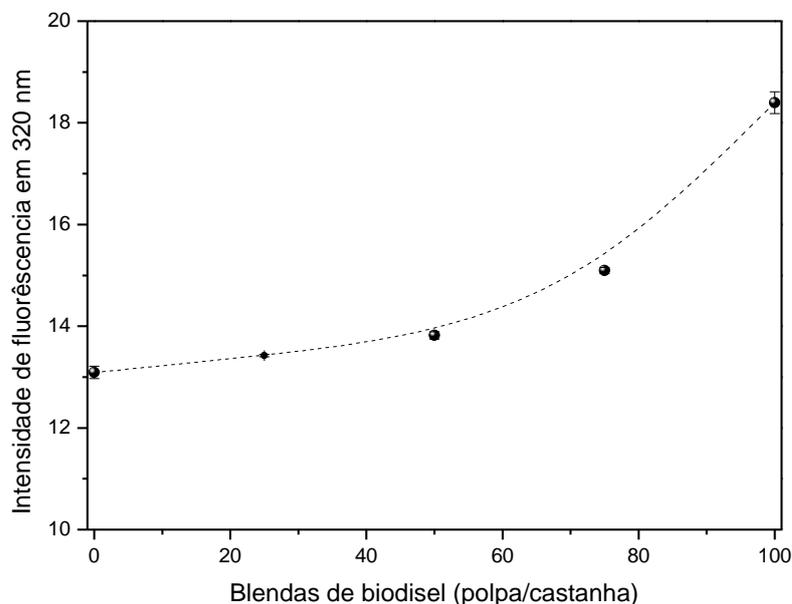
**Figura 22:** Mapa de contorno de fluorescência da blenda B25(polpa/castanha), nos tempo inicial (0h) e final (48h) da degradação térmica.

É possível observar que há um aumento na intensidade de fluorescência na região de 510nm na região do  $\beta$ -caroteno em função do aumento do teor de biodiesel polpa. Esse aumento é mostrado na Figura 23.



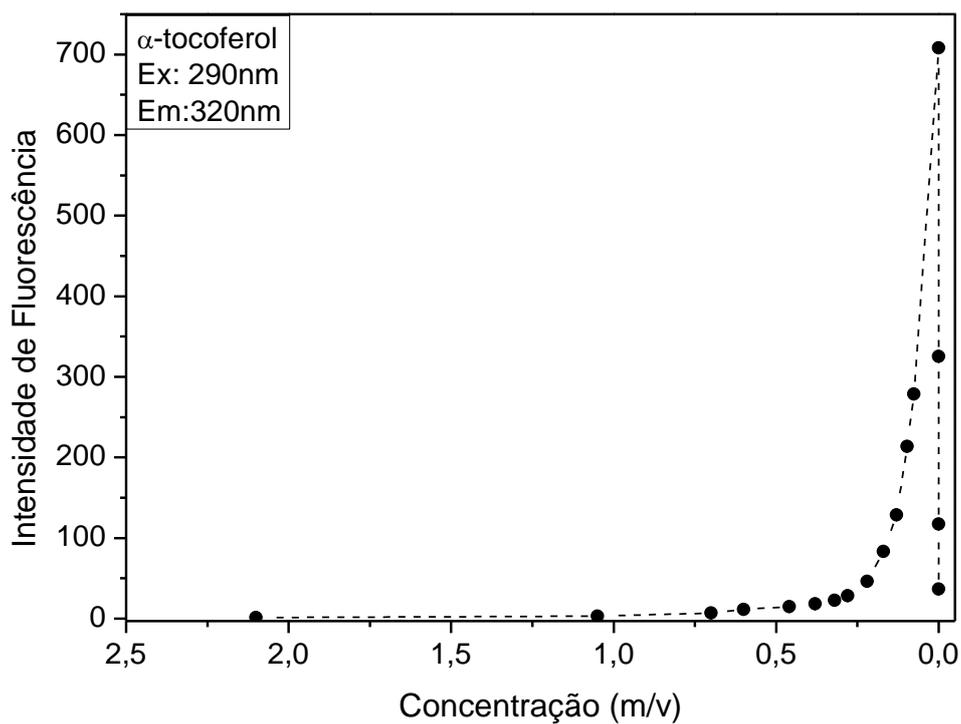
**Figura 23:** Intensidade de fluorescência em 510 nm em função das blendas de biodiesel (polpa/castanha) no estágio inicial (0h).

A outra região de fluorescência monitorada em 320 nm sofre um aumento na intensidade de fluorescência, porém, este aumento ocorre de forma brusca com a blenda B50. A Figura 24 apresenta essa variação da intensidade de fluorescência em relação às blendas de biodiesel (polpa/castanha).



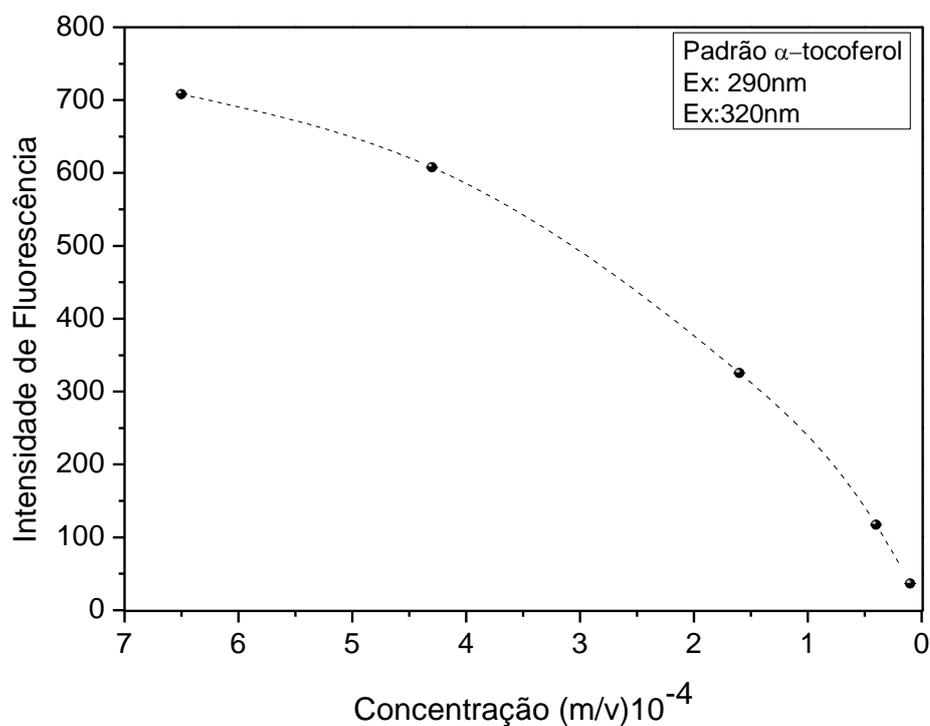
**Figura 24:** Intensidade de fluorescência em 320 nm em função das blendas de biodiesel (polpa/castanha) no estágio inicial (0h).

A variação da intensidade de fluorescência nas regiões de 320 nm e 510 nm em função do tempo de degradação das blendas de biodiesel é apresentada nas Figuras 26 e 27. É possível notar dois comportamentos distintos para tais variações de intensidade de fluorescência nos comprimentos de ondas de emissão. A região de 320 nm, referente ao  $\alpha$ -tocoferol, tem a intensidade de fluorescência diminuída ao longo do tempo de degradação. É observado que no tempo de monitoramento final (48h) a emissão é praticamente zero. Este fato ocorreu em todas as blendas de biodiesel. Quanto à blenda B0 (biodiesel castanha), no tempo 10h, a fluorescência já era aproximadamente zero. A Figura 25 mostra a variação da intensidade de fluorescência em função da concentração do  $\alpha$ -tocoferol.

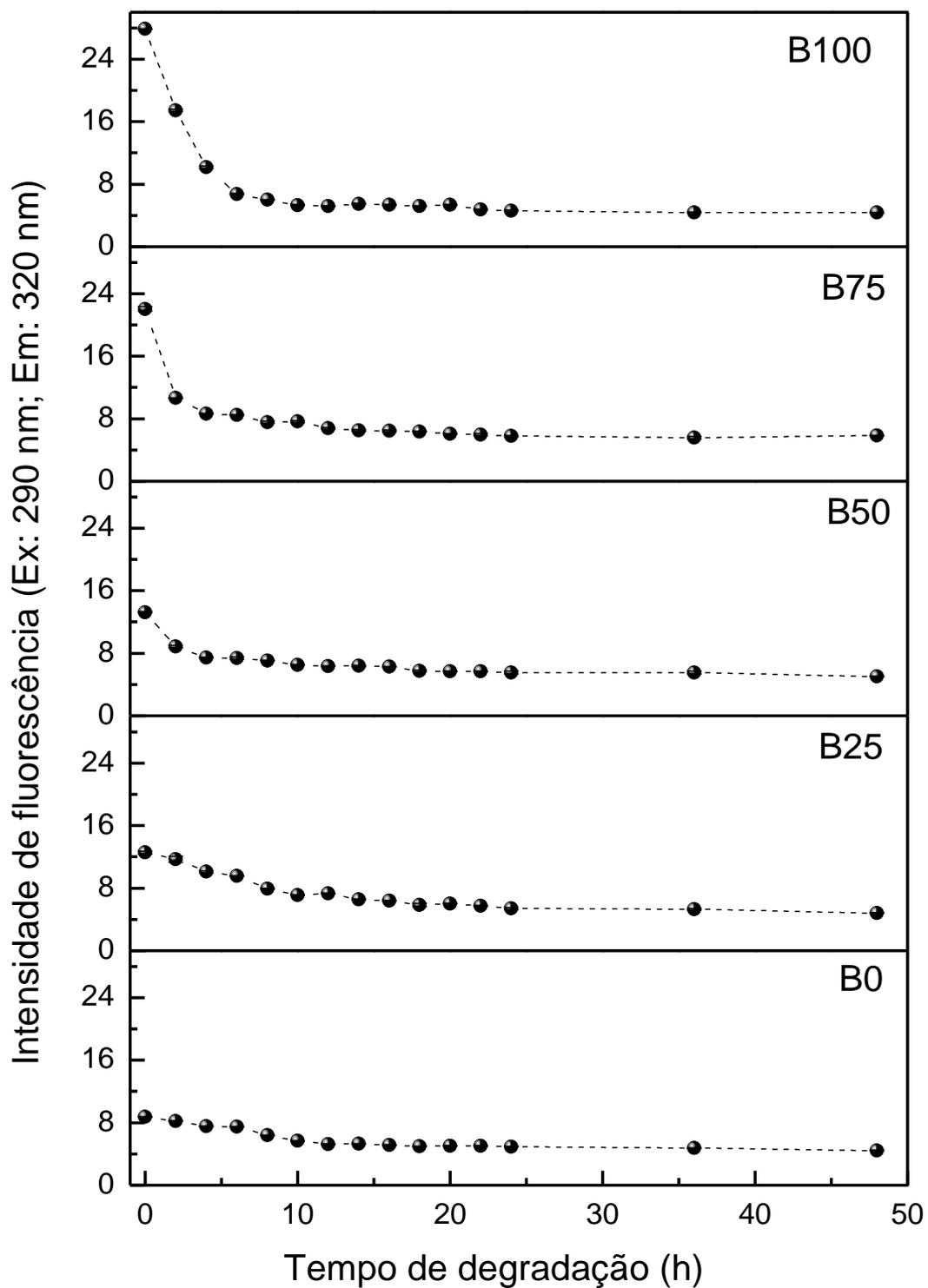


**Figura 25:** Intensidade de fluorescência em função da concentração (g/ml)% do padrão  $\alpha$ -tocoferol.

É verificado que, a partir de um dado ponto, há depreciação intensidade de fluorescência quando é diminuída a concentração de  $\alpha$ -tocoferol. A Figura 26 mostra a região de tal depreciação da fluorescência.



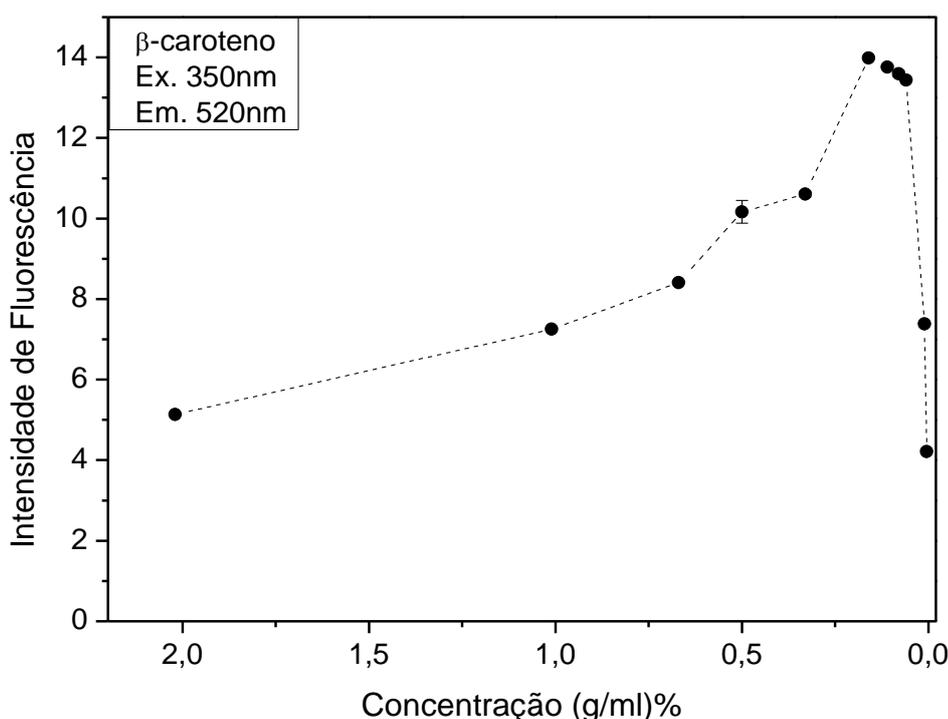
**Figura 26:** Intensidade de fluorescência em função da concentração (g/ml)% do padrão  $\alpha$ -tocoferol na região da depreciação da fluorescência.



**Figura 27:** Intensidade de fluorescência das blendas de biodiesel (Polpa/Castanha) em função do tempo de degradação, como comprimentos de onda de excitação de 290nm e emissão de 320nm.

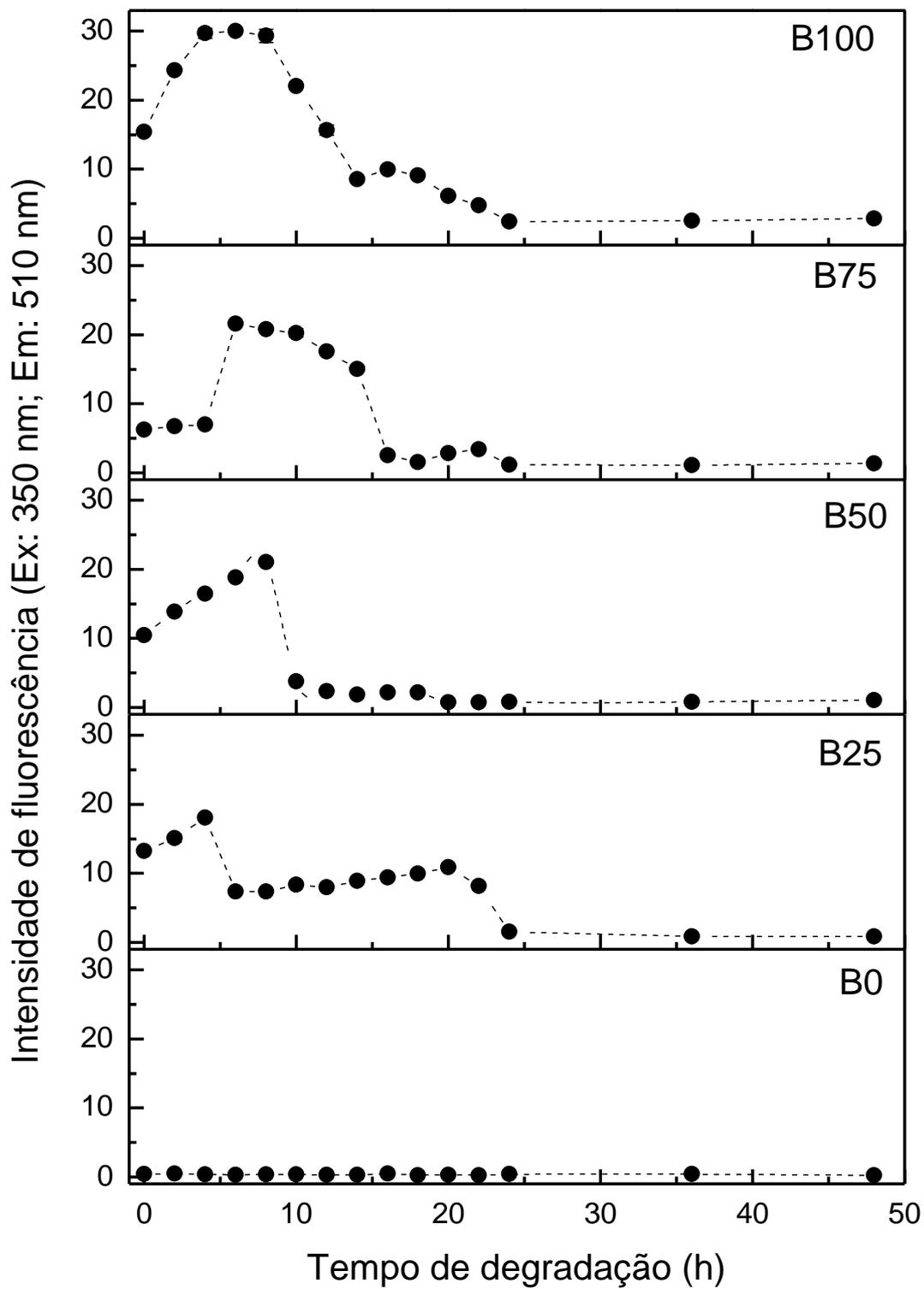
A fluorescência na região de 510 nm foi monitorada em função do tempo de degradação. A blenda B100 (biodiesel polpa) apresenta um aumento na intensidade de fluorescência até 10 horas de degradação e em seguida inicia uma diminuição na intensidade da fluorescência. A blenda B0 (biodiesel castanha) não apresentou fluorescência na região de 510, assim, não foi detectado betacaroteno presente neste biodiesel.

O comportamento da fluorescência em função da termodegradação na região 510nm pode ser explicado pela variação da concentração de  $\beta$ -caroteno nas amostras. A Figura 28 mostra a variação da fluorescência em função da concentração do padrão  $\beta$ -caroteno. É possível notar que há um aumento na intensidade de fluorescência com a diminuição da concentração do  $\beta$ -caroteno.



**Figura 28:** Intensidade de fluorescência em função da concentração do padrão  $\beta$ -caroteno.

À medida que o tempo da termodegradação aumenta, tem-se uma diminuição da concentração de  $\beta$ -caroteno nos biodieseis, o que é verificado com as medidas de absorção Uv-Vis. Assim, a degradação do biodiesel em um dado estágio ocasiona a diminuição da quantidade deste composto nas amostras. Essa variação na concentração pode ser detectada pelas medidas de fluorescência. A Figura 29 mostra o comportamento da fluorescência dos biodieseis em função do tempo de degradação térmica.



**Figura 29:** A intensidade de fluorescência das blendas de biodieséis (Polpa/castanha) em função do tempo de degradação, como comprimentos de onda de excitação de 350 nm e emissão de 510 nm.

A técnica de fluorescência molecular permitiu monitorar duas regiões específicas dos biodieseis da macaúba. As regiões de 320 e 510nm os espectros de fluorescência são apresentados nos anexos. Tais regiões sofreram alterações em suas intensidades de emissões em função da degradação térmica. Essas alterações nas bandas de fluorescência podem indicar estágios de degradação do biodiesel.

## 6 Conclusões

Os óleos da macaúba, tanto da castanha quanto da polpa, mostraram potencialidade para produção de biodiesel. O biodiesel produzido a partir do óleo da polpa contém quantidades significativas dos antioxidantes naturais, especialmente de tocoferóis e carotenoides, fato evidenciado pelas técnicas espectroscópicas. No estágio inicial ( $t = 0h$ ), os biodieseis produzidos apresentam um valor de índice de acidez dentro do limite estabelecido pela ANP. Tal índice varia linearmente em função das blendas (polpa/castanha).

As técnicas de espectroscopia de fluorescência e absorção molecular usadas na caracterização das amostras de biodiesel mostram-se eficientes, pois possibilitam monitorar as mudanças sofridas nas amostras quando submetidas à degradação térmica, indicando que os biodieseis estavam se degradando à medida que era aumentado o tempo de exposição ao calor.

O monitoramento da absorção da radiação eletromagnética em 232 e 270nm evidenciaram que, ao longo do tempo de degradação, são formados compostos provenientes da termodegradação dos biodieseis. É possível observar, também, o desaparecimento da banda de absorção em 450nm referente ao  $\beta$ -caroteno durante o processo de degradação, evidenciando que o seu consumo está diretamente relacionado à manutenção da integridade do biodiesel da polpa da Macaúba.

Os valores do índice de acidez em função do tempo de degradação térmica mostram que as amostras tornam-se mais ácidas na medida em que este tempo aumenta. Isso corrobora os resultados espectroscópicos que apontam para a degradação das amostras de óleos e biodieseis. A taxa de aumento em relação aos valores iniciais foram maiores para as misturas com percentuais baixos de biodiesel da polpa.

As medidas de fluorescência molecular mostram que há um desaparecimento das emissões correspondentes ao alfa-Tocoferol e ao  $\beta$ -caroteno, em 320 e 510nm, respectivamente. Estes comprimentos de onda podem ser utilizados para estudar o estado de degradação dos biodieseis da castanha e da polpa. De maneira geral, as técnicas de absorção molecular Uv-Vis e fluorescência molecular detectam alterações nos espectros, evidenciando alterações nas propriedades óticas dos biodieseis da Macaúba quando submetidos à degradação.

Assim, as técnicas espectroscópicas mencionadas neste estudo são ferramentas importantes no quesito monitoramento da degradação e caracterização de biodieseis, dada sua alta eficiência, sensibilidade e rapidez na elaboração de resultados. Neste contexto, elas

podem atender às exigências de parâmetros necessários para a produção e comercialização de biodieseis.

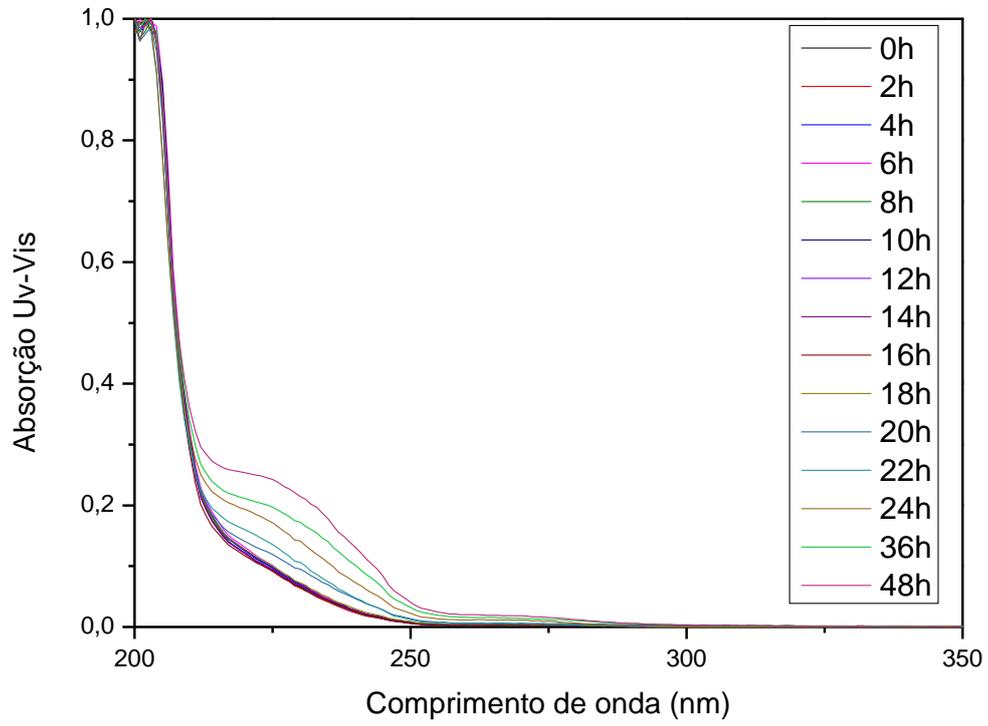
## Referências

- [1] DOUGLAS, H. *Future world energy constraints and the direction for solutions*, McGillUniversity Centre for Climate and Global Change Research, 2004.
- [2] PARENTE, E. J. S. *Biodiesel – uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003.
- [3] COSTA, D. M.; ANDRADE, R.M.; BARBOSA, F.V. Renewable energy and biofuels: biodiesel and bioethanol as an opportunity of investment. *REUNA*. vol.17, 2012.
- [4] OLIVEIRA, I. *Estudo da degradação térmica de misturas dos óleos da macaúba (acrocómia aculeata) por espectroscopia molecular*. Tese (Mestrado em Ciências e tecnologia ambiental) - FACET, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.
- [5] YANG, Z.; HOLLEBONE B. P.; WANG Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Processing Technology*. vol. 106, 2013.
- [6] CHEIKHOUSMAN, R. *etal*. Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating. *Anal. Bioanal. Chem.* vol.382, 2005.
- [7] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, vol. 32, 2009.
- [8] ANP-Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Disponível em: <[www.anp.gov.br/](http://www.anp.gov.br/)> Acesso em: 20 dez. 2014.
- [9] SUAREZ, P. *at el*. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, vol. 30, 2007.
- [10] POUSA, G. *et al*. History and Policy of Biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, vol. 35, 2007.
- [11] KNOTHE, Gerhard. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. *A&G*. vol. 12. N. 2, 2001.
- [12] SUAREZ, P. *et al*. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. *Química Nova.*, vol.30. N.8, 2007.
- [13] RINALDI, Roberto *et al*. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova.*, vol. 30. N.5, 2007.
- [14] KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, L. *Manual de biodiesel*. Trad. Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- [15] GARCEZ, C.; VIANNA, J. Brazilian Biodiesel Policy: Social and Environmental Considerations of Sustainability. *Energy*, vol. 34, 2009.
- [16] ABREU, Y.V.; OLIVEIRA, M.A.G.; GUERRA, S.M.G. (2010) Energia, Economia, Rotas Tecnológicas. *Textos Seleccionados*. [online] Disponível em: <[www.eumed.net/libros/2010e/827/](http://www.eumed.net/libros/2010e/827/)>. Acesso em: 07 out. 2014.
- [17] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, vol. 32, N.6, 2009.
- [18] FROEHNER, S. LEITHOLD, J. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova*. vol. 30. No. 8, 2007.
- [19] MOTTA, P. E. *etal*. Ocorrência de Macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, vol. 37, 2002.
- [20] RETTORE, R.P.; MARTINS, H. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais*. Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, vol.1, 1983.
- [21] WANDECK, F. A.; JUSTO, P. G. A macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil. In: Simpósio Sobre o Cerrado, Savanas, 6., Brasília. *Anais. Planaltina: Embrapa-CPAC*. Vol. 6, 1988.

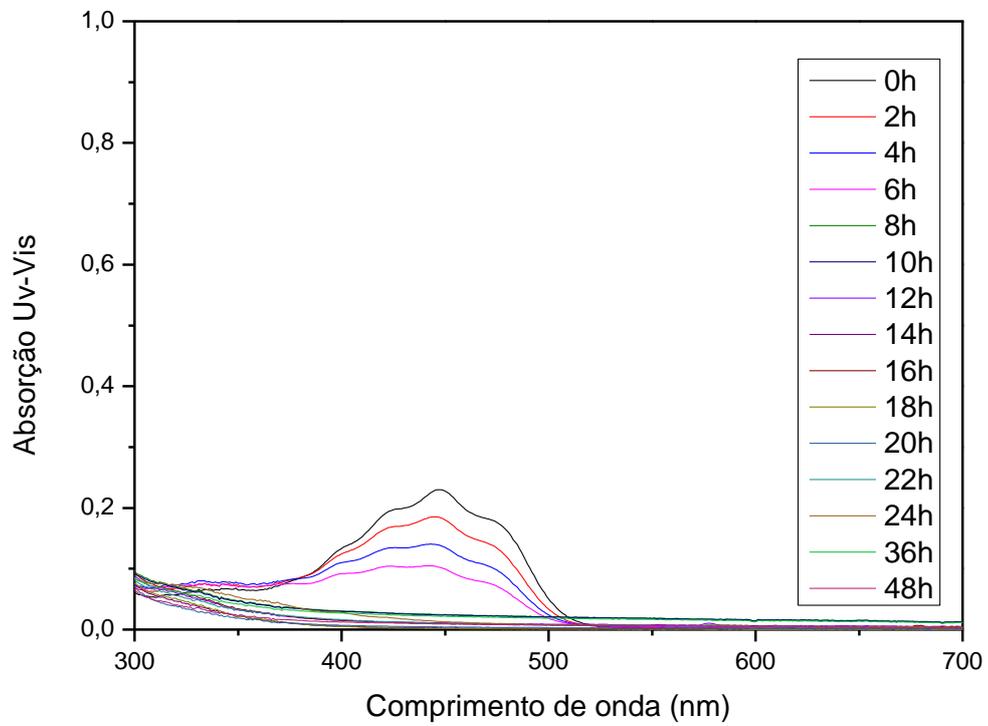
- [22] XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel*, v. 88, 2009.
- [23] BORSATO, D. *et al.* Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. *Química Nova*, vol. 33, N.8, 2010.
- [24] RODRIGUES, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba-*Acrocomia aculeat*. 2007 (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- [25] KNOTHE, G.; DUNN, R. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 80, 2003.
- [26] GIMENO, E. *et al.* Simultaneous determination of  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene in olive oil by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Chromatogr.* vol. 881, 2000.
- [27] DANTAS, M. B. *et al.* Evaluation of the Oxidative Stability of Corn Biodiesel. *Fuel*, vol. 90, 2011.
- [28] CHEIKHOUSMAN, R. *et al.* Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating. *Anal. Bioanal. Chem.* vol.382. 2005.
- [29] GUIMET, F. *et al.* Application of unfold principal component analysis and parallel factor analysis to the exploratory analysis of olive oils by means of excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, vol. 515, 2004.
- [30] SIKORSKA, E. *et al.* Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*. vol. 89, 2005.
- [31] NEHDI, I.A. Cupressus sempervirens var. horizontalis seed oil: Chemical composition, physicochemical characteristics, and utilizations. *Industrial Crops and Products*. Vol. 41, 2013.
- [32] MAGALHÃES, K. F. *Investigação dos Fluoróforos Presentes no Biodiesel Produzido a Partir de Diferentes Óleos Vegetais*. 2012. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados.
- [33] GORBE, E; CALATAYUD, A. Applications of Chlorophyll Fluorescence Technique in Horticultural Research: A Review. *Scientia Horticulturae*, Vol. 138, 2012.
- [34] PULLEN, J; SAEED, K. An Overview of Biodiesel Oxidation Stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 16, 2012.
- [35] RIMMER, C.A.; PUTZBACH, K.; SHARPLESS, K.E.; Sander, L.C.; Yen, J.H. Standard reference materials for food analysis *J. Agric. Food Chem.* Vol. 60, 2012.
- [36] SILVA, V. *et al.* Oxidative Stability of Baru (*Dipteryx alata* Vogel) Oil Monitored by Fluorescence and Absorption Spectroscopy. *Journal of Spectroscopy*. vol. 2015, 2015.
- [37] MAGALHÃES, K. F. *et al.* Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: investigation of the molecules responsible for this effect. *Fuel*, vol. 119, 2014.



Espectro Uv-Vis do biodiesel B25

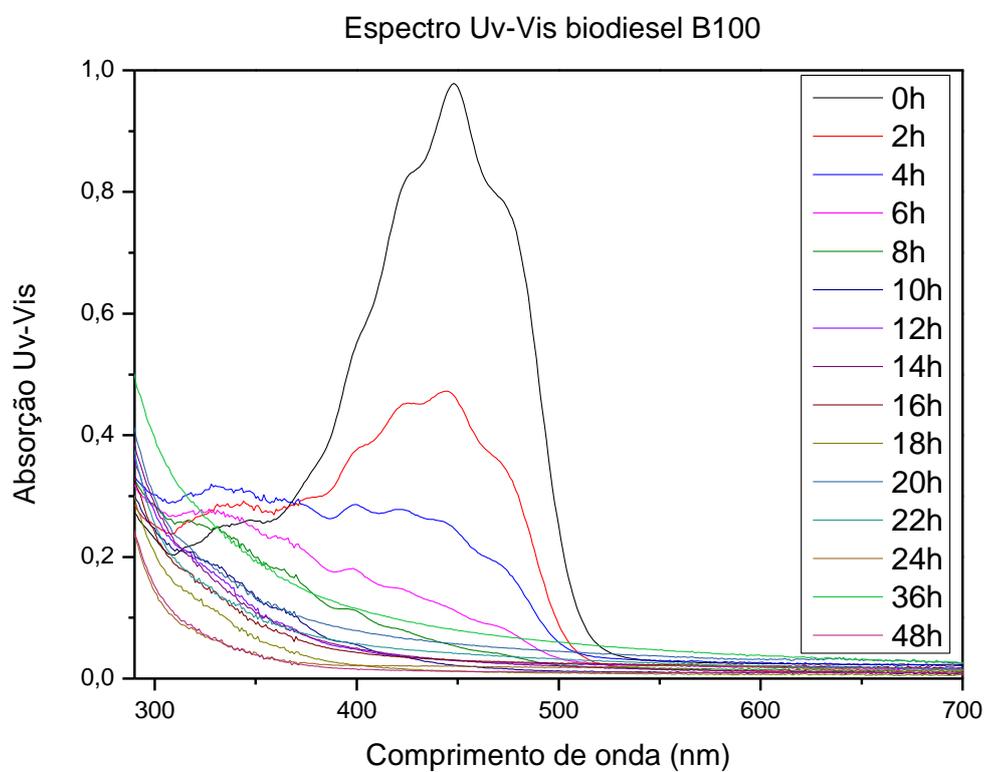
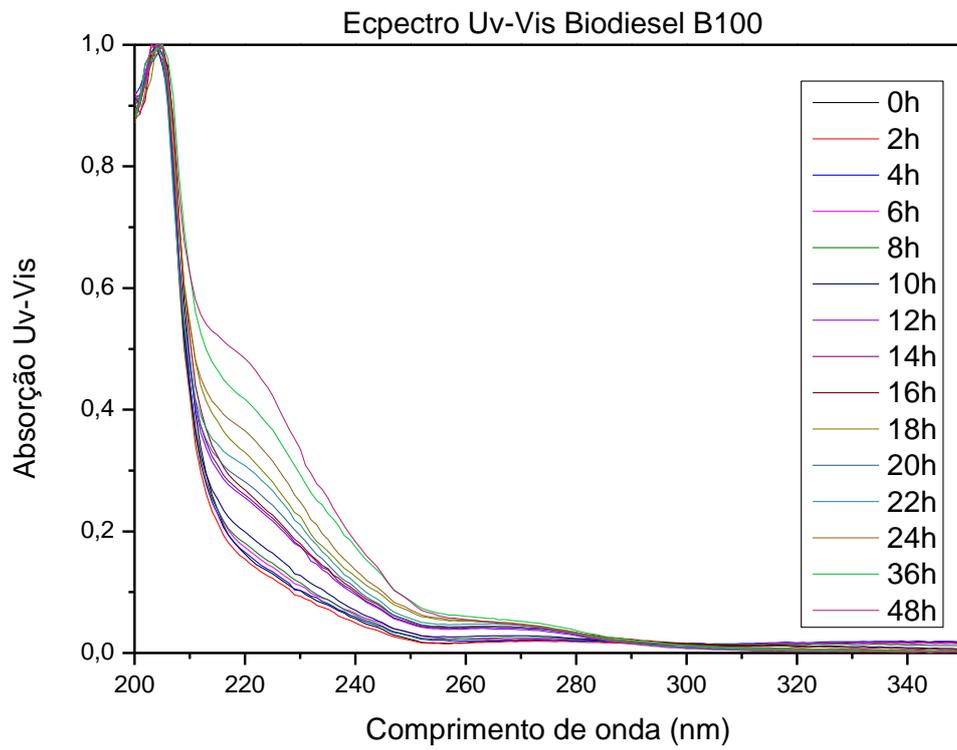


Espectro Uv-Vis biodiesel B25



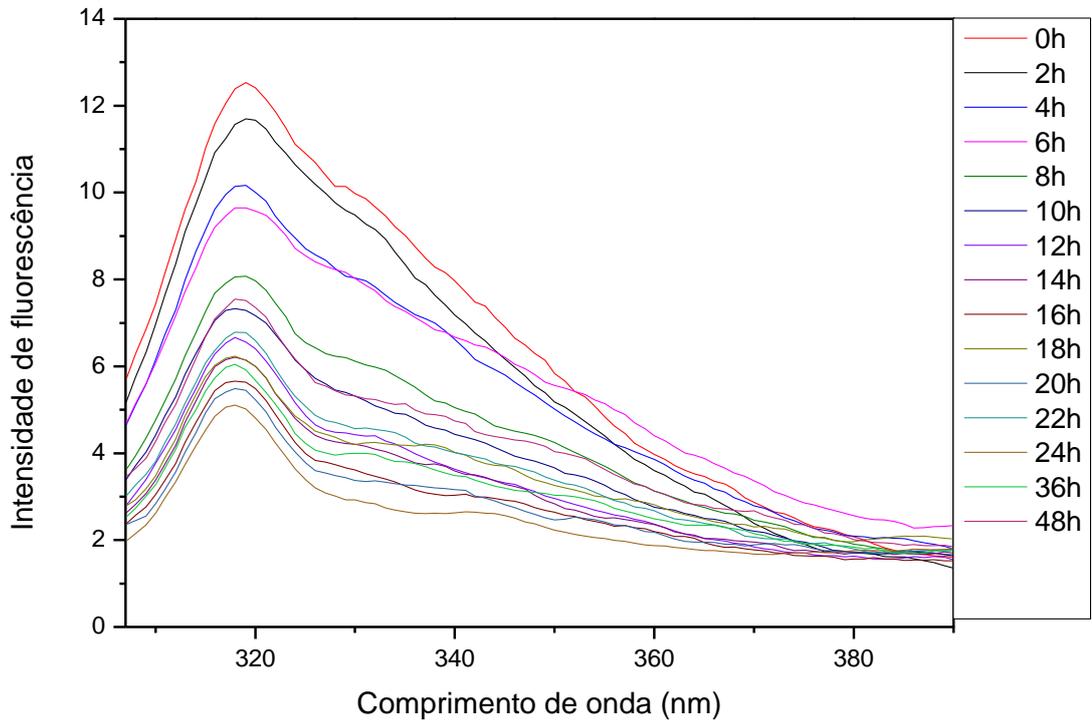




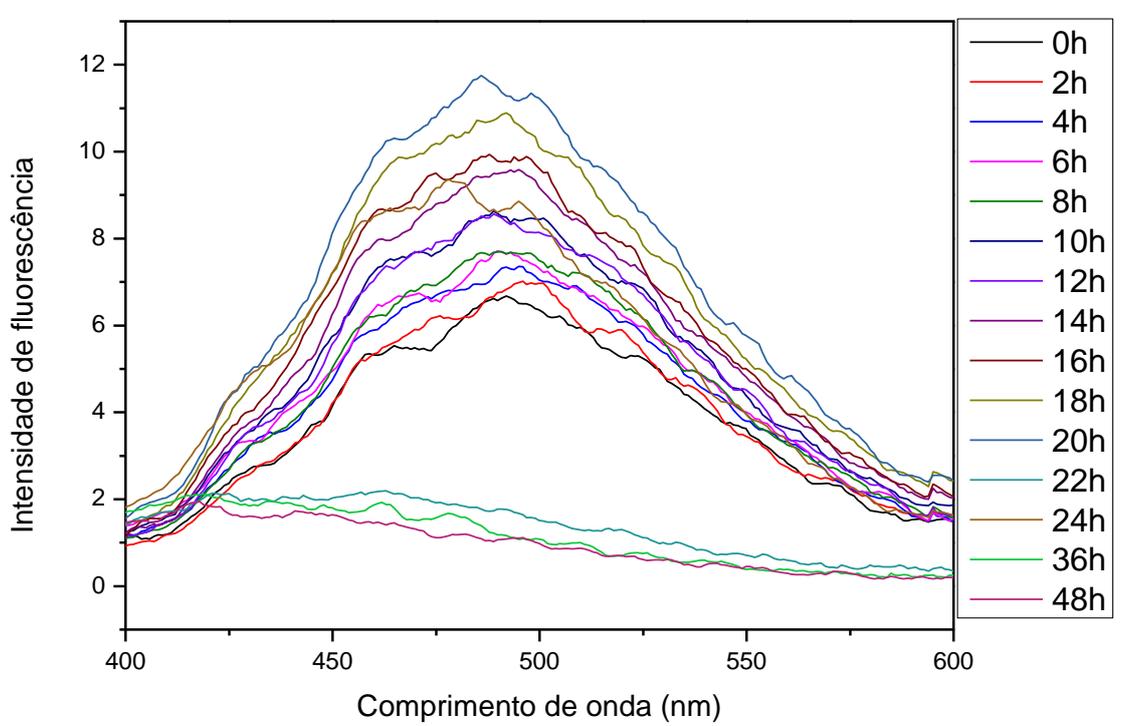




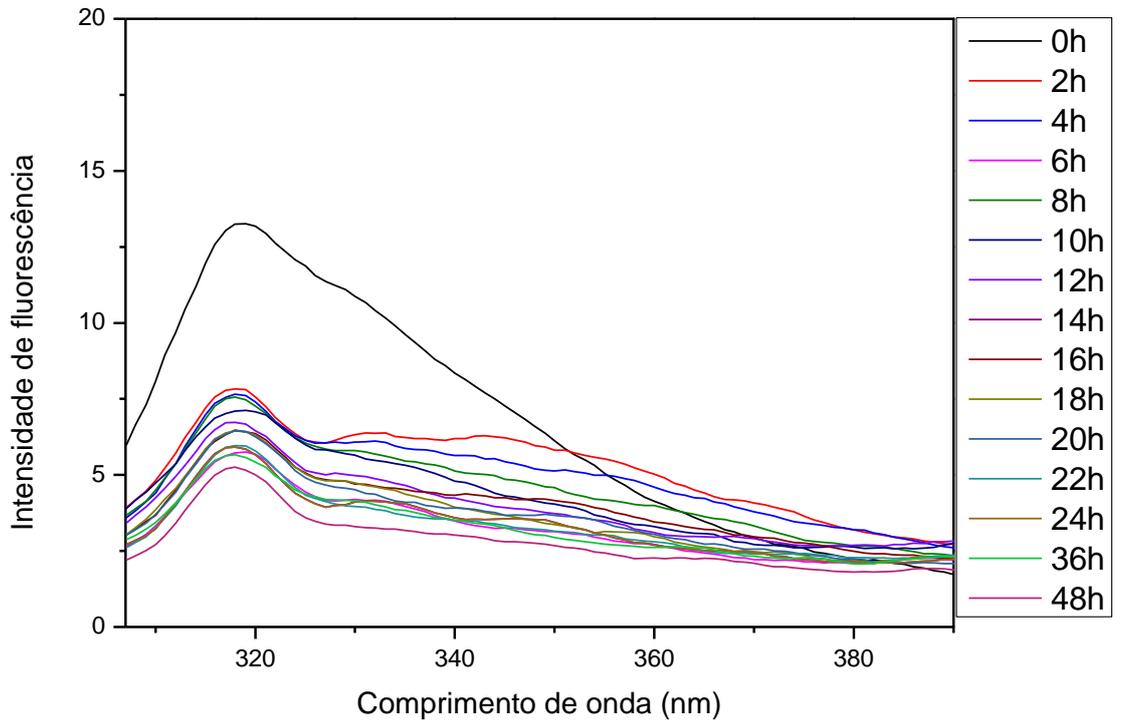
Espectro fluorescência biodiesel B25



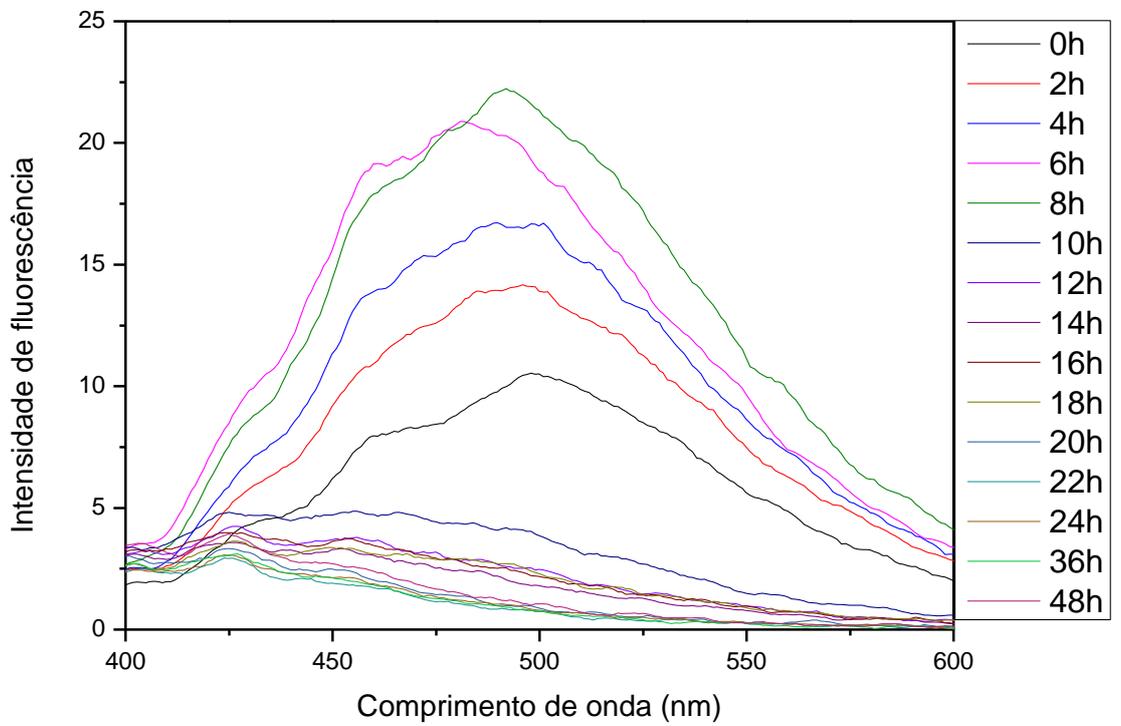
Espectro fluorescência biodiesel B25



Espectro fluorescência biodiesel B50

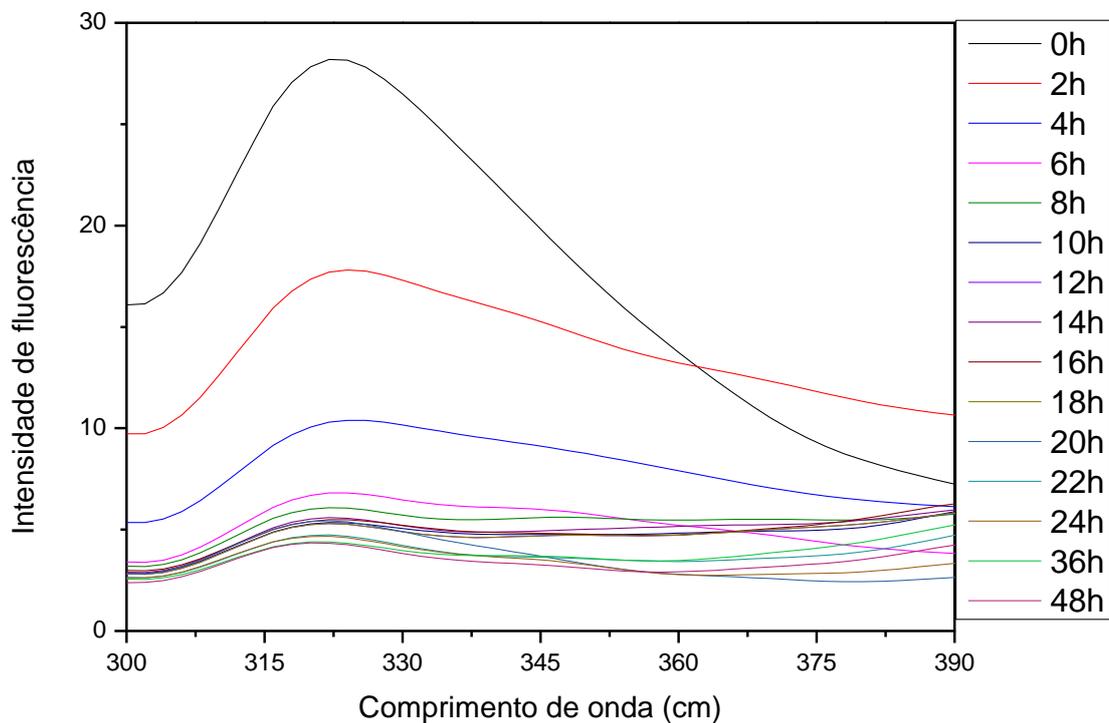


Espectro fluorescência biodiesel B50





Espectro de fluorescência biodiesel B100



Espectro de fluorescência biodiesel B100

